

***Lecanora muralis*: eine epilithische Krustenflechte als**

Biomonitor für luftgetragene Spurenmetalle

Systematische Untersuchung und regionale Anwendungsbeispiele

DISSERTATION

Susanne Lambrecht

Technische Universität Bergakademie Freiberg 2001

***Lecanora muralis*: eine epilithische Krustenflechte als
Biomonitor für luftgetragene Spurenmetalle**

Systematische Untersuchung und regionale Anwendungsbeispiele

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Geographin Susanne Lambrecht

geboren am 12.10.1970 in Heilbronn

Gutachter: Prof. Dr. Jörg Matschullat, Freiberg
PD Dr. Hendrik Emons, Jülich
Prof. Dr. Volkmar Wirth, Karlsruhe

Tag der Verleihung: 09.11.2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Aktives und passives Biomonitoring	1
1.2 Geschichte des Flechtenbiomonitoring	5
1.3 Vergleichsdaten aus Moosmonitoring -und Luftmessungen	6
1.4 Aufbau, Physiologie und Vorkommen von Flechten	8
1.5 Schadstoffe in Flechten	13
1.5.1 Schadstoffaufnahme	13
1.5.2 Schädigungen durch Luftverschmutzung	14
1.5.3 Toleranz gegenüber Schadstoffen und Mechanismen zur Detoxifizierung.....	15
1.5.4 Elementverteilungsmuster innerhalb einer Flechte	16
1.6 <i>Lecanora muralis</i> als Biomonitor	16
1.7 Aufgabenstellung	17
2 Probenkollektive und Fragestellungen	18
2.1 Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum	18
2.2 Proben aus Nordrhein-Westfalen	20
3 Methodik	28
3.1 Probennahme	28
3.2 Probenvorbereitung und Analytik	31
3.2.1 Homogenisieren der Proben	31
3.2.2 Aufschluss- und Messverfahren	31
3.2.3 Eingesetzte Geräte	34
3.2.4 Rückstandsbestimmung	39
4 Ergebnisse und Diskussion	40
4.1 Qualitätssicherung beim Flechtenmonitoring	40
4.1.1 Depositionsversuch.....	40
4.1.2 Elementgehalte im Gesteinsuntergrund	44
4.1.3 Rückstandsbestimmung	47
4.1.4 Probennahme mit Titanmesser und Geodreieck.....	51

4.1.5 Mahlversuch	52
4.1.6 Elementgehalte in gemahlene und ungemahlene Proben.....	56
4.1.7 Analytische Bestimmungsgrenzen	59
4.1.8 Referenzmaterial.....	62
4.2 Pilotstudie im Rhein-Neckar-Raum	65
4.2.1 Vergleich zwischen Einzelproben und Mischproben	65
4.2.2 Elementgehalte an 14 Standorten im Rhein-Neckar-Raum	66
4.2.3 Höhenprofile.....	70
4.2.4 Flechtenwachstum	72
4.3 Varianz der Elementgehalte an einem Standort.....	74
4.3.1 Vergleich verschiedener Probenkollektive (HS, ME und MM).....	74
4.3.2 Veränderung der „homogenen“ Bedingungen	77
4.4 Abschätzung der Luftqualität in NRW.....	79
4.4.1 Vergleich der ME- und der MM-Proben	79
4.4.2 Regionale Verteilung der Elementkonzentrationen.....	88
4.4.3 Depositionskoeffizienten	105
4.4.4 Bewertungsverfahren nach Kreimes (1996)	109
4.4.5 Vergleich der Elementgehalte in <i>L. muralis</i> in Großstädten und Kurorten	112
4.4.6 Ruhrgebiet, Transekte West-Ost und Südwest-Nordost.....	116
5 Zusammenfassung.....	122
6 Ausblick	126
7 Literatur	128
Anhang	
A Glossar.....	I
B Abbildungen.....	III
C Tabellen	XV

1 Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Beiträge zur Beurteilung der Luftqualität in Nordrhein-Westfalen (NRW) durch Elementanalysen an Flechten der Art *Lecanora muralis* zu leisten. Eine derartige Analyse der lufthygienischen Bedingungen, bei der man eine Veränderung der Abundanz oder der physiologischen Konstitution der untersuchten Organismen betrachtet, wird Biomonitoring genannt. Flechten – Symbiosen von Pilz und Alge – eignen sich besonders als Biomonitore, da sie sehr sensibel auf veränderte atmosphärische Bedingungen reagieren. Proben von *L. muralis* wurden in 69 Städten von NRW gesammelt und auf die Elemente Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, V und Zn analysiert.

1.1 Aktives und passives Biomonitoring

Bioindikation/Biomonitoring nutzt die Veränderung eines Organismus (bzw. eines Teils eines Organismus oder einer Organismengemeinschaft) in seiner Lebensweise hinsichtlich seiner Morphologie und/oder seiner Physiologie als Reaktion auf Umweltverschmutzung (MARKERT 1994; SLOOF 1995). Dabei soll die von Markert (1994) vorgeschlagene Unterscheidung zwischen Bioindikation (Informationen über die Qualität der Umwelt) und Biomonitoring (Informationen über die Quantität der Qualität der Umwelt) auch hier verwendet werden.

Wichtige Grundsätze des Biomonitoring betreffen folgende Punkte (nach SEAWARD 1994):

- Taxonomie: der Organismus muss leicht zu bestimmen sein
- Erscheinungsbild: Schädigungen müssen erkennbar sein
- Zeitskala: der Organismus sollte entweder auf kurz- oder langfristige Einflüsse reagieren
- Lokalität: neben den potentiellen Emissionsquellen müssen auch andere mögliche Einflussfaktoren berücksichtigt werden
- Standorte: es sollten ökologisch einheitliche Probennahmestandorte ausgewählt werden, um möglichst konstante Einflussfaktoren zu haben
- Analytik: eine einheitliche Vorgehensweise bei Probennahme, -aufarbeitung und -analyse ist wichtig, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten

Flechten sind für Biomonitoring-Studien aus folgenden Gründen gut geeignet:

- Flechten stellen Symbiosen zweier Organismen (Alge und Pilz) dar, die miteinander in enger wechselseitiger Beziehung stehen und in einem störanfälligen Gleichgewichtszustand leben. Daher sind Flechten besonders empfindlich gegenüber Luftschadstoffen (KIRSCHBAUM & WIRTH 1997).
- Flechten (v.a. Krustenflechten wie *L. muralis*) wachsen langsam und haben eine hohe Lebensdauer, so dass sie sich besonders als Langzeitmonitore eignen (SEAWARD 1980).
- Einige Flechtenarten (z.B. *L. muralis*) weisen ein sehr großes Verbreitungsgebiet auf und kommen an sehr verschiedenartigen Standorten vor. Somit ist es möglich, Schadstoffkonzentrationen z.B. von städtischen, ländlichen und industriell genutzten Regionen zu vergleichen (PUCKETT 1988).
- Die physiologische Aktivität von Flechten zeigt wesentlich geringere jahreszeitliche Variationen als diejenige von anderen Organismen wie z.B. Laubbäumen (PUCKETT 1988). Deswegen können Schadstoffe während des ganzen Jahres aufgenommen werden. Entscheidend für die jahreszeitlich integrierte Akkumulation sind hierbei vor allem die Wintermonate mit erhöhten Schadstoffgehalten (NIEMEYER 1995).
- Flechten besitzen die Fähigkeit, weit mehr Metalle aufzunehmen, als ihren physiologischen Bedürfnissen entspricht bzw. andere Metalle aufzunehmen und gegen physiologisch wirksame Metalle auszutauschen. Eine relativ große und raue Oberfläche begünstigt diese Eigenschaft. Das Fehlen einer Kutikula¹ ermöglicht eine rasche Nährstoff- aber auch Schadstoffaufnahme. Da Flechten keine Wurzeln besitzen, sind sie auf eine Nährstoff- (und eine damit verbundene Schadstoff-) aufnahme aus der Luft in Form von nasser und trockener Deposition angewiesen (PUCKETT 1988).
- *L. muralis* ist eine häufig vorkommende Flechtenart (WIRTH, 1995)
- Der geringe Chlorophyllgehalt bei Flechten und die daraus resultierende niedrige Netto-Photosynthese reduziert ihre Fähigkeit, sich nach Stress schnell zu erholen (NIEMEYER 1995)

¹ Bei den unterstrichenen Bezeichnungen in diesem Kapitel handelt es sich um botanische Fachbegriffe. Diese sind im Glossar (Anhang) erläutert.

Aktives Biomonitoring

Beim Biomonitoring unterscheidet man zwischen aktivem und passivem Monitoring. Beim aktiven Biomonitoring werden Organismen in einem Untersuchungsgebiet für einen definierten Zeitraum exponiert. Das aktive Biomonitoring spiegelt die aktuelle Luftzusammensetzung wider. Die Einwirkungsdauer wird über die Expositionszeit bestimmt (NIEMEYER 1995). Die Vorzüge dieser Methode gegenüber der Untersuchung natürlich vorkommender Flechten sind:

- Sie kann in Gebieten, in denen keine Flechten wachsen, angewendet werden (FREITAS et al. 2000; GARTY et al. 1998; GOMBERT & ASTA 1998; NIEMEYER 1995; STEINNES & KROG 1977; WERNER & NIEMEYER 1994).
- Die exponierten Flechten können in regelmäßigen Abständen untersucht werden (z.B. CO₂-Gaswechsellmessungen, optische Bonitierung) (NIEMEYER 1995).
- Es können Wiederholungen durchgeführt oder Dauerbeobachtungseinrichtungen geschaffen werden (KIRSCHBAUM & HANEWALD 1998).
- Bei Flechtenexpositionen in Stadtgebieten stehen oftmals Klima- und Depositionsmessdaten zur Verfügung. Es kann überprüft werden, ob Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der Flechtenexponate und den Luftmessdaten bestehen (NIEMEYER 1995).
- Es stehen mehrere Vergleichsobjekte unter gleichen Einflussfaktoren zur Verfügung (NIEMEYER 1995).
- Es handelt sich dabei um eine „einheitliche“ Kartierung, da dieselbe Flechtenart unter gleichen Ausgangsbedingungen in einem Gebiet verteilt wird.

Neben den oben aufgeführten Vorteilen birgt diese Methode auch einige Nachteile:

- Flechten müssen mühevoll vom Ausgangssubstrat abpräpariert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Flechten anschließend auf einem Substrat befestigt werden müssen, das einen ähnlichen pH-Wert aufweist, da die Flechten ansonsten auf den veränderten Untergrund reagieren und nicht bzw. nicht nur auf die Schadstoffe (NIEMEYER 1995).
- Bei der Wahl der Orientierung der Flechtenexponate muss die Windrichtung berücksichtigt werden (WERNER & NIEMEYER 1994).
- Flechtenexpositionen reflektieren zwar die lufthygienische Situation an ihrem Standort, müssen jedoch durch technisch-physikalische Immissionsmessungen ergänzt werden (WERNER & NIEMEYER 1994).
- Es ist schwierig, geeignete Flechten auszuwählen, die nicht zu empfindlich auf die Belastung reagieren, aber auch nicht zu toxisch sind (WERNER & NIEMEYER 1994).

Aus bisherigen Experimenten zur Flechtenexposition ergibt sich:

- Eine dreimonatige Expositionszeit ist ausreichend für die Identifikation lokaler Emissionsquellen für die Elemente Ca, Cr, As, Se, Sb, La (FREITAS et al. 2000). Bei einer längeren Expositionszeit sind die Ergebnisse stark durch die Windfracht beeinflusst.
- Die Flechte *Parmelia sulcata* muss mindestens ein Jahr exponiert werden, um bei geringen Konzentrationsunterschieden signifikant erhöhte Werte gegenüber der Ausgangskonzentration aufzuweisen (SLOOF 1995).
- Bei Untersuchungen in Norwegen wurde festgestellt, dass Flechtenexponate und natürlich vorkommende Flechten derselben Art unterschiedliche Elementkonzentrationen (Hg) aufweisen (STEINNES & KROG 1977). Exponierte Flechten wiesen deutlich höhere Hg-Gehalte auf als die natürlich vorkommenden. Dieses Ergebnis wirft einige Fragen auf:

Können „gesunde“, unbelastete Flechten höhere Elementgehalte aufnehmen als Flechten, die in einem belasteten Umfeld wachsen?

Haben die natürlich vorkommenden Flechten einen Schutzmechanismus entwickelt und deshalb weniger Hg aufgenommen?

Waren die Flechtenexponate in einer „ungünstigeren“ Position angebracht, die zu einer erhöhten Deposition von Hg-Staub auf dem Exponat führte? (Es wurden keine Depositionsmessungen in demselben Zeitraum durchgeführt, so dass nicht überprüft werden konnte, welche der Hg-Gehalte wohl eher die Luftbelastung widerspiegeln.)

Die Exposition von Flechten wurde daher für die vorliegende Arbeit als Untersuchungsmethode ausgeschlossen. Darüber hinaus ist das Untersuchungsgebiet zu groß, als dass die Flechtenexponate über einen längeren Zeitraum regelmäßig hätten beobachtet werden können.

Passives Biomonitoring

Beim passiven Biomonitoring werden die zu untersuchenden Organismen in ihrer natürlichen Umwelt gesammelt und anschließend analysiert.

Flechten eignen sich für ein Monitoring von Schwefeldioxid (SO₂), Schwermetallen, Fluoriden, Stickoxiden und Organohalogenverbindungen (HAWKSWORTH & ROSE 1970;

RAHLENBECK 1991; SLOOF 1993; VILLENEUVE et al. 1988). Arbeiten zum Thema Flechtenmonitoring hinsichtlich verschiedener Schadstoffe wurden bereits Mitte der 60er Jahre,

verstärkt jedoch in den 70er Jahren publiziert. Bis heute stellt dies ein zentrales Thema in der Literatur dar (z.B.: ECKL et al. 1984; EVANS & HUTCHINSON 1996; GARTY et al. 1977; GARTY

& AMMANN 1987; LAAKSOVIRTA & OLKKONEN 1977; LANGE & ZIEGLER 1963; MATSCHULLAT et al. 1999; NASH III & SOMMERFELD 1981; NIEBOER et al. 1972; ROSSBACH et al. 1999; SEAWARD et al. 1981). Die wesentliche Aussage dieser Publikationen ist, dass in der Nähe von Emissionsquellen keine oder nur sehr wenige Flechten und Flechtenarten auftreten. Falls Flechten vorkommen, so nehmen die Elementkonzentrationen in Flechten mit zunehmender Entfernung von den Emittenten ab. Eine andere wichtige Aussage der oben genannten Arbeiten ist, dass die Elementkonzentrationen der Flechten in urbanen und stark industrialisierten Gebieten höher sind als in ländlichen Gebieten.

Zu den bisherigen Untersuchungen wurden überwiegend epiphytische Flechten herangezogen (FREITAS et al. 1999; FRENZEL et al. 1990; GLENN et al. 1995; JERAN et al. 1996; LAAKSOVIRTA & OLKKONEN 1979; LOPPI et al. 1994; MONACI et al. 1997; REIS et al. 1996; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998; SLOOF & WOLTERBEEK 1991a). Diese Flechten werden jedoch durch die Kronentraufe (von Baumkronen abfließender Niederschlag) beeinflusst. Ein weiterer Nachteil des Biomonitoring mit dieser Organismengruppe ist, dass es in vielen Städten keine oder nur wenige Bäume gibt und daher dort keine Daten erhoben werden können. In der vorliegenden Arbeit wird daher die epilithische Flechtenart *L. muralis* untersucht. Bei der Probennahme wurden Standorte, die unter Einfluss von Kronentraufe, Blattabfluss oder Spritzwasser standen, gemieden.

1.2 Geschichte des Flechtenbiomonitoring

Bereits 1859 wurde von GRINDON (1859) ein Rückgang der Flechtenpopulation in der Umgebung von Städten beobachtet. Luftverschmutzung wurde schon damals als Ursache erkannt (RICHARDSON 1992). Da Flechten keine Wurzeln aufweisen, können sie die benötigten Nähr- und gezwungenermaßen auch Schadstoffe nur aus der Luft aufnehmen. Aus diesem Grund reagieren Flechten so sensibel auf verunreinigte Luft. 1866 entdeckte NYLANDER (1866) die Eignung von Flechten als Indikator für Luftverunreinigungen. In seinen Studien im „Jardin du Luxembourg“ konnte er zuerst den Rückgang und danach das Verschwinden von epiphytischen Flechten nachweisen (RICHARDSON 1992). Mitte des 20. Jahrhunderts wurde Schwefeldioxid (SO₂) als Ursache für den Rückgang von Flechten erkannt (SKYE 1958). Wenige Jahre später folgte die Entwicklung zweier Skalen zur Abschätzung der SO₂-Belastung der Luft (HAWKSWORTH & ROSE 1970). Die eine wurde für eutrophierte Standorte, die andere für nicht eutrophierte Standorte entwickelt. Dabei wurden die vorhandenen Flechten kartiert und

mit SO₂-Konzentrationen der Luft korreliert. Diese qualitativen Skalen sind in 10 bzw. 11 Zonen mit unterschiedlichen SO₂-Gehalten untergliedert. Das Vorkommen von bestimmten Flechtenarten gibt darüber Auskunft, wie gut oder schlecht die Luftqualität ist. Diese Art der Luftgütebestimmung setzt eine gute Artenkenntnis voraus.

Mitte der 70er Jahre wurden die Auswirkungen von SO₂-Begasungen an Flechten untersucht (TÜRK et al. 1974; TÜRK & WIRTH 1975; WIRTH & TÜRK 1974, 1975). Die Widerstandsfähigkeit von Flechten gegenüber SO₂ hängt im Wesentlichen davon ab,

- wieviel SO₂ aufgenommen wird,
- wie der aktuelle Wassergehalt der Flechte ist und
- wie hoch der pH-Wert und wie gut die Pufferkapazität der Flechte ist.

Neben diesen Einflussfaktoren spielt die plasmatische Widerstandsfähigkeit der jeweiligen Flechtenart eine entscheidende Rolle. Allgemein kann festgehalten werden, dass Flechten von feuchten und schattigen Standorten weniger resistent gegen SO₂-Schädigungen sind als Flechten von trockenen Standorten.

Die Verringerung der SO₂-Emissionen von Industrieanlagen führt in deren Nähe zu einem weniger sauren Umfeld. So konnte im letzten Jahrzehnt eine (Wieder-) Besiedlung industrienaher Standorte durch Flechten festgestellt werden (BATES et al. 1991; GILBERT 1992; KIRSCHBAUM et al. 1996; LOPPI et al. 1998; PAUMEN 1998; RABE & WIEGEL 1985; RICHARDSON & NIEBOER 1981).

1.3 Vergleichsdaten aus Moosmonitoring- und Luftmessungen

Da für das Untersuchungsgebiet (NRW) bisher keine Elementkonzentrationen in Flechten gemessen worden sind, müssen die vorliegenden Ergebnisse mit anderen Daten verglichen werden. Dafür stehen zum einen Luftmessdaten des Landesumweltamtes von NRW und zum anderen Ergebnisse der Moosmonitoringprogramme der Jahre 1990/91 und 1995 zur Verfügung (SIEWERS & HERPIN 1998). Die Luftmessdaten werden den Anforderungen des Bundesimmissionsschutzgesetzes entsprechend erhoben (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1998). Beim Moosmonitoring werden die grünen bis grünbraunen Blättchen beprobt, die den Zuwachs der letzten zwei bis drei Jahre widerspiegeln (SIEWERS & HERPIN 1998). Die Ergebnisse der Moosanalysen können als Vergleichswerte für Elementkonzentrationen in Flechten dienen. Moose weisen ebenso wie Flechten keine Wurzeln auf. Die Nähr-

stoff- (und auch Schadstoff-) aufnahme erfolgt über die Luft (HERPIN et al. 1996; MARKERT et al. 1996a). Zahlreiche Moosanalysen haben gezeigt, dass es möglich ist, lokale Emissionsquellen ausfindig zu machen (BARGAGLI 1995; HERPIN et al. 1996, 1997; KUIK & WOLTERBEEK 1995; MARKERT et al. 1996a, 1996b; MATTHIES 1998; SIEWERS & HERPIN 1998).

Für das Moosmonitoring können jedoch folgende entscheidenden Nachteile aufgeführt werden:

- Bei großflächigen Monitoringstudien ist es schwierig, immer dieselbe Moosart zu beproben (SIEWERS & HERPIN 1998). So wurden für das Moosmonitoringprogramm eine Hauptart sowie drei Ersatzarten ausgewählt. In NRW wurden alle 4 Arten gesammelt. Die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Elementgehalte in den verschiedenen Moosarten ist jedoch nicht immer gewährleistet.
- Da Moose am Boden wachsen, werden sie durch Spritzwasser und Bodenpartikel beeinflusst (STEINNES 1993). In einer neueren Studie konnte nachgewiesen werden, dass die Moosart *Racomitrium lanuginosum* stärker durch Bodenpartikel beeinflusst wird als die Flechtenart *Cetraria nivalis* (RIGET et al. 2000). Dies ist auf zwei Tatsachen zurückzuführen: Erstens verfangen sich in der verzweigten Oberflächenstruktur von Moosen vermutlich mehr Bodenpartikel als auf einer Flechte mit flachem Thallus ohne Erhebungen und Vertiefungen. Zweitens wachsen Moose an windabgewandten Orten mit hohen Depositionsraten; Flechten hingegen an windexponierten Stellen.
- Im Rahmen der Moosmonitoringstudie wurden 84 Standorte in NRW beprobt (SIEWERS & HERPIN 1998). Alle Standorte liegen ausserhalb von Städten. Es ist vermutlich mit Minderbefunden in den Moosproben zu rechnen, da die Probennahmestandorte oft mehrere Kilometer von Emissionsquellen entfernt sind. Weiterhin ist anzuführen, dass nur ein Standort in der Nähe einer Stadt beprobt wurde; eine mögliche Verdriftung der Partikeldeposition mit dem Wind wurde nicht beachtet. Möglicherweise wurden die Moosproben zum Teil in Wäldern gesammelt, so dass die Elementkonzentrationen in Moosen durch die Filterwirkung der Bäume vermindert wurden; dies geht aus der Literatur (SIEWERS & HERPIN 1998) nicht eindeutig hervor.

Beim Flechtenmonitoring in NRW wurden folgende Kriterien eingehalten:

- Es wurde nur eine einzige Flechtenart (*L. muralis*) beprobt, um die Elementkonzentrationen verschiedener Standorte miteinander vergleichen zu können.
- Die Probennahme erfolgte bevorzugt an Vertikalflächen, in ausreichender Höhe von der Geländeoberkante (GOK), um Spritzwassereinflüsse zu vermeiden, sowie in ausreichender Entfernung zu Bäumen, um Kronentraufe und Blattabfluss zu vermeiden.
- Die epilithische Flechte wurde in 66 Städten an insgesamt 195 Standorten gesammelt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Standorte gleichmäßig über die Städte verteilt waren, um mögliche Verdriftungen der Partikeldeposition zu berücksichtigen.

1.4 Aufbau, Physiologie und Vorkommen von Flechten

Dieses Kapitel wurde im wesentlichen aus HALE (1983) und WIRTH (Bd1, 1995) exzerpiert. Andere Literaturquellen sind entsprechend gekennzeichnet.

Aufbau. Eine Flechte ist eine Symbiose aus einem Pilz und mindestens einer Algenart. Dabei liefert der Photobiont Kohlenhydrate an den Pilz. Die Alge wird von den Hyphen des Mycobionten umgeben und dadurch vor leichtem Zugriff von algenfressenden Tieren, vor starker Sonneneinstrahlung sowie vor rascher Austrocknung geschützt.

Ein vertikaler Schnitt durch einen Flechtenkörper zeigt dessen Aufbau (Abb. 1.1). Die obere Rinde besteht aus einem dichten Geflecht von Pilzhypen. In dieser 10 bis 40 µm dicken Schicht sind flechtenspezifische Substanzen (z.B. Pigmente, Flechtensäuren) enthalten.

Darunter schließt sich die Algenschicht an, die eine ähnliche Dicke (10 bis 30 µm) aufweist. Das bis zu 500 µm dicke Mark besteht aus locker ineinander verwobenen Hyphen. Diese Schicht dient als Wasserspeicher. Die untere Rinde schließt den Thallus ab.

Dieser prinzipielle Aufbau gilt in modifizierter Form für die drei verschiedenen Wuchsformen der Krusten-, Blatt- und Strauchflechten (Abb. 1.2).

Krustenflechten (z.B. *L. muralis*) zeichnen sich durch ein krustenähnliches oder schorfiges Lager aus, das mit dem Substrat verwachsen ist. Flechten dieser Wuchsformengruppe lassen sich nur schwer vom Substrat ablösen. Sie besitzen keine untere Rinde. Der Lagerrand kann deutlich begrenzt oder fließend sein. Krustenflechten wachsen 0,5 bis 2,5 mm pro Jahr. Ihre Lebensdauer kann mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte betragen.

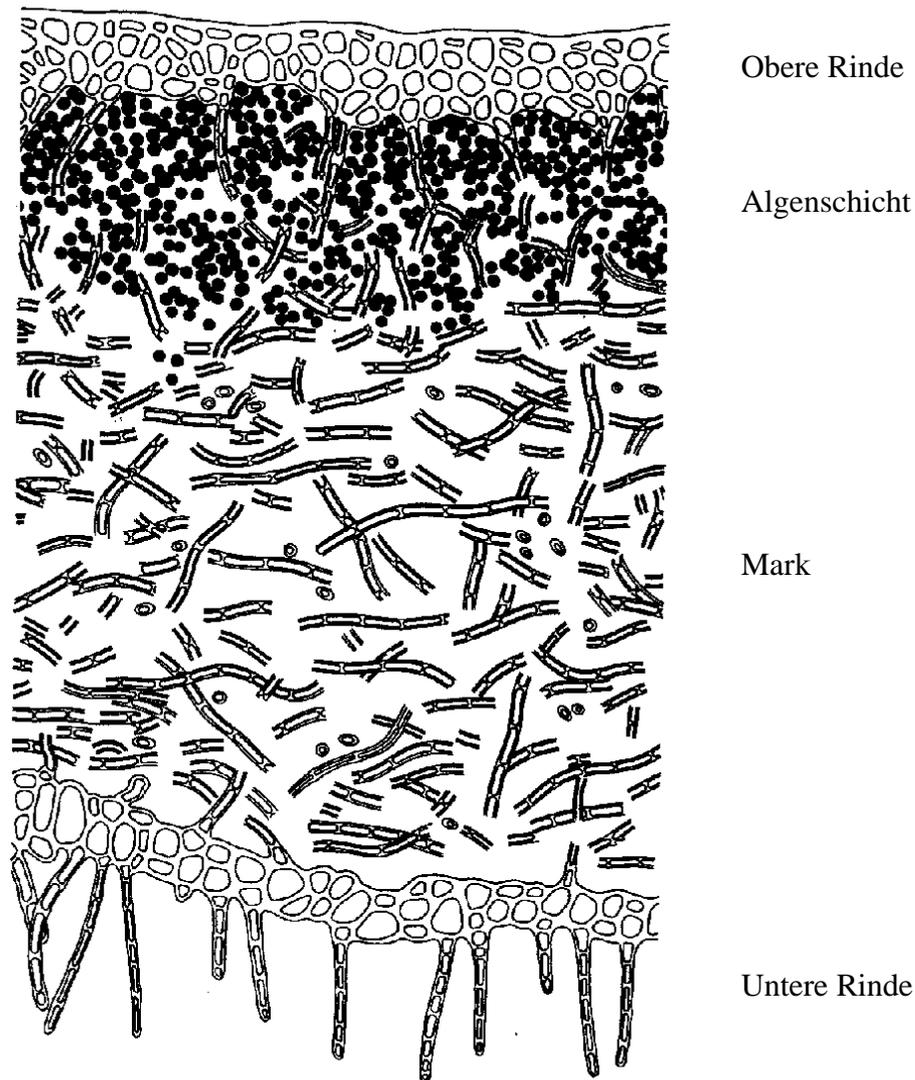


Abb. 1.1. Querschnitt durch eine Blattflechte (KIRSCHBAUM & WIRTH 1997)

Blattflechten (z.B. *Hypogymnia physodes*) weisen eine kreisförmige Gestalt auf. Ihr Thallus ist in astartige Loben untergliedert und flächig entwickelt. Mit Hilfe von Rhizinen sind Flechten dieser Wuchsformengruppe an einem Punkt – meist in der Mitte des Thallus – fest mit dem Substrat verbunden. Das durchschnittliche Wachstum beträgt zwischen 1 und 6 mm/a, kann aber auch bis zu 30 mm/a betragen. Die Lebensdauer ist oft auf nur wenige Jahre begrenzt, da die Haftung an Vertikalflächen im Winter durch die schwere, wassergesättigte Flechte gelockert wird und die Flechte abfallen kann.

Strauchflechten (z.B. *Ramalina fraxinea*) weisen einen strauchigen oder haarig-zergliederten Habitus auf. Sie werden wenige Millimeter bis Zentimeter groß. Die Wachstumsrate entspricht der von Blattflechten. Flechten der Gattung *Usnea*, sogenannte Bartflechten, weisen eine höhere Wachstumsrate auf und können bis zu 5 m lang werden.

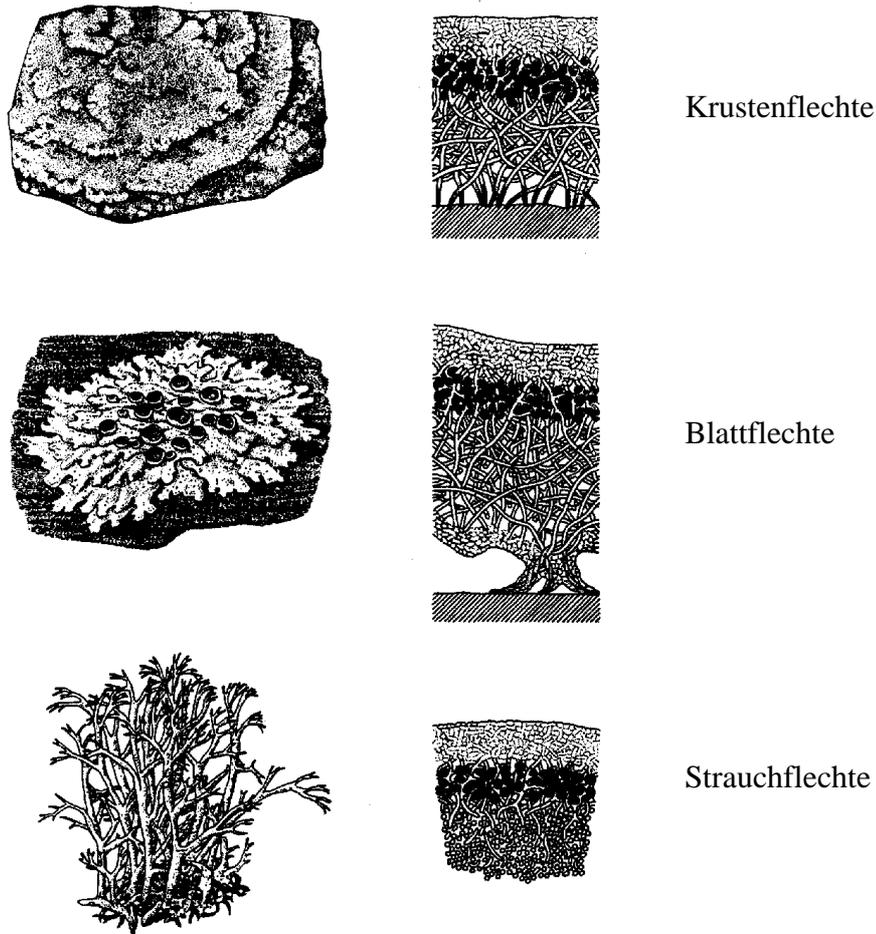


Abb. 1.2. Wuchsformengruppen und entsprechende Querschnitte (HALE 1983)

Physiologie. Flechten vermehren sich in der Regel vegetativ mit Hilfe von Diasporen. Diese werden von der Flechte gebildet und enthalten Zellen beider Partner. Die Diasporen werden mit Hilfe des Windes verbreitet. Eine vereinfachte Form der vegetativen Fortpflanzung tritt ein, wenn ein Teil des Lagers von einer Flechte abbricht und an anderer Stelle wieder anwächst.

Bei der sexuellen Vermehrung werden Sporen nur vom Pilz gebildet. Diese Sporen müssen auf einen Algenpartner treffen, mit dem der Pilz eine Symbiose bilden kann. Nur die Symbiose sichert das Überleben der Pilzzellen.

Der Wasserhaushalt von Flechten wird im Gegensatz zu demjenigen von höheren Pflanzen nicht aktiv gesteuert. Flechten besitzen weder Wurzeln zur Wasseraufnahme, noch verfügen sie über eine schützende Kutikula, welche die Wasserabgabe verlangsamen könnte. Sie schützen sich vor Hitze und starker Sonneneinstrahlung aufgrund der folgenden Eigenschaften:

- Anzahl der Pigmente
- Dicke der Pigmentschicht
- Chlorophyllgehalt
- Lagerdicke

Die Wasseraufnahme erfolgt aufgrund der morphologischen Eigenschaften einer Flechte über die gesamte Thallusoberfläche. Wasser kann in Form von Regen, Oberflächenwasser, Tau, Nebel und Luftfeuchtigkeit aufgenommen werden. Die Wasseraufnahmekapazität kann bei Blatt- und Strauchflechten bis über 300% ihres Trockengewichtes betragen. Für die Flechtenart *Umbilicaria crustulosa* wurde eine maximale Wasserspeicherkapazität von 365% ihres Trockengewichtes festgestellt (VALLADARES et al. 1993). Bei Zimmertemperatur und ausreichenden Wasservorräten wird dieser Zustand binnen 1 bis 2 min (max. nach 30 min) erreicht. Krustenflechten weisen mit ca. 100% ihres Trockengewichtes eine geringere Wasserspeicherfähigkeit auf. Sie benötigen in der Regel 15 bis 30 min bis zur Wassersättigung. In unmittelbarem Zusammenhang mit der Wassersättigung steht die Photosynthese. Der Gasaustausch erfolgt über Cyphellen bzw. Pseudocyphellen und beträgt zwischen 0,004 und 0,064 mg CO₂ / (cm² * h) (JACOB et al. 1994). Bei einer „optimalen“ Wassersättigung (sehr unterschiedlich bei verschiedenen Flechtenarten) wird die maximale Photosyntheserate erreicht. Für die Flechtenarten *Xanthoria calcicola* und *L. muralis* konnte nachgewiesen werden, dass bei einer unvollständigen Wassersättigung (ca. 80%) die maximale Photosyntheserate erreicht wird (LANGE & GREEN 1996). Flechten sind das gesamte Jahr über physiologisch aktiv, wenn ausreichend Wasser zur Verfügung steht. Einzelne Flechten sind sogar in der Lage, noch bei -24 °C eine positive Photosynthesebilanz zu erreichen (JACOB et al. 1994).

Vorkommen. Flechten können zusätzlich zur Einteilung in Wuchsformengruppen auch noch nach ihrem Lebensraum, z.B. Baumrinde, Holz, Gestein, Boden, Humus, Uferbereiche, auf Tieren usw., in verschiedene Gruppen untergliedert werden. Im Folgenden wird auf epilithische und epiphytische Flechten näher eingegangen, da diese Gesellschaften am häufigsten in Mitteleuropa auftreten.

Mit Hilfe von Rhizinen sind Flechten am Substrat befestigt. Diese können in ihrer Funktion nicht mit Pflanzenwurzeln verglichen werden. Rhizinen dienen nicht zur Aufnahme oder zur Weiterleitung von Wasser, Nähr- oder Schadstoffen, sondern ausschließlich zur Befestigung. Somit besteht kein Austausch zwischen Flechten und dem jeweiligen Substrat (PUCKETT 1988). Daraus folgt, dass aufgenommene Schadstoffe aus der Luft stammen. Jedoch besteht

ein indirekter Einfluß des Lebensraums auf die Flechte z.B. über Stammabfluss oder Spritzwasser. Lediglich epilithische Flechten, die in ausreichender Höhe senkrecht am Substrat wachsen und nicht durch Kronentraufe überhängender Pflanzen beeinflusst werden, spiegeln nur die atmosphärische Deposition wider.

Viele Flechten weisen eine weite ökologische Amplitude auf; dennoch bevorzugen bestimmte Flechtenarten gewisse Standorte. Bei epiphytischen Flechten bestimmen der pH-Wert und die Oberflächenstruktur der Rinde sowie chemisch-physikalische Eigenschaften darüber, welche Flechten an bestimmten Bäumen wachsen.

Gesteinsoberflächen unterliegen geringeren Veränderungen als Baumrinden. Aus diesem Grund haben epilithische Flechten im Gegensatz zu epiphytischen Flechten die Möglichkeit, das Fortpflanzungsstadium zu erreichen bzw. mehrere Jahrzehnte (u.U. auch Jahrhunderte) am selben Ort zu wachsen. Auch epilithische Flechten bevorzugen bestimmte Substrate (Tab. 1.1).

Tab. 1.1. Beispiele für substratspezifische epilithische Flechten

Charakteristika	Beispiele für Flechten
Basisches Gestein	<i>Collema</i> , <i>Physcia</i> , <i>Teloschista</i>
kalkhaltiges, staubimprägniertes oder gedüngtes Gestein	<i>Lecanora muralis</i>
Saures Gestein	<i>Parmelia</i> , <i>Umbilicaria</i>

Weitere Eigenschaften, die über das Vorkommen von Flechten an bestimmten Standorten bestimmen, sind: Lichtverhältnisse, Feuchtebedingungen, Temperatur sowie Wasserrückhaltevermögen des Substrats.

Flechten sind Pionierorganismen bei der Sukzession von Pflanzenstandorten. Aufgrund ihrer hohen Anpassungsfähigkeit (hinsichtlich Nährstoffen, Trockenheit oder Kälte) können Flechten an vielen verschiedenen Extremstandorten, wie z.B. Arktis, Antarktis, Wüsten, Tropen, vorkommen. Derartige Habitats, die einerseits wenig Konkurrenz durch höhere Pflanzen aufweisen und andererseits nur wenig oder keine Veränderung erfahren, können von Flechten über mehrere Jahrhunderte hinweg besiedelt werden (SCHÖLLER 1997).

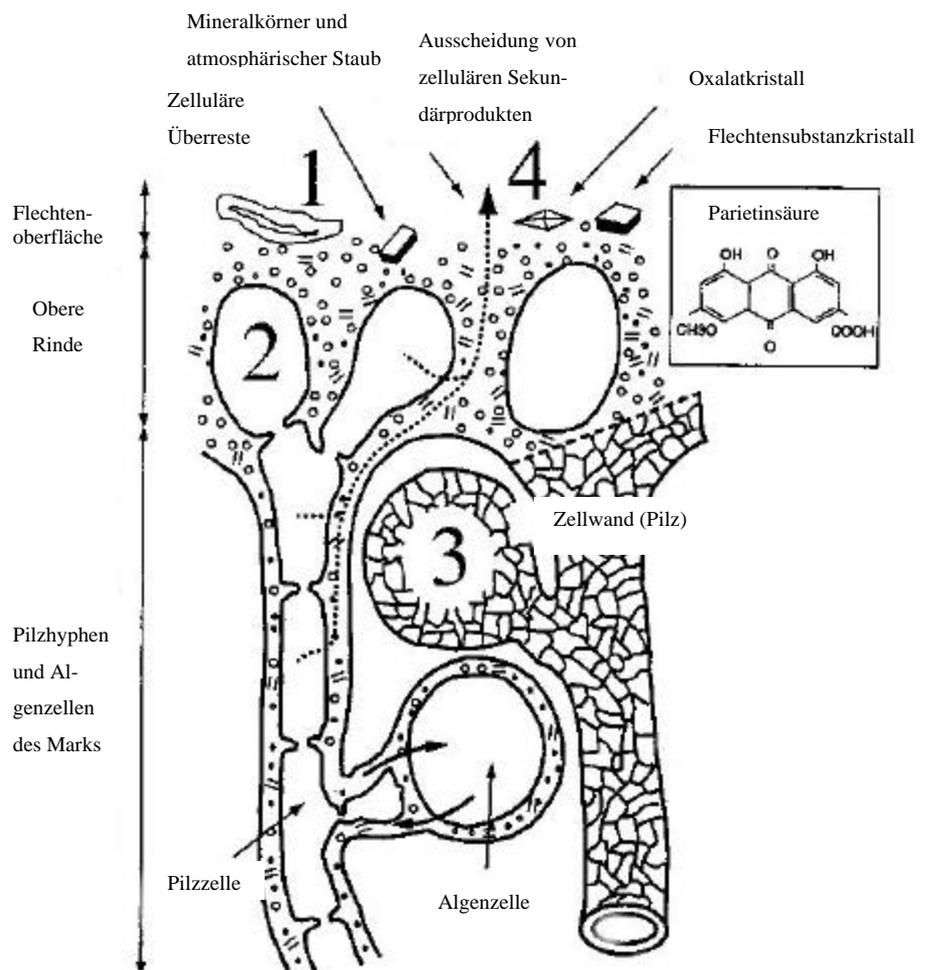
1. 5 Schadstoffe in Flechten

1.5.1 Schadstoffaufnahme

Schadstoffe können durch Ionenaustausch und Einschluss von Partikeln in den Flechtenkörper aufgenommen werden (Abb. 1.3; RICHARDSON 1995). Dabei wird zwischen extra-, intra- sowie interzellulären Bindungsstellen unterschieden.

Der Kationenaustausch kann an allen genannten Bindungsplätzen erfolgen, er tritt jedoch bevorzugt an Zellwänden und an Zellmembranen auf. Bei diesem Austausch sind die Bindungsplätze innerhalb weniger Minuten belegt. Dabei handelt es sich um einen passiven, physikochemischen Prozess, der auch an bereits abgestorbenen Flechten ablaufen kann und dort zu einer höheren Akkumulation führt als bei lebenden Flechten. Kationen werden hauptsächlich an das Cytoplasma des Phyco- oder des Mycobionten gebunden, insbesondere an Carboxyl- und Hydroxycarboxylsäurebindungsstellen innerhalb der Zellwand (NASH III 1989; NIEBOER et al. 1976a, 1976b; RICHARDSON et al. 1985; SARRET et al. 1998; SLOOF 1995).

Abb. 1.3. Mögliche Bindungsstellen und Aufnahmemechanismen in den Flechtenthallus. (1) Einschluss eines Metallpartikels an der Flechtenoberfläche und an interzellularen Bindungsstellen im Pilzfilament. (2) Intrazelluläre Komplexierung an Metallothioneine. (3) Extrazelluläre Komplexierung an funktionelle Gruppen der Pilzmakromoleküle der Zellwand. (4) Extrazelluläre Komplexierung an organische Säuren, wie z.B. Oxalat, oder an Flechtensubstanzen, wie z.B. Parietinsäure in *Xanthoria parietina* (SARRET et al. 1998).



Bei der Aufnahme von Pb^{2+} in Flechten bevorzugt dieses Metallion Verbindungen mit Schwefel oder Stickstoff enthaltenden Anionen. Pb^{2+} kann auch an Sauerstoff enthaltende Liganden (z.B. Carboxylgruppen) gebunden werden (RICHARDSON et al. 1985). In *Xanthoria parietina* wurde Pb als Silikat ($PbSiO_3$) nachgewiesen (SARRET et al. 1998). Die Aufnahmekapazitäten für Kationen an den Carboxyl- und Hydroxycarboxylsäurebindungsstellen werden für die Gattungen *Umbilicaria* mit 6 bis 25 $\mu\text{mol/g}$, für *Peltigera* mit 59 bis 77 $\mu\text{mol/g}$ sowie für *Cladonia* mit 36 bis 58 $\mu\text{mol/g}$ angegeben (NASH III 1989).

Im Gegensatz zum Kationenaustausch verläuft der Anionenaustausch langsam und erfolgt nur an lebenden Flechten. Der Anionenaustausch stellt einen aktiven energieabhängigen Prozess dar. Er wird hauptsächlich ausgelöst durch trockene Deposition. Die Aufnahmekapazität für Anionen ist geringer als für Kationen. Unter den Anionen, die meist im Zellinneren gebunden werden, konkurrieren z.B. Sulfit und Phosphat mit Arsenat um die Aufnahme (NASH III 1989; RICHARDSON et al. 1985; RICHARDSON 1995). Bei der intrazellulären Aufnahme erfolgt der Transport in das Zellinnere mit Hilfe von Botenstoffen. Im Zellinneren erfolgt häufig eine Komplexbildung mit Schwefel enthaltenden Peptiden, sogenannten Metallothionine. Dabei handelt es sich um einen langsamen Prozess. Einerseits ist dieser Prozess bedeutsam für physiologisch wichtige Ionen wie z.B. Magnesium und Zink, andererseits ermöglicht er den Transport toxischer Ionen wie z.B. Cadmium und Thallium ins Zellinnere (NASH III 1989; NIEBOER et al. 1976a; RICHARDSON et al. 1985; SARRET et al. 1998).

Für den sogenannten „passiven Transport“ durch Zellmembranen, bei denen Ionen ohne Carrier durch den Ionenkanal transportiert werden, liegen bezüglich der Schadstoffaufnahme in Flechten keine Untersuchungen vor.

Als weiterer Aufnahmemechanismus kann der Einschluss von Partikeln angesehen werden. Flechten weisen vor allem in der Medulla interzelluläre Hohlräume auf, in denen Partikel abgelagert werden können. Cobalt, Scandium, Uran und Zink werden auf diese Weise in Flechten angereichert (NASH III 1989; RICHARDSON et al. 1985; SLOOF 1995).

1.5.2 Schädigungen durch Luftverschmutzung

Der Rückgang von Flechten in urbanen und industrialisierten Gebieten ist auf Immissionsbelastung, insbesondere durch Schwefeldioxid, zurückzuführen (HAWKSWORTH & ROSE 1970; TÜRK & WIRTH 1975; WIRTH & TÜRK 1974, 1975). Durch zu hohe Schwefeldioxidgehalte in der Luft ($> 0,5 \text{ mg SO}_2 / \text{m}^3 \text{ Luft}$) wird die Photosynthesefähigkeit der Flechten irreversibel geschädigt. Daraus leitet sich der Rückgang des CO_2 -Gaswechsels und des Chlorophyllge-

haltes ab (NASH III 1975; TÜRK et al. 1974). Ein weitaus bedeutenderer Effekt ist die Abnahme der Fähigkeit zur N-Reduzierung sowie eine verstärkte Elektrolytauswaschung (NASH III 1988).

In den Flechtenkörper aufgenommene Metalle können an zentralen Bindungsstellen in Proteine und Enzyme eingebunden werden. Die dabei auftretende Metalltoxizität äußert sich durch die Blockierung essentieller funktioneller Gruppen der Proteine und Enzyme. Eine weitere Schädigung stellt die Verdrängung der essentiellen Metalle aus Proteinen und Enzymen dar, die eine Veränderung der Struktur der Proteine und Enzyme zur Folge hat (NASH III 1989). Erhöhte Konzentrationen von Ag, Cd, Cu oder Hg in *Peltigera horizontalis* führen zu einem Verlust von intrazellulärem Kalium, was einen Rückgang der Photosyntheserate zur Folge hat. Austausch oder Verlust von Kalium und Magnesium kann ein Anzeichen für die intrazelluläre Aufnahme von Nitrit sein (DAVID & COPPINS 1997). Bei einer intrazellulären Aufnahme von Cu und Zn, die den physiologischen Bedarf der Flechte übersteigt, schädigen diese Metalle die Arten *Cladonia uncialis* und *Lasallia papulosa* (NIEBOER et al. 1976a, 1977).

Die Aufnahme von Hg, Ag oder schwefeliger Säure in Flechten hat Pigmentveränderungen und Ausbleichen zur Folge. Pb, Co und Ni, die extrazellulär gebunden werden, rufen diese Schädigungen nicht hervor (NIEBOER et al. 1977).

1.5.3 Toleranz gegenüber Schadstoffen und Mechanismen zur Detoxifizierung

Die Toleranz von Flechten gegenüber Schwermetallen ist abhängig von extrazellulären Bindungsstellen. Sobald diese belegt sind, führt jede weitere Metallionenaufnahme zur Anlagerung an empfindliche Membranen und intrazelluläre Bindungsstellen. Dies hat die Hemmung des Metabolismus zur Folge (NIEBOER et al. 1977).

Flechten verfügen über Mechanismen zur Immobilisierung und zur Detoxifizierung von Ionen. Eine weitere Möglichkeit, sich vor Schadstoffen zu schützen, bietet der Transport der schädlichen Ionen außerhalb des Plasmalemmas oder der Zellwand. So lagern z.B. die Arten *Acarospora rugulosa* und *Lecidea theiodes* einen Großteil des aufgenommenen Cu als Cu-oxalat außerhalb der Medulla ab. Dies trifft analog für Zn bei *Diploschistis muscorum* zu. *Acarospora smaragdula* und *Lecidea lactea* bilden Cu-Norstictin-Säure-Komplexe in der Rinde. Dabei handelt es sich um ein sekundäres Flechtenprodukt, das auf den Flechtenhyphen kristallisiert (NASH III 1989; SARRET et al. 1998).

1.5.4 Elementverteilungsmuster innerhalb einer Flechte

Die Gattungen *Peltigera* und *Cladonia* weisen in den Rhizinen eine höhere Metallakkumulationskapazität auf als in Thalli, bei denen die Rhizinen entfernt wurden. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass Rhizinen Kapazitäten besitzen, große Mengen an Metallen zu speichern, und dass sie eine bedeutende Rolle bei der Metallakkumulation in Flechten spielen. Möglicherweise regulieren sie die Aufnahme von Metallen (GOYAL & SEAWARD 1981).

Bei Arten von *Peltigera spp.* ist die Akkumulationsfähigkeit im Algenpartner für die Metalle Cu, Ni und Zn höher als im Mycobionten. Dies trifft für Ni bei *Umbilicaria muhlenbergii* ebenfalls zu. Der Pilzpartner von *Peltigera spp.* speichert mehr Fe und Pb als der Phycobiont. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Algenpartner lediglich einen Gewichtsanteil von 3 bis 10% des Gesamtthallus aufweist. Das heisst, dass mehr Metalle in der Medulla angereichert werden (GOYAL & SEAWARD 1981; RICHARDSON et al. 1985).

Calcium wird im dickwandigen Gewebe der Oberen und Unteren Rinde angereichert. Kalium und Mg kommen hauptsächlich in der Algenschicht vor (RICHARDSON et al. 1985).

1.6 *Lecanora muralis* als Biomonitor

In Hinblick auf den zu untersuchenden Organismus *Lecanora muralis* soll dessen ökologische Amplitude hier vorgestellt werden. *L. muralis* ist eine Krustenflechte, die unter sehr verschiedenen Außenbedingungen gedeihen kann. Sie bevorzugt kalkhaltiges Gestein; kommt jedoch auch auf staubimprägniertem Gestein aller Art vor. Diese Flechte findet man „an mäßig bis sehr lichtreichen, beregneten Standorten, v.a. an Schräg- und Horizontalflächen niedriger Felsen, häufig auf Mauerkronen, Grabsteinen, Zaunpfosten, Dachziegeln usw.“ (WIRTH Bd1, 1995, S. 479).

L. muralis wurde aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber Schadstoffen sowie wegen ihrer weiten Verbreitung ausgewählt. Bei der Probennahme wurde *L. muralis* an fast allen Standorten vorgefunden und konnte dort gesammelt werden. Beim Ablösen vom Gestein zerbricht der Thallus jedoch in mehrere Einzelstücke, so dass diese Flechtenart nur im passiven Bio-monitoring eingesetzt werden kann.

1.7 Aufgabenstellung

In einer Pilotstudie im Rhein-Neckar-Raum sollte überprüft werden, ob sich das Untersuchungsobjekt *L. muralis* als Biomonitor eignet. Aufgrund des weiten Verbreitungsgebietes konnte die Beprobung im Rhein-Neckar-Raum und in NRW (Hauptversuch) durchgeführt werden. Standorte, die durch Kronentraufe oder Blattabfluss beeinträchtigt waren oder Spritzwassereinfluss aufwiesen, wurden gemieden. Im Rhein-Neckar-Raum wurden an 14 Standorten Proben der Art *L. muralis* gesammelt und deren Elementgehalte von Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn analytisch bestimmt. Im Rahmen dieser Pilotstudie wurden verschiedene Fragestellungen untersucht:

- Unterscheiden sich die Elementgehalte in Einzelproben (Einzelflechten) und Mischproben (mehrere Einzelflechten oder zusammengewachsene Thalli) ?
- Wie verhalten sich die untersuchten Elementgehalte an unterschiedlich stark belasteten Standorten?
- Werden die Elementgehalte durch die Probennahmehöhe über GOK beeinflusst?
- Ist die Partikeldeposition auf Flechtenoberflächen festzustellen?
- Wie hoch ist der jährliche Zuwachs bei *L. muralis* im Rhein-Neckar-Raum?

Nachdem die Eignung von *L. muralis* unter Beweis gestellt war, konnte der Hauptversuch zum passiven Biomonitoring hinsichtlich der Luftqualität für die Elemente Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, V und Zn in NRW durchgeführt werden. Innerhalb dieses Projektes wurden verschiedene Fragestellungen zur Probennahme und zur Elementverteilung in Flechten aus NRW untersucht:

- Beeinflussen die Elementgehalte im Gesteinsuntergrund die Elementgehalte in Flechten?
- Inwiefern beeinflusst die Probennahmetechnik die Resultate?
- Inwiefern beeinflusst die Probenverarbeitung die Messdaten?
- Wie hoch ist die Varianz der einzelnen Elementgehalte an einem Standort?
- Weisen Flechten aus Ballungsgebieten höhere Elementkonzentrationen auf als Flechten aus Gebieten mit weniger Industriebetrieben?

2 Probenkollektive und Fragestellungen

2.1 Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum

Gebietsbeschreibung. Die Bezeichnung Rhein-Neckar-Raum kann hier als Sammelbegriff für die Probennahmeorte in und um Heidelberg sowie Mannheim verstanden werden (Abb. 2.1; Kirchheim, Rohrbach, Bergfriedhof, Stephanskloster, Bismarcksäule, Thingstätte, Neuenheim, Michaelsbasilika, Handschuhsheim, Dossenheim, Schriesheim, Neckarhausen, Ladenburg, Mannheim). Der Rhein-Neckar-Raum liegt im Nordwesten von Baden-Württemberg. Er grenzt an Rheinland-Pfalz und Hessen. Das Landschaftsbild des Rhein-Neckar-Raumes wird durch die Oberrheinische Tiefebene, den Odenwald und den Kraichgau bestimmt (SCHWEIZER 1982). Im Rheingraben und im Kraichgau dominiert auf fruchtbaren Lössböden die Landwirtschaft. Das am Rhein gelegene Mannheim weist etliche Industriebetriebe auf, wie z.B. Eisen- und metallverarbeitende Industrie, chemische Industrie, Lederindustrie, Elektroindustrie, Erdölraffinerien und Fahrzeugbau. Heidelberg liegt im engen Neckartal und ist im Süden und Norden durch den Odenwald bzw. dessen Ausläufer begrenzt. Aufgrund der geographischen Lage bietet Heidelberg weniger gute Möglichkeiten für die Ansiedlung von Großindustrien. Nach Westen „öffnet“ sich das Neckartal zum Rheintal hin, wo auf fruchtbaren Böden Landwirtschaft betrieben wird.

Im Rhein-Neckar-Raum wurden ca. 180 Proben gesammelt. Aufgrund der begrenzten Analysezeit im Forschungszentrum Jülich konnten nur 64 Proben bearbeitet werden. Die Proben wurden so zusammengestellt, dass von jedem Standort mindestens zwei oder drei Proben analysiert wurden. Eine genaue Auflistung der analysierten Proben je Standort befindet sich in Tab. 1 im Anhang.

Die Probennahmestandorte wurden in drei Gruppen eingeteilt (Abb. 2.1; Tab. 1 im Anhang):

- Straßennähe
- Wohngebiet und
- Wald.

Für die Straßenstandorte sind die höchsten Elementgehalte zu erwarten, da im Straßenverkehr mehr Schadstoffe emittiert werden als an Standorten im Wohngebiet und im Wald. Die folgenden Elemente, die für die vorliegende Studie von Bedeutung sind, werden durch Verkehr freigesetzt: Cd, Cu, Ni, Pb, Sn und Zn (HEINRICHS & BRUMSACK 1997).

Am Standort Handschuhshheim wurden elf Einzelproben und zwei Mischproben gesammelt. Es sollte geprüft werden, ob ein Vergleich der Ergebnisse von Einzelproben und Mischproben möglich ist. Ebenfalls am Standort Handschuhshheim (Friedhofsmauer) und am Standort Bismarcksäule wurden Proben in unterschiedlicher Höhe entnommen. Anhand der analytischen Ergebnisse soll überprüft werden, ob es bei Probennahmen in Bodennähe (0-100 cm) zu einer Beeinflussung durch Spritzwasser kommen kann.

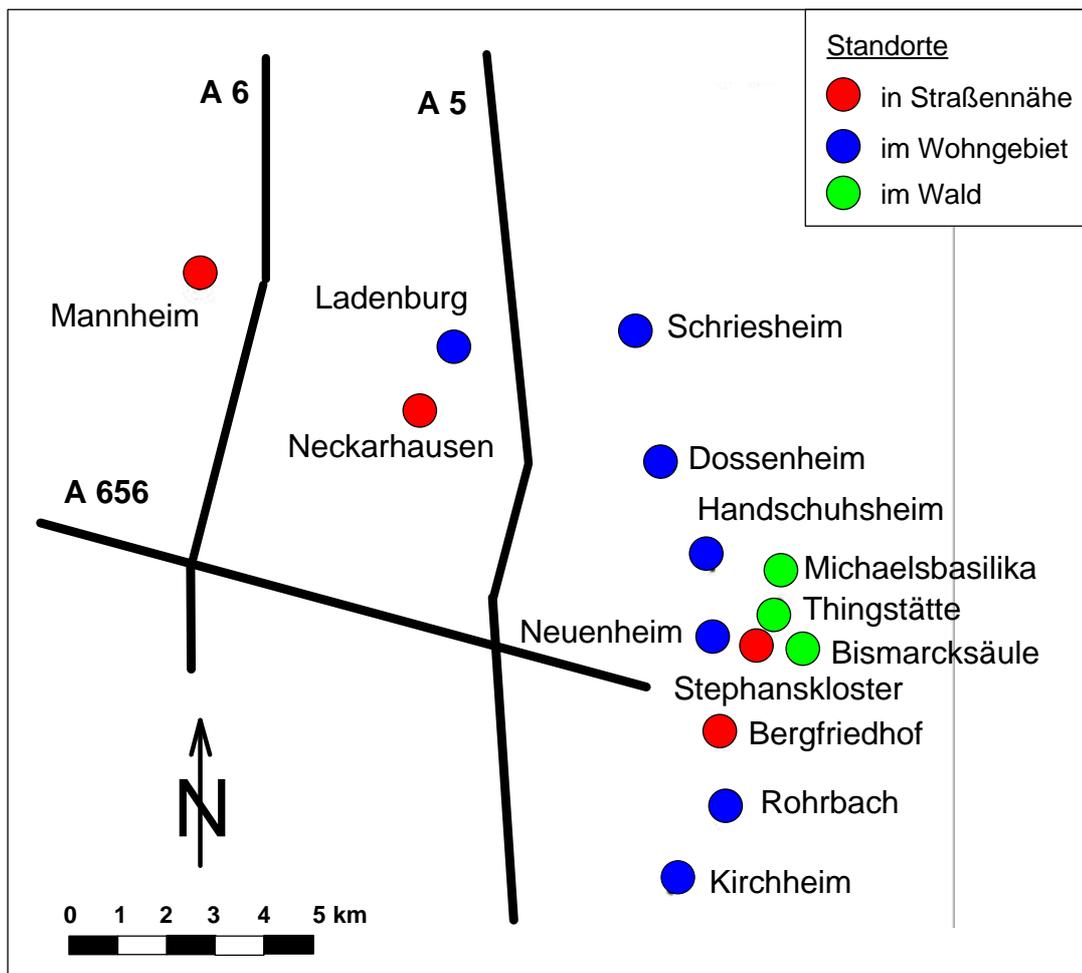


Abb. 2.1. Probennahmestandorte im Rhein-Neckar-Raum. Die Standorte wurden in folgende Gruppen: Straßennähe (rot), Wohngebiete (blau) und Wald (grün) eingeteilt.

2.2 Proben aus Nordrhein-Westfalen

Gebietsbeschreibung. In NRW leben ca. 18 Millionen Menschen auf einer Fläche von 34.000 km². Geologisch betrachtet bestimmen drei Großräume NRW: die Kölner oder Niederrheinische Bucht, das Rheinische Schiefergebirge und das Münsterländerbecken. Die Kölner Bucht ist ein nach Südosten spitz zulaufendes Becken, das in das Rheinische Schiefergebirge eingebrochen ist. Sie erstreckt sich bis südlich von Bonn. Kennzeichnend für die Tertiär-Sedimente der Kölner Bucht sind die Braunkohlevorkommen (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Als quartäre Sedimente kommen auch Löss und Flugsande vor (z.B. Jülicher Börde), die – sofern sie nicht durch bergbauliche Aktivitäten abgetragen werden – landwirtschaftlich genutzt werden. Die Randgebiete der Niederrheinischen Bucht bei Aachen und im Ruhrgebiet bergen riesige Steinkohlevorkommen. Diese Steinkohlelager haben im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet eine der gewaltigsten Industrielandschaften der Erde entstehen lassen (NEEF 1981). Das Rheinische Schiefergebirge schließt im Südwesten, im Süden und im Osten an die Kölner Bucht an. Im Norden – östlich der Niederrheinischen Bucht – wird das Rheinische Schiefergebirge durch die Ruhr begrenzt. Im rechtsrheinischen Schiefergebirge kommen an der Sieg (und im Gebiet der Dill und Lahn; außerhalb von NRW) Fe-Erze vor, die auch vor Ort abgebaut und verarbeitet werden (z.B. Siegen; NEEF 1981). Abbauwürdige Pb- und Zn-Erzvorkommen befinden sich bei Meggen (30 km nördlich von Siegen), Ramsbach (30 km östlich von Sundern) und in Lüderich (20 km östlich von Köln). Das Münsterländer Becken schließt nördlich der Ruhr an das Rheinische Schiefergebirge an. Die in Schollen zerlegten Schichten der Trias- und Jurazeit werden von flachliegenden Ablagerungen der Kreidezeit zugedeckt (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Im Süden werden die Kreideschichten von dicken Löss- und Lösslehmschichten überdeckt (z.B. Soester Börde). Im mittleren Muschelkalk des Teutoburger Waldes kommen Gipse vor, die bei Bielefeld im Tiefbau gewonnen werden. Die Kalk- und Mergelsteine der Oberkreide sind ein wichtiger Rohstoff für die Zementwerke, die an mehreren Stellen des Münsterländerbeckens konzentriert sind (Lengerich im Norden, Beckum in der Mitte und Paderborn am Südrand; HENNINGSEN & KATZUNG 1992).

Herstellung von Mischproben

Die 1459 Proben aus NRW wurden teilweise zu Mischproben vereinigt und in die nachfolgend beschriebenen Kollektive unterteilt (Tab. 2.1). Dabei werden für die Flechtenart *L. muralis* u.a. Mischproben aus Einzelproben (ME-Proben) und Mischproben aus – vor Ort zusammengestellten – Mischproben (MM-Proben) unterschieden (Anmerkung: vor Ort zusammengestellte Mischproben bestehen entweder aus zusammengewachsenen Flechten oder aus mehreren sehr kleinen Einzelflechten, von denen aufgrund einer rauhen Gesteinsoberfläche nur sehr wenig Material abpräpariert werden konnte).

Tab. 2.1. Probenkollektive und deren Umfang

Probenart	Proben-ID	Anzahl der Proben
Mischproben aus Einzelproben	ME 1XX	66
Mischproben aus Mischproben	MM 2XX	64
Homogenitätsstudie	HS 4XX	32
ME-Reste		20
Einzelflechte		19
Untersuchungen auf Thallium		8
Depositionsversuch	SU 9XX	16
Gestein	SU 73X	8
Mahlversuch	MV XXXX	36

Für jede beprobte Stadt wurde, falls entsprechende Proben vorhanden waren (Tab. 2 bis 4 im Anhang), je eine ME- und eine MM-Probe zusammengestellt. Bei der Herstellung der Mischproben wurde darauf geachtet, dass jeweils gleiche Massen der Einzelproben bzw. Mischproben sowie dieselbe Anzahl der Einzelflechten bzw. Mischproben für jeden Standort einer Stadt zusammengefügt wurden. Die geringste Probenmenge bzw. die kleinste Probenanzahl waren die bestimmenden Faktoren. Sowohl die Anzahl der beprobten Standorte pro Stadt als auch die Anzahl der vorgefundenen Flechten pro Standort waren sehr unterschiedlich. Aus diesem Grund können ME- und MM-Proben verschiedener Städte eine unterschiedliche Anzahl von Proben enthalten. Eine ME-Probe kann zwischen einer Einzelflechte (Bad Salzuflen, Bad Oeynhaus, Espelkamp, Monschau) und bis zu acht Einzelproben von einem Standort (Eschweiler) oder bis zu vier Einzelflechten von jedem der fünf Standorte (Essen) enthalten.

Eine MM-Probe kann aus einer Mischprobe an einem Standort (Bad Oeynhausen, Lübbecke, Eschweiler, Greven, Ibbenbüren, Bad Müntstereifel) oder aus einer Mischprobe an bis zu sieben Standorten (Münster) oder aus bis zu zwei Mischproben an jedem der fünf Standorte (Düsseldorf) zusammengefügt sein.

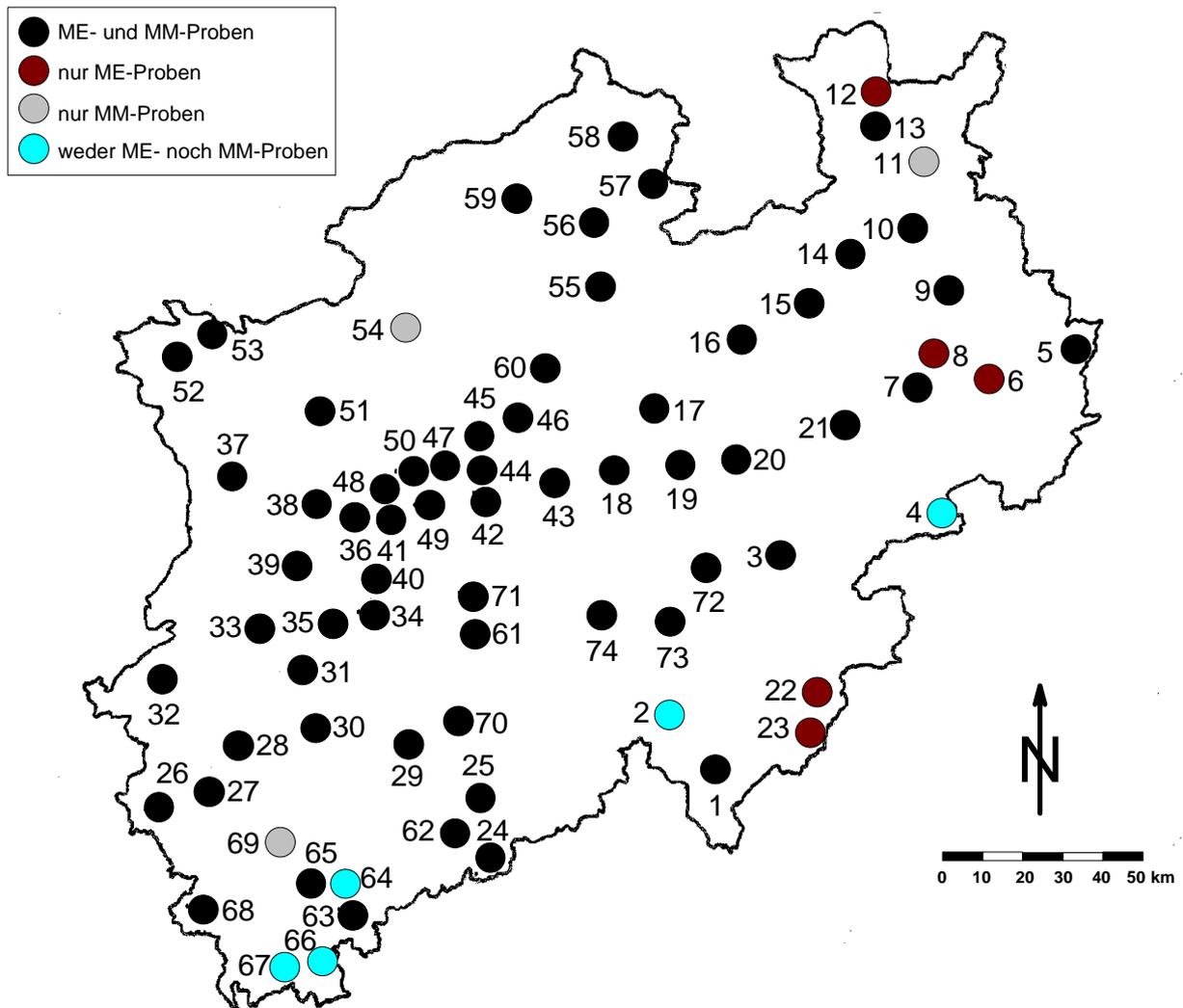


Abb. 2.2. Probennahmestandorte in NRW. Die Probennahmestandorte sind farblich gekennzeichnet. Schwarze Punkte bedeuten: Es liegen sowohl ME- als auch MM-Proben vor. Grau nur MM-Proben, rotbraun nur ME-Proben und cyan weder ME- noch MM-Proben. Tabellen mit den zugehörigen Ortsnamen befindet sich im Anhang (Tab. 3 und 4).

Beschreibung der Probenkollektive

Die Probenkollektive ME- und MM-Proben (Abb. 2.2) sind mit 66 bzw. 64 Proben sehr umfangreich und flächendeckend für NRW. Mit ihrer Hilfe soll die atmosphärische Deposition in NRW abgeschätzt werden. Anhand von statistischen Methoden sollen beide Kollektive miteinander verglichen werden. Dabei soll überprüft werden, ob es möglich ist, Ergebnisse von Mischproben aus Einzelproben mit denen von Mischproben aus Mischproben zu vergleichen. Innerhalb dieser Kollektive sollen bestimmte Daten ausgewählt werden, um speziellen Fragestellungen nachzugehen:

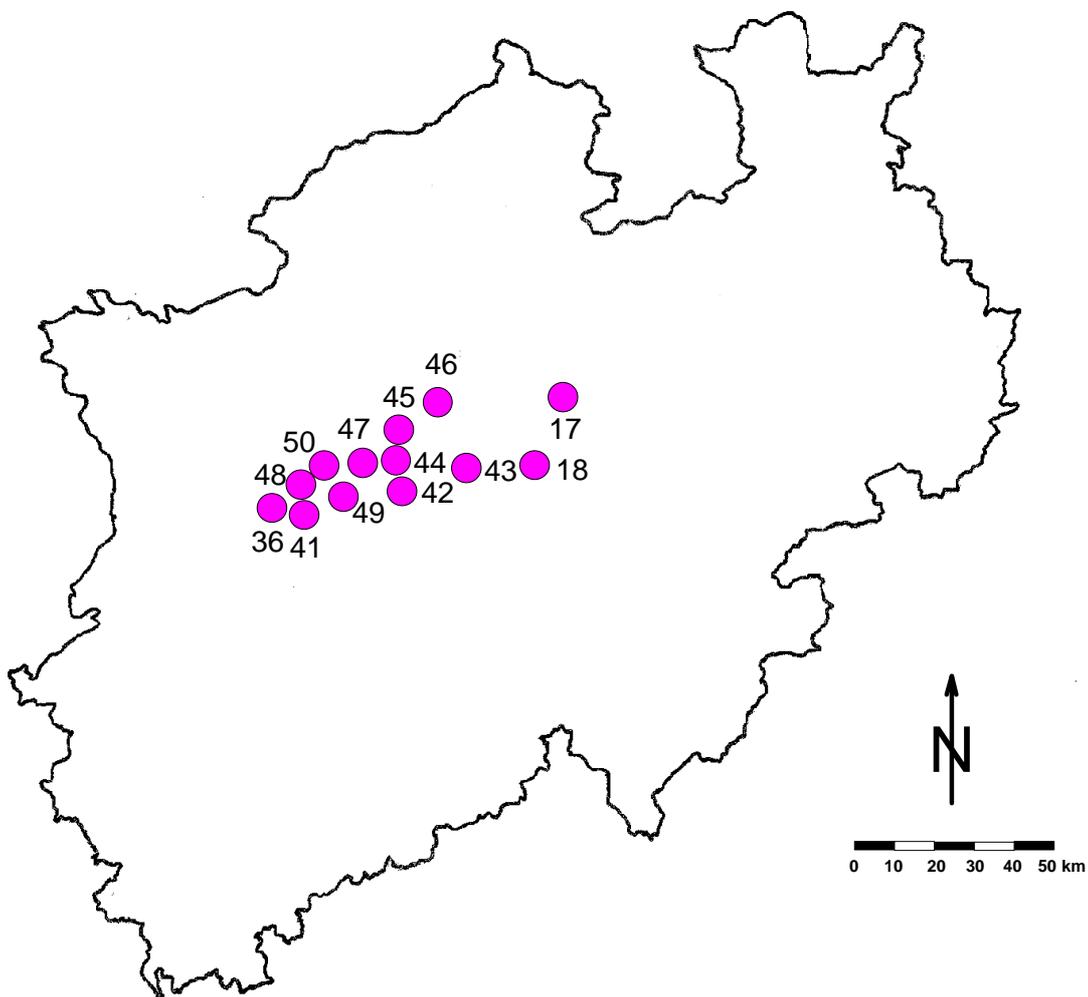


Abb. 2.3. Probennahmestandorte des Ruhrgebietes (Ortsnamen vgl. Tab. 5 und 6 im Anhang)

- Ruhrgebiet. Ein Vergleich der Elementgehalte im Ruhrgebiet (Abb. 2.3) mit den Elementgehalten der Transekte West-Ost (Abb. 2.4) bzw. Südwest-Nordost (Abb. 2.4) soll zeigen, wo die höchsten Gehalte auftreten

- Transekt „West-Ost“. Mit Hilfe dieses Transektes (Abb. 2.4; blaue Punkte) soll festgestellt werden, ob bestimmte Elementgehalte in den Städten des Ruhrgebietes höher sind als in den Städten, die östlich des Ruhrgebietes beprobt wurden. Aufgrund des vorherrschenden Westwindes könnten Schadstoffe verstärkt in östliche Regionen von NRW transportiert werden.
- Transekt „Südwest-Nordost“. Da aufgrund der vorherrschenden Windrichtung (Westen) die Städte östlich des Ruhrgebietes durch die Industrien des Ruhrgebietes beeinflusst sein könnten, soll dieses zusätzliche Profil aus Südwesten durch das Ruhrgebiet gelegt werden (Abb. 2.4; grüne Punkte). Weisen die Städte südlich und nördlich des Ruhrgebietes ebenfalls hohe Elementkonzentrationen auf, dann könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass diese Belastungen durch Weitreckentransport (long range transport) eingetragen sein könnten.

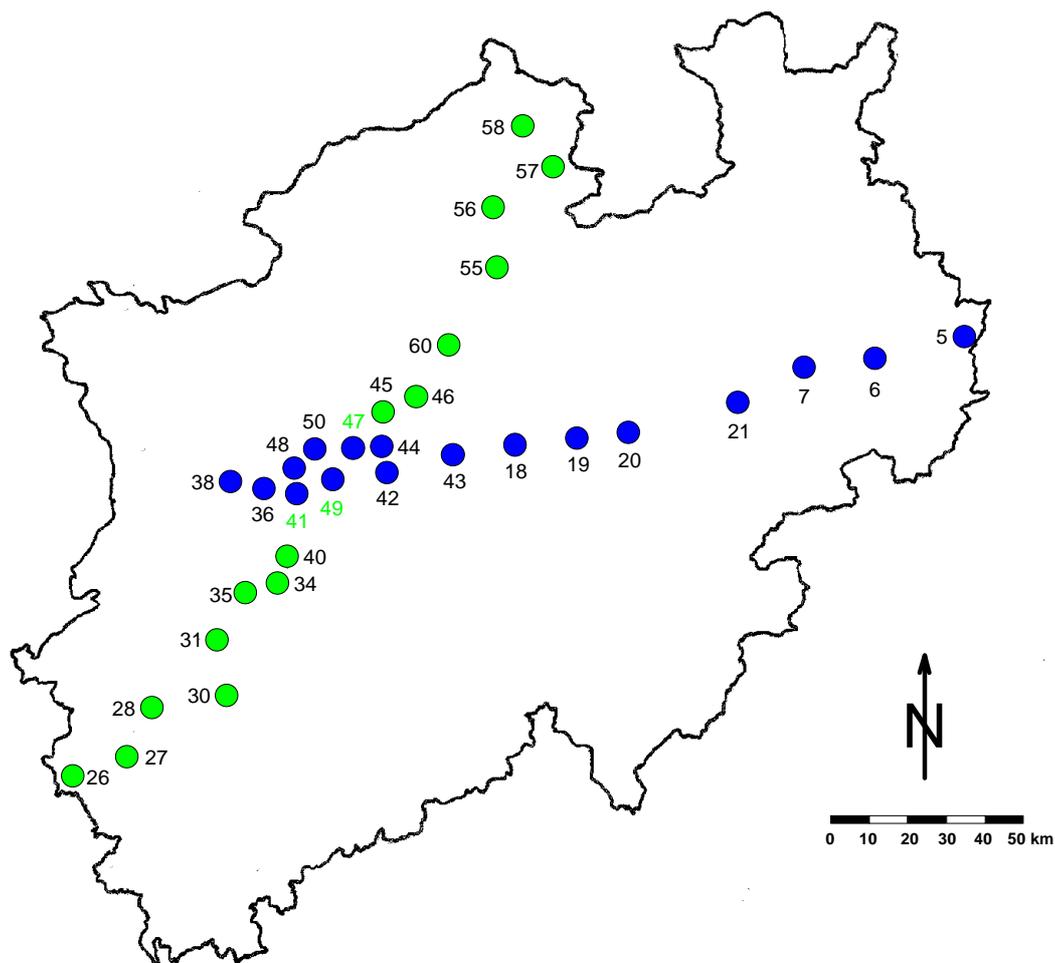


Abb. 2.4. Probennahmestandorte des Transektes West-Ost sind blau dargestellt (Ortsnamen vgl. Tab. 7 und 8 im Anhang) und die des Transektes Südwest-Nordost grün (Ortsnamen vgl. Tab. 9 und 10 im Anhang). Bei Städten, die beiden Transekten angehören, wurde die Probennummer grün markiert.

- Großstädte. Es wurden 26 von 30 Großstädten (Städte mit mehr als 100.000 Einwohnern; Abb. 2.5; rote Punkte) beprobt. Ziel ist ein Vergleich der Elementkonzentrationen dieser Großstädte miteinander.
- Kurorte. Zusätzlich wurden Kurorte beprobt (Abb. 2.5; gelbe Punkte). Ein Vergleich der Elementgehalte in Kurorten gegenüber Großstädten soll zeigen, ob die Konzentrationen in Kurorten tatsächlich signifikant niedriger sind als in belasteten Gebieten (z.B. Ruhrgebiet, Großstädte).

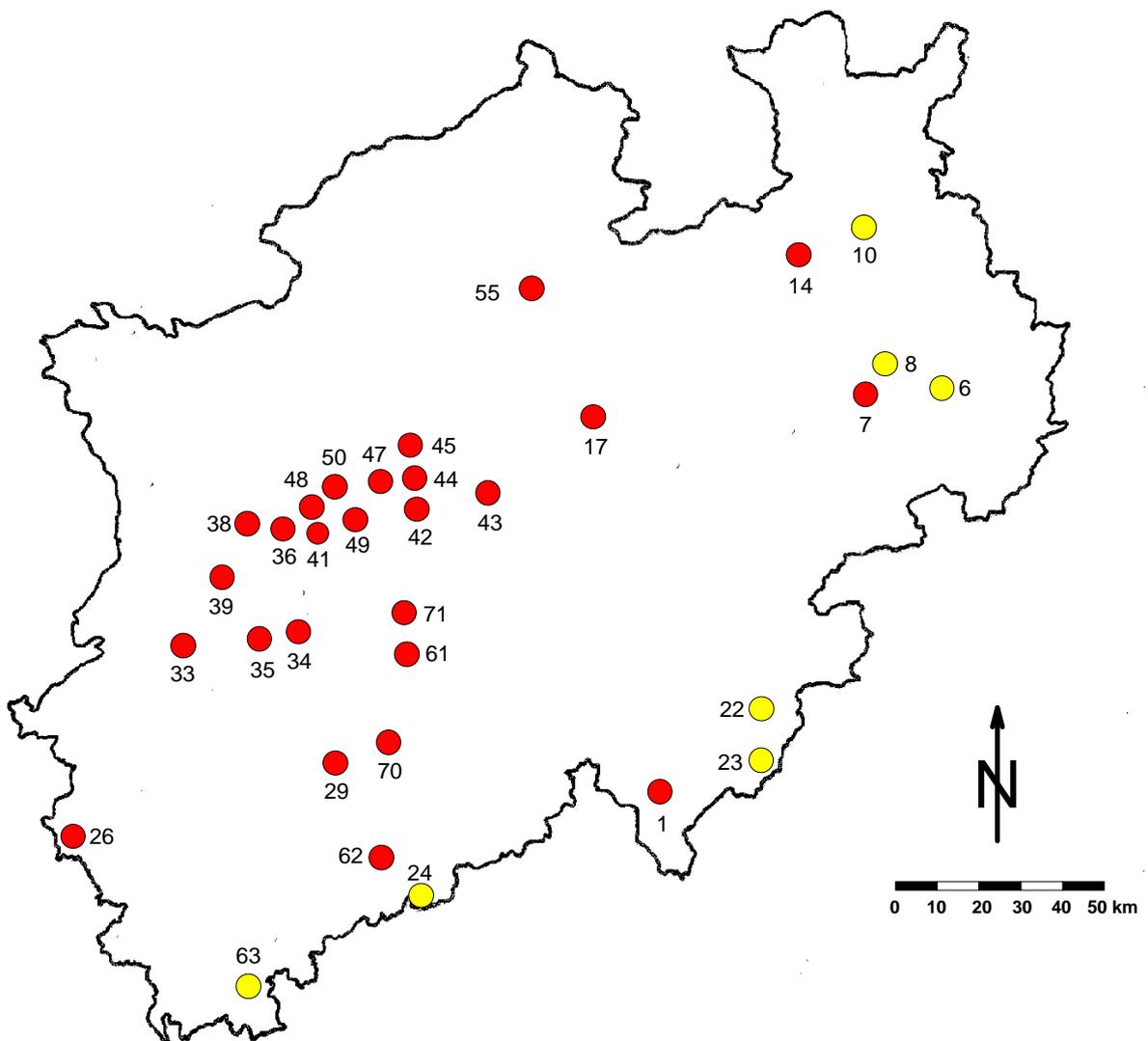


Abb. 2.5. Probennahmestandorte Großstädte (Ortsnamen vgl. Tab. 11 und 12 im Anhang) sind rot markiert und Kurorte gelb (Ortsnamen vgl. Tab. 13 und 14 im Anhang)

Mit der Homogenitäts-Studie soll die Varianz der Elementgehalte an einem Standort bzw. auf einer homogenen Fläche (ca. 35 m x 45 m) mit Hilfe von 32 Proben abgeschätzt werden. Hierzu wurde ein Feld von Soldatengräbern auf dem Hauptfriedhof in Neuss beprobt. Diese Gräber weisen annähernd gleiche Bedingungen auf: die Grabsteine bestehen aus demselben Gestein, die Probennahmehöhe ist bei horizontaler Beprobung gleich, die Grabmalaufstellung erfolgte zum gleichen Zeitpunkt, es wirken dieselben Umwelteinflüsse ein, etc.. Zusätzlich sollen unterschiedliche Einwaagemengen (200 mg, 100 mg und 50 mg) Aufschluss darüber geben, wieviel Material eingewogen werden muss, um repräsentative Ergebnisse zu bekommen. Außerdem kann überprüft werden, ob sich Elementgehalte in Flechten, die an vertikal oder horizontal beprobten Flächen wachsen, unterscheiden.

Ein Vergleich zwischen ungemahlene Proben und gemahlene Proben soll darüber Auskunft geben, ob durch den Mahlvorgang bestimmte Elemente an- bzw. abgereichert worden sind. Hierzu wurden folgende Kollektive ungemahlener Proben zusammengestellt: ME-Reste (Überreste der Einzelproben, die zur Herstellung von ME-Proben verwendet wurden; 20 Proben), Einzelflechten (Einzelflechten, die noch vollständig waren, und wovon keine Teilmenge zur Herstellung von ME-Proben verwendet wurde; 19 Proben) sowie Untersuchungen auf Thallium (Einzelflechten oder Reste von Einzelflechten von Standorten mit Thalliumgehalten größer 200 ng/g; 8 Proben). Die Gehalte dieser ungemahlene Flechten sollen mit den Gehalten der entsprechenden gemahlene Proben verglichen werden.

Der Mahlversuch wurde konzipiert, als die ersten Ergebnisse der ungemahlene Proben bereits bekannt waren. Einerseits war eine Tendenz für niedrigere Gehalte bestimmter Elemente in gemahlene Proben zu erkennen, andererseits waren andere Elementgehalte in den gemahlene Proben um ein Vielfaches höher. Beim Mahlversuch wurden unterschiedliche Mahltemperaturen und eine andere Mühle (Zirkondioxidmühle) gewählt als bei den übrigen gemahlene Proben.

Für den Mahlversuch wurden 12 Proben in drei etwa gleiche Teile geteilt (insgesamt 36 Proben). Eine Teilmenge blieb ungemahlen, die zweite wurde bei Zimmertemperatur und die dritte in gefrorenem Zustand gemahlen. Durch den Vergleich der Resultate bei unterschiedlichen Mahltemperaturen sollte überprüft werden, ob es beim ungekühlten Mahlvorgang zur Abreicherung bestimmter Elemente gekommen ist. Falls sich diese Hypothese bewahrheiten sollte, so müssten die Elementgehalte der ungemahlene Proben mit denjenigen der kaltgemahlene Proben übereinstimmen. Die warmgemahlene Proben sollten dagegen geringere

Elementgehalte aufweisen. Mit Hilfe der Zirkondioxidmühle soll überprüft werden, ob die Proben nach dem Mahlen bestimmte Elemente in erhöhter Konzentration aufweisen.

Der Depositionsversuch soll Auskunft geben über die atmosphärische Deposition bzw. darüber, wie schnell Schadstoffe vom Flechtenkörper aufgenommen bzw. eingeschlossen/ eingearbeitet werden. Es wurden zwei Abspritzversuche durchgeführt (genaue Beschreibung der Vorgehensweise vgl. Kapitel 3.1 sowie Tab. 15 und 16 im Anhang). Das Abspritzen einer Thallushälfte sollte die möglicherweise anhaftenden Staubkörper oder sonstige Depositionen abspülen. Demzufolge sollten in den abgespritzten Thallushälften geringere Elementkonzentrationen zu erwarten sein als in den nicht abgespritzten.

Elementgehalte im Gesteinsuntergrund sollen anhand von zehn Gesteinsproben abgeschätzt werden. Gesteinsproben wurden an solchen Steinen entnommen, die schon Verwitterungsrisse aufwiesen und von denen ohne großen Kraftaufwand Gesteinsbruchstücke abgelöst werden konnten.

Ob die Beschaffenheit des Probennahmewerkzeuges die Resultate der Analysen beeinflusst, wird untersucht, indem Proben an mehreren Standorten sowohl mit einem Titanmesser als auch mit einem Geodreieck (aus Polycarbonat) abpräpariert wurden. Eine Beeinflussung der Elementgehalte der Proben durch das Material des Probennahmewerkzeuges sollte durch den Vergleich dieser Proben abgeschätzt werden können. Diese ausgewählten Proben werden miteinander verglichen und zusätzlich auf Titan untersucht.

3 Methodik

3.1 Probennahme

Rhein-Neckar-Raum. Zwischen Juni und August 1998 wurden im Rhein-Neckar-Raum an 14 verschiedenen Standorten (Abb. 2.1; Tab. 1 im Anhang) Flechten der Art *L. muralis* auf Friedhöfen und an Mauern gesammelt. Dabei wurden vornehmlich Einzelflechten gesammelt. Mischproben wurden nur genommen, wenn keine größeren Einzelflechten vorgefunden wurden. Unter Mischproben werden zusammengewachsene Flechten oder mehrere sehr kleine Thalli verstanden.

Für den sogenannten „Depositionsversuch“ (Kapitel 2 sowie Tab. 15 und 16 im Anhang) wurde eine gesonderte Probennahmetechnik angewendet. Es wurden möglichst große Thalli ausgesucht. Eine Thallushälfte wurde – wie alle anderen Proben auch – vom Gestein abpräpariert. Die andere Hälfte wurde mit einem ¼ l doppeltdestilliertem Wasser (Elgastat Modell UHQPS, Ströhlein Labortechnik, Ubstadt-Weiher) abgespritzt und danach abpräpariert. Beide Abspritzversuche wurden in Heidelberg durchgeführt. Am 14.07.1998 wurden jeweils 4 Proben an den Standorten Bergfriedhof und Stephanskloster entnommen (Tab. 15 im Anhang). Es hatte am Vortag geregnet. Im nächsten Jahr (14.09.1999) wurden jeweils 5 Proben auf dem Friedhof in Kirchheim und auf dem Bergfriedhof gesammelt (Tab. 16 im Anhang). Zu diesem Zeitpunkt hatte es seit zehn Tagen nicht geregnet. Die anschließende Probenbearbeitung erfolgte für die Proben von 1998 wie für alle Proben des Rhein-Neckar-Raumes (s.u.), und für die Proben von 1999 wie für die Proben, die in NRW gesammelt wurden (s.u.).

Bei der Probennahme wurden folgende Kriterien eingehalten (eventuelle Abweichungen sind in den Probennahmeprotokollen festgehalten):

- sammeln der Art *Lecanora muralis*
- Probennahmehöhe ein Meter über Geländeoberkante
- Entfernung zum nächsten Baum mindestens 5 m
- möglichst glatte Gesteinsoberfläche
- Beprobung von Einzelthalli
- Beprobung vertikal wachsender Flechten, um Düngung durch Vogelexkremente oder veränderte Lebensbedingungen z.B. durch nicht ablaufendes Wasser auszuschließen.

Die Probennahme erfolgte mit Einmal-Untersuchungshandschuhen aus Naturkautschuklatex (Hartmann, Heidenheim) und einem Taschenmesser mit Edelstahlklinge. Das Messer wurde nach jeder Probenakquisition mit doppeltdestilliertem Wasser abgespült und mit Kosmetiktüchern (Elegance, igefa, Bremen) trocken gerieben. Die Proben wurden in sterilisierte Whirl-

packs (Nalco) überführt. Nach jedem Probennahmetag wurden die Proben im Gefriertrockner (Christ, Alpha 1.4) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nordrhein-Westfalen. Die Probennahme wurde im Zeitraum vom 20.07. bis 31.08.1999 in NRW durchgeführt. Insgesamt wurden 74 Städte bzw. 205 Standorte beprobt (Abb. 3.1 und Tab. 2 im Anhang). Die Flechtenart *L. muralis* wurde in 69 Städten vorgefunden und beprobt. In der Regel wurden Friedhöfe beprobt, weil dort zum einen ausreichend Flechten zu finden sind und Friedhöfe zum anderen in Straßenkarten eingezeichnet sind, was die Suche für Ortsunkundige erleichtert. Die oben aufgeführten Probennahmekriterien wurden ebenfalls berücksichtigt (Abweichungen sind in den Probennahmeprotokollen festgehalten).

Die Anzahl der Probennahmestandorte in einer Stadt wurde in Abhängigkeit von der Einwohnerzahl gewählt. Als Orientierung diente folgende Einteilung (Tab. 3.1):

Tab. 3.1. Anzahl der Probennahmestandorte in Abhängigkeit von der Einwohnerzahl

Einwohnerzahl	Anzahl der Probennahmestandorte
< 10.000	1 bis 2
10.000 bis ≤ 100.000	2 bis 3
> 100.000	4 bis 7

Falls eine Stadt zu wenige Friedhöfe hatte oder auf den Friedhöfen keine Flechten zu finden waren, wurden auch Mauern (z.B. Stadtmauern, Gartenmauern) oder ähnliche Bauwerke beprobt. Diese Standorte sind jedoch weniger geeignet, da sie meist stärkere anthropogene Einflüsse aufweisen (wie z.B. Düngemittel, Auspuffabgase).

Die Probennahme wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Als Probennahmewerkzeug wurde ein Messer mit Titanklinge und Teflongriff verwendet.

Die Proben wurden in Papiertüten (Flachbeutel 12x18 cm, Vogt Papierwaren GmbH & Co, Heidelberg) aufbewahrt. Papiertüten wurden gegenüber Plastiktüten (Whirlpacks) bevorzugt, weil die feuchten Proben u.U. mehrere Tage im Probennahme-Fahrzeug aufbewahrt und getrocknet werden mussten. Nach Abschluss der Probennahme wurden die Proben in PE-Schalen (Rechteckdosen, Melsbach, Sobernheim) umgefüllt und in einer Gefriertrocknungsanlage (LYOVAG GT2, Steris, Hürth) bis zur Gewichtskonstanz (meist erreicht bei 6×10^{-2} mbar) getrocknet.

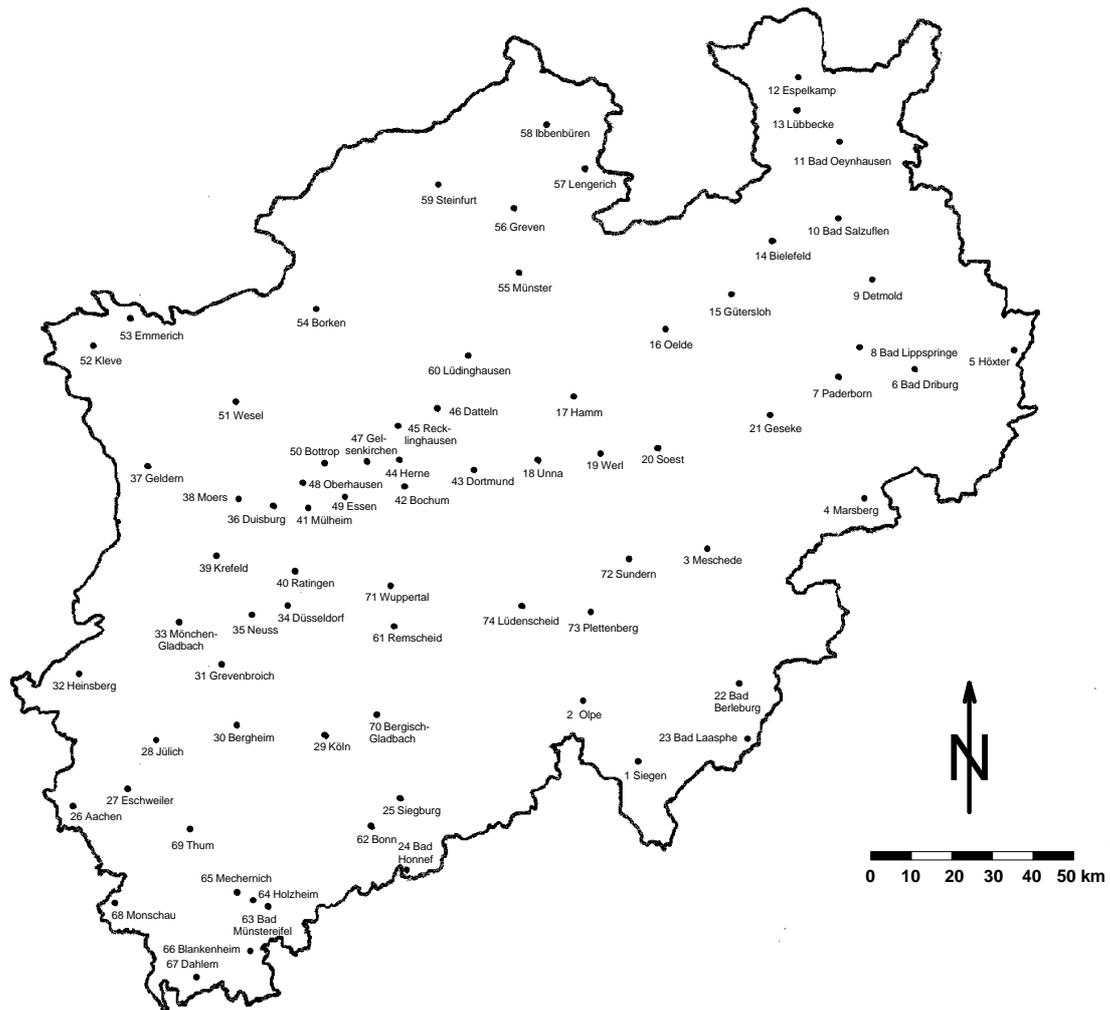


Abb. 3.1. Probennahmestandorte in Nordrhein-Westfalen

3.2 Probenvorbereitung und Analytik

3.2.1 Homogenisieren der Proben

Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum. Die gefriergetrockneten Proben wurden in einer Achatreibschale mit einem Pistill desselben Materials homogenisiert.

Proben aus Nordrhein-Westfalen. Die Probenkollektive ME- sowie MM-Proben, Proben der Homogenitäts-Studie und des Depositionsversuches wurden in einer Ultra-Zentrifugalmühle (Typ ZM 1000, Retsch, Göppingen) bei 10.000 Umdrehungen/Minute (U/min) für 2 min gemahlen. Die Maschenweite des Siebeinsatzes entspricht 0,25 mm.

Proben der Kollektive „ME-Reste“, „Einzelflechten“ und „Untersuchungen auf Thallium“ blieben ungemahlen.

Die Gesteinsproben wurden mit einem Titanstab in einer Achatreibschale zerstoßen.

Die Proben des Mahlversuches wurden wie folgt behandelt: Eine Teilmenge der zwölf geteilten Proben blieb ungemahlen. Die zweite Teilmenge wurden bei Raumtemperatur in einer Kugelmühle aus Zirkondioxid (MM 2000, Retsch, Göppingen) bei maximaler Rotationszahl (100 U/s) 10 min gemahlen. Die verbleibende dritte Teilmenge wurde über Nacht in flüssigem Stickstoff tiefgefroren. Ebenso wurden die Mahlgefäße und Kugeln über Nacht tiefgefroren. Diese Proben wurden, um die Erwärmung durch das Mahlen so gering wie möglich zu halten, nur solange in der obengenannten Mühle bei maximaler Rotationszahl gemahlen, bis die Probe feinvermahlen war. Dies war nach 5 bis 7 Minuten der Fall.

3.2.2 Aufschluss- und Messverfahren

Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum. Zur Bestimmung der Elemente Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn am Massenspektrometer nach Anregung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist ein Druckaufschluss in geschlossenen Gefäßen die geeignetste Vorbehandlung (EMONS 1997; ROSSBACH et al. 1997).

Da Einzelproben nur sehr geringe Massen aufweisen, wurden zwischen 50 und 100 mg homogenisiertes Material eingewogen, so dass ein Parallelaufschluss mit gleicher Probenmenge möglich war. Die Einwaage wurde mit 5 ml Salpetersäure (pro analysis, Merck, Darmstadt) versetzt. Neben 14 Proben wurden jeweils ein Referenzmaterial und eine Blindprobe aufgeschlossen. In den Teflonbomben, die als Aufschlussgefäße dienten, wurden vor den eigentlichen Proben Blindproben aufgeschlossen, die anschließend verworfen wurden. Dieser Vorgang wurde nach jeweils zwei Aufschlussdurchgängen wiederholt, nachdem die Parallelauf-

schlüsse durchgeführt waren. Die Proben wurden in geschlossenen Teflonbomben mit Hilfe eines Temperaturprogramms auf 170 °C über 5 Stunden erhitzt und mittels Druck aufgeschlossen. Anschließend wurden die Aufschlüsse in 50 ml Glaskolben (Hirschmann) überführt und mit doppeltdestilliertem Wasser (Elgastat Modell) verdünnt. Die fertige Aufschlusslösung wurde in 50 ml HDPE-Weithals-Flaschen (high density polyethylene) mit Schraubverschluss gelagert. Sowohl die Glaskolben als auch die Weithals-Flaschen wurden vor der Benutzung mit kalter 10%iger Salpetersäure ausgespült und zweimal mit doppeltdestilliertem Wasser nachgespült.

Die aufgeschlossenen Proben wurden im Forschungszentrum Jülich mit Hilfe der ICP-MS (ELAN 5000, Perkin Elmer, Offenbach) auf die Elemente Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn untersucht (Geräteeinstellung vgl. Tab. 17 im Anhang). Für die analytische Bestimmung wurden 2 ml Aufschlusslösung mit den internen Standards Rh und Re (je 50 ng/ml) versetzt und dann auf 10 ml mit doppeltdestilliertem Wasser (Milli Q-Anlage, Millipore GmbH, Eschborn) aufgefüllt. Zur Bestimmung der Analysedaten erfolgte eine Einpunktkalibrierung, die nach 10 Messungen überprüft wurde. Es wurden Abweichungen bis 5% toleriert.

Jede Aufschlusslösung wurde zweimal gemessen. Da jede Probe doppelt aufgeschlossen wurde, liegen pro Probe vier Messwerte vor, aus denen ein Mittelwert berechnet wurde.

Bei den verwendeten Referenzmaterialien (Lichen IAEA² 336, Algen IAEA 391, 392 und 393) wurde darauf geachtet, dass sie

- dieselbe oder eine möglichst ähnliche Matrix aufweisen wie die Proben
- gleich behandelt werden wie die Proben
- ähnliche Konzentrationsbereiche aufweisen wie die Proben und
- an demselben Analysegerät gemessen wurden wie die Proben (EMONS et al. 1998).

Proben aus Nordrhein-Westfalen. Am Institut für Angewandte Physikalische Chemie/Umweltprobenbank, Forschungszentrum Jülich, wurden die obengenannten Probenkollektive bearbeitet. Jede Probe wurde doppelt aufgeschlossen, sofern ausreichend Material vorhanden war. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Parallelaufschluss nicht in demselben Gefäß durchgeführt wurde (AMER et al. 1999). In der Regel wurden 200 mg Probenmaterial eingewogen und 2 ml HNO₃ suprapur destilliert/ subboiled dazugegeben. Die Aufschlussgefäße (Teflon) wurden vor der ersten Benutzung in 10%iger Salpetersäure ausgekocht und an-

² IAEA: International Atomic Energy Agency, P.O. Box 100, A-1400 Wien; gekauft bei: Fa. Promochem GmbH, Postfach 101340, D-46469 Wesel

schließend zweimal in doppeltdestilliertem Wasser (Milli Q-Anlage) ausgekocht. In den 16 zur Verfügung stehenden Aufschlussgefäßen wurden jeweils 14 Proben, ein Referenzmaterial sowie eine Blindprobe aufgeschlossen. Nach zwei Aufschlussdurchgängen wurden in den Aufschlussgefäßen Blindproben (2 ml Salpetersäure suprapur, subboiled) zur Reinigung der Gefäße aufgeschlossen. Dieser Vorgang wurde nach jedem zweiten Aufschluss wiederholt. Als Aufschlussmethode wurde ein Druckaufschluss mit Druckfeder in fest verschließbaren Stahlblöcken gewählt. Die Proben wurden bei 170 °C über eine Dauer von 5 Stunden aufgeschlossen. Anschließend wurden die Proben in PE-Röhrchen überführt und mit doppeltdestilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt. (Anmerkung: Bei den Probenkollektiven ME-Reste, Einzelproben und Thallium wurden die beiden Parallelaufschlüsse in einem PE-Röhrchen zusammengeführt und auf 10 ml aufgefüllt. Für einzelne Proben mussten drei Aufschlüsse durchgeführt werden, um analytische Eindeutigkeit zu erzielen. Diese wurden zuerst in einem 20 ml Glaskolben vereinigt und aufgefüllt, bevor sie in zwei PE-Röhrchen überführt wurden.) Anschließend wurden die Proben in einer Medifuge (Heraeus Christ) bei 3000 U/min 5 Minuten zentrifugiert. Mit diesem Schritt wurde der unlösliche Rückstand am Boden des PE-Röhrchens verfestigt, so dass keine Gefahr bestand, die Analysegeräte mit Rückstand zu verunreinigen oder Schläuche zu verstopfen.

Sowohl die PE-Röhrchen als auch die Glaskolben wurden vor der Benutzung zweimal mit 10%iger heißer Salpetersäure (einmal pro analysis und einmal suprapur) ausgespült und anschließend zweimal mit heißem doppeltdestilliertem Wasser nachgespült.

Die aufgeschlossenen Proben wurden an drei Analysegeräten auf insgesamt 16 bzw. 17 Elemente untersucht (Geräteeinstellungen vgl. Tab. 17 bis 19 im Anhang):

- ICP-MS (ELAN 5000, Perkin Elmer): Ag, As, Cd, Ce, Co, Cu, Ni, Pb, Sn, Tl
- Atomemissionsspektrometer nach Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES; Plasma 400, Perkin Elmer): Ba, Fe, Mn, Ti³, Zn, V
- Fließinjektions-Hydrid-Atomabsorptionsspektrometer (AAS 4100, FIAS 200, Perkin Elmer): Se

Die Analysebedingungen an der ICP-MS sind bereits oben beschrieben.

Die Aufschlusslösungen für Messungen am ICP-AES wurden mit 20 µg/ml Sc versetzt und 1:5 verdünnt. Ebenso wie am ICP-MS wurde eine Einpunktkalibrierung durchgeführt und nach 10 Messungen überprüft. Jede Aufschlusslösung wurde zweimal gemessen. Da die Pro-

³ Ein Großteil der Proben des Mahlversuches wurde am ICP-AES zusätzlich auf Ti untersucht.

ben i.d.R. doppelt aufgeschlossen wurden, lagen vier Messwerte pro Probe vor, aus denen ein Mittelwert gebildet wurde.

Für die Se-Bestimmung am Fließinjektions-Hydrid-AAS wurde kein interner Standard verwendet. Die ME- und MM-Proben wurden 1:10 verdünnt. Alle anderen Proben 1:5. Es erfolgte eine Fünfpunktkalibrierung, die nach 10 Messungen überprüft wurde. Die Anzahl der Wiederholungsmessungen sowie die Mittelwertberechnung wurde wie am ICP-MS und ICP-AES durchgeführt.

Da die Proben aus NRW sehr unterschiedliche Konzentrationen aufwiesen, mussten viele verschiedene Referenzmaterialien verwendet werden (Lichen IAEA 336, Bush Branches and leaves GBW⁴ 07602, NBS⁴ 1575 Pine Needles, Oyster tissue NIST⁵ 1566A, NIES⁶ 9 Sargasso). Bei der Auswahl der Referenzmaterialien wurde dem Kriterium „gleicher/ähnlicher Konzentrationsbereich“ oft eine höhere Priorität zugeordnet als dem Kriterium „gleiche Matrix“. Die Referenzmaterialien wurden bei der Durchführung der Aufschlüsse wie Proben behandelt. Referenzmaterial und Proben wurden an denselben Geräten gemessen.

3.2.3 Eingesetzte Geräte

ICP-MS (nach SCHRAMMEL et al. 1999). Ein vereinfachtes Blockschema für ICP-MS-Geräte (Abb. 3.2) zeigt schematisch die Bestimmung von Proben am ICP-MS. Aus einer i.d.R. flüssigen Probe wird mittels eines Zerstäubersystems ein Probenaerosol erzeugt, das anschließend durch den zentralen Kanal eines Plasmabrenners (Torch) in ein Argonplasma überführt wird (Abb. 3.3). Am Ende dieses Plasmabrenners wird mittels einer Spule ein Hochfrequenzsignal in den Argonstrom eingekoppelt und somit das induktiv gekoppelte Plasma erzeugt. Ein Plasma ist eine elektrisch leitende Gasmischung von Kationen (hier Argonionen) und Elektronen, deren Gesamtladung Null beträgt. Bei den im Plasma herrschenden Temperaturen von bis zu 8000 K wird die Probe in ihre atomaren Bestandteile zerlegt. Anschließend werden die gebildeten Atome ionisiert. Dabei entstehen überwiegend einfach positiv geladene Ionen; in geringen Anteilen polyatomare (= Clusterionen und refraktäre Oxidionen) und mehrfach geladene Ionen. Diese Ionen werden über ein Plasma-Interface, das aus Lochblenden (Cones) und einem Pumpsystem mit mehreren Druckstufen besteht, aus dem unter Atmosphärendruck

⁴ GBW: Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, China*

⁵ NIST / NBS National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD-20899*

⁶ NIES: National Institute for Environmental Studies, Japan Environment Agency, 16-2 Onogawa, Ibaraki 305, Japan*; *gekauft bei Fa. Promochem GmbH, Postfach 101340, D-46469 Wesel

Proben-zuführung	Atomisierung/Ionisierung	Extraktion der Ionen	Fokussierung der Ionen	Ionentrennung	Ionen-nachweis
pneumatischer Zerstäuber	Plasma-Torch 6000-8000°C	Lochblenden (Cones)	Ionenoptik	Quadrupol oder Sektorfeld	Detektor
Erzeugung eines Proben-aerosols mit gelösten Ionen und Molekülen	Erzeugung von Kationen in der Gasphase	Ionen gelangen in ein Vakuum 10^{-8} - 10^{-10} bar	Bündelung des Ionenstrahls durch magnet. Linsensystem	Trennung nach m/z -Verhältnis	Sekundär-elektronen-vervielfacher (SEV)
M^+ , M^+ Lösg., MY , MY Lösg.	M^0 , M^+ , M^{++} , Ar^+ , ArY^+ , XY^+	M^0 , M^+ , M^{++} , Ar^+ , ArY^+ , XY^+	M^0 , M^+ , M^{++} , Ar^+ , ArY^+ , XY^+	M^{+1} , M^{+2}	Counts/s

Abb. 3.2. Prinzip der ICP-MS (aus SCHRAMMEL et al. 1999)

arbeitenden Plasma in ein Vakuum von 10^{-8} bis 10^{-10} bar überführt. Hier erfolgt entweder in einem Quadrupol- oder einem Sektorfeld die Trennung der Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z), die dann mit einem Detektor bestimmt wird. Das ICP-MS (ELAN 5000, Perkin Elmer) verfügt über einen Quadrupolfilter. Ein Quadrupol verhält sich im Prinzip wie ein variabler Filter, da für jede Geräteeinstellung nur Ionen in einem schmalen Bereich von m/z -Verhältnissen zum Detektor gelangen können. Alle anderen Ionen werden an einem der vier Stäbe des Quadrupols entladen, können in dieser Form den Detektor nicht erreichen, sondern werden vielmehr durch die Vakuumpumpen entfernt. Eine geeignete elektrische Ansteuerung des Quadrupols erlaubt den Bereich der m/z -Werte zu variieren und somit den Massenbereich abzutasten. Auf Grund dieser Eigenschaft wird der Quadrupol oft als Massenfilter und nicht als Massenanalysator bezeichnet.

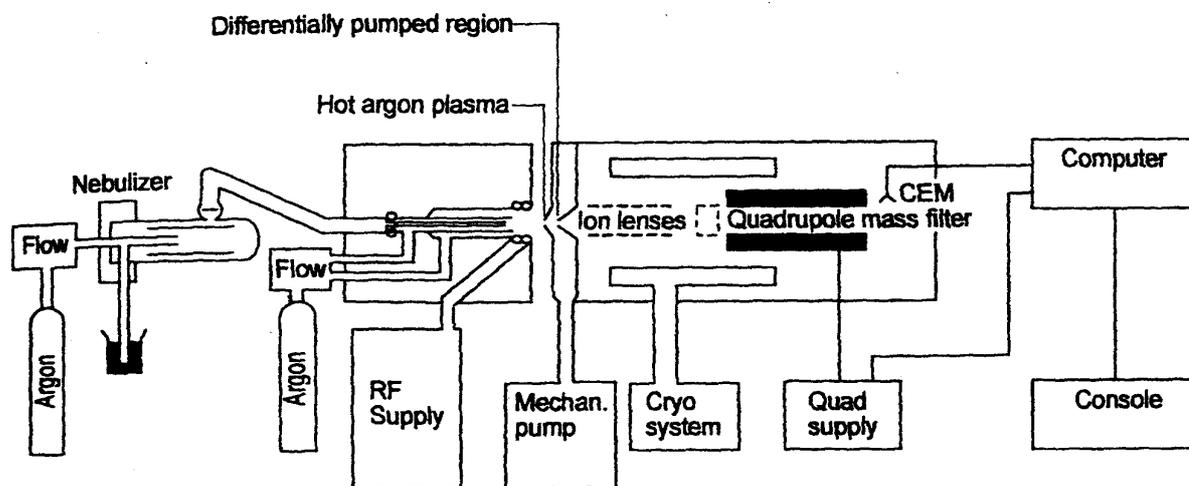
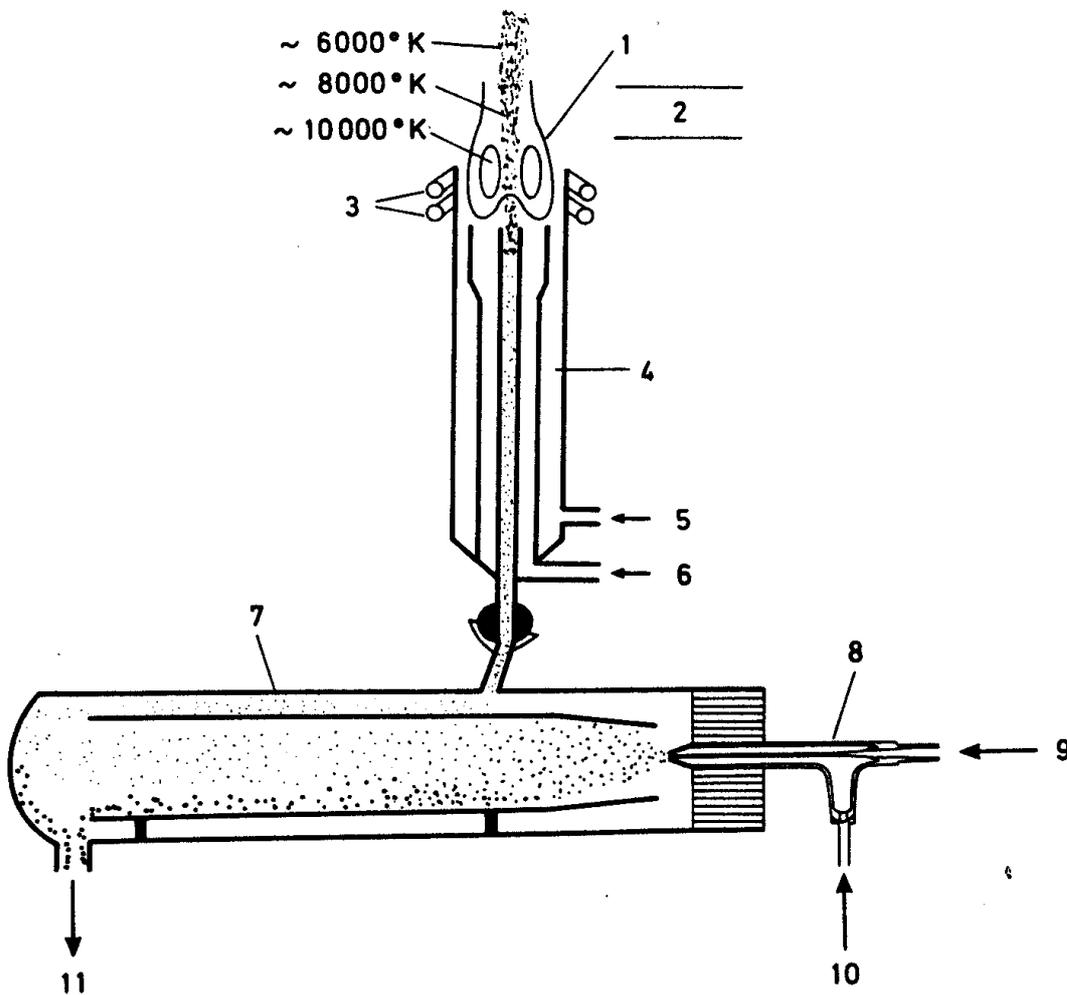


Abb. 3.3. Schematischer Aufbau eines Quadrupol-ICP-MS (Elan 5000, Perkin Elmer; SCHRAMMEL et al. 1999)

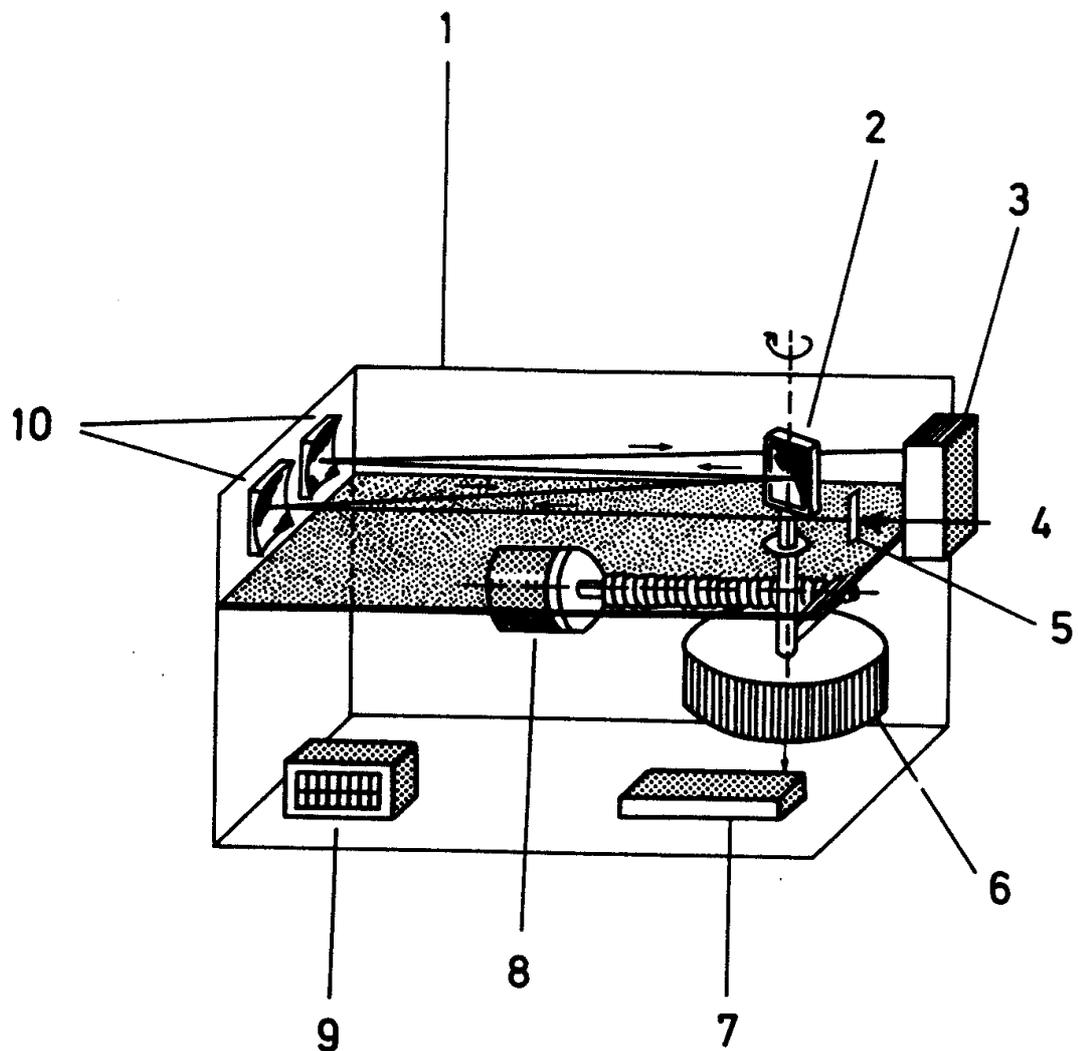
ICP-AES (nach HEINRICHS & HERRMANN 1990). Die Elementkonzentrationen für Ba, Fe, Mn, Zn, V und Ti wurden am ICP-AES (Plasma 400, Perkin Elmer, Offenbach) bestimmt. Dieses Analysengerät besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, einem Plasmabrenner, einem hochauflösenden Spektrometer und einem Rechner zur Steuerung der Messanordnung und der Datenausgabe. Die Probe – i.d.R. eine Aufschlusslösung – wird mit Hilfe eines Argon-Trärgases dem Plasma als Aerosol axial zugeführt (Abb. 3.4). Im Plasma entsteht ein Tunnel, in dem die Probe bei hohen Temperaturen und längerer Verweilzeit verdampft und angeregt wird. Das Spektrometer empfängt Strahlung aus der Beobachtungszone oberhalb



- | | |
|----------------------------------------------|----------------------------|
| 1 Plasma | 7 Zerstäuberkammer (Scott) |
| 2 Beobachtungszone | 8 Zerstäuber (Meinhard) |
| 3 Induktionsspule | 9 Probelösung (1-3 ml/min) |
| 4 Plasmabrenner (3 konzentrische Quarzrohre) | 10 Argon (0,5-1,5 l/min) |
| 5 Argon (10-20 l/min) | 11 Abfluß |
| 6 Argon (0,2-1 l/min) | |

Abb. 3.4. Plasmabrenner mit Zerstäubersystem (HEINRICHS & HERRMANN 1990)

der stromführenden Plasmazone. Im Spektrometer wird das Licht spektral mit Hilfe eines Gittermonochromators zerlegt (Abb. 3.5). Die Linienintensitäten werden nacheinander gemessen. Die Ansteuerung der Linien erfolgt mit Hilfe eines Winkelkodierers, der starr mit der Gitterachse verbunden ist. Die Winkelauflösung beträgt 10^{-4} Grad. Mittels Lampe und Photodiode werden pro Umdrehung 3,6 Millionen Impulse gemessen und an den Rechner weitergegeben. Auf diese Weise kann die Gittereinstellung und somit die Wellenlänge bestimmt werden. Der Rechner gibt diese Information an die Schrittsteuerung weiter.



- | | | | |
|---|-------------------------------------|----|------------------------|
| 1 | Gittermonochromator (Czerny-Turner) | 6 | Winkelkodierer |
| 2 | Gitter | 7 | Pulselektronik |
| 3 | SEV (Photomultiplier) | 8 | Schrittmotor |
| 4 | Licht vom Plasma (Beobachtungszone) | 9 | Temperaturstabilisator |
| 5 | Eintrittsspalt | 10 | Spiegel |

Abb. 3.5. Gittermonochromator mit Winkelcodierer und Schrittmotor (HEINRICHS & HERRMANN 1990)

Ein Photomultiplier misst schließlich den Photonenstrom der ausgewählten Spektrallinie und erzeugt proportional dazu einen elektrischen Strom. Dieser wird in einen Kondensator geladen. Das Zeitintegral des Stromes ist dann eine Ladung auf dem Kondensator. Die Ladung wird von einem Analog-Digital-Wandler abgelesen und digitalisiert. Der Digitalwert ist ein Maß für die spektrale Strahlendichte bzw. die Intensität einer Spektrallinie. Die Messung der Konzentration unbekannter Probelösungen erfolgt durch den Vergleich der Intensitäten von Bezugs- und Probelösungen.

Fließinjektions-Hydrid-AAS (Nölte 1991). Die Selenbestimmung erfolgte mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) 4100 (Perkin Elmer, Überlingen) in Verbindung mit einem Fließinjektionssystem FIAS 200 (Perkin Elmer, Überlingen). Mit Hilfe des Fließinjektionssystems wurde die Probe (Aufschlusslösung) mit der Reduktionslösung (hier: 0,2% Natriumborhydrid in 0,05% Natronlauge) durchmischt. Dabei entsteht Selenhydrid (gasförmig). Im Gas-Flüssigkeitsseparator wird das Gas von der flüssigen Probe getrennt und mittels Trägergasstrom (Argon) zur Quarzküvette (900 °C) transportiert. Dort wird das Selenhydrid zum gasförmigen Metallatom umgesetzt und anschließend durch Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie quantifiziert. Dazu wird Licht des zu bestimmenden Elements (Selen) aus einer elektrodenlosen Entladungslampe (EDL) durch die „Atomwolke“ geschickt. Die Schwächung des Lichtstrahls wird von einem Detektor erfasst. Die messbare Extinktion ist entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional der Konzentration der Atome des fraglichen Elements und damit der Konzentration dieses Elements in der zerstäubten Lösung.

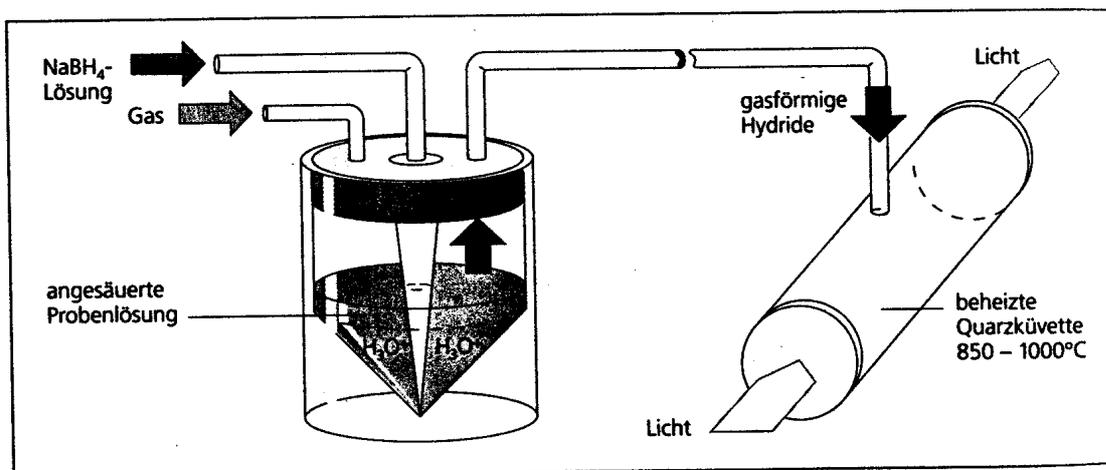


Abb. 3.6. Hydrid-Technik: Bildung von gasförmigen Hydriden durch Reaktion mit Natriumborhydrid und Zersetzung (Atomisierung) der Hydride in der beheizten Quarzküvette (SCHWEDT, 1995).

Der wesentliche Vorteil der Hydridtechnik ist die hohe Empfindlichkeit. Diese wird durch die Überführung in gasförmiges Hydrid erreicht. Die Empfindlichkeit kann sowohl mechanisch als auch chemisch beeinflusst werden (z.B. Probenvolumina, Größe der Probenschlaufe, Länge der Reaktionszeit, Trägergasfluss).

3.2.4 Rückstandsbestimmung

Bei den aufgeschlossenen Proben wurde festgestellt, dass durch den Salpetersäuredruckaufschluss nicht alle Bestandteile vollständig in Lösung gebracht werden konnten. Dieser Rückstand sollte quantifiziert werden, um einen Eindruck zu bekommen, welchen Gewichtsanteil der Rückstand an der Einwaage hat. Eine chemische Analyse des Rückstandes erfolgte nicht.

Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum. Für die Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum wurde keine Rückstandsbestimmung durchgeführt.

Proben aus Nordrhein-Westfalen. Bei der Rückstandsbestimmung wurde wie folgt vorgegangen. Der Überstand (Aufschlusslösung) über dem verfestigten Rückstand wurde vorsichtig mit einer Pipette abgenommen. Dieser Überstand wird für eventuelle Nachmessungen aufbewahrt. Der verbleibende Rückstand sowie etwas Lösung wurde auf ca. 10 ml mit doppeltdestilliertem Wasser aufgefüllt, um Salze auszuwaschen, die das Gewicht des Rückstandes verfälschen könnten, und zentrifugiert (Einstellungen vgl. Kapitel 3.2.2). Der Überstand (jetzt nur noch Wasser und eventuell gelöste Salze) wurde erneut abgenommen und verworfen. Der Rückstand in der verbleibenden Lösung wurde nochmals auf ca. 10 ml aufgefüllt und zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand (wiederum nur Wasser und eventuell gelöste Salze) ein letztes Mal abgenommen und verworfen. Die restliche Lösung samt Rückstand wurde bei 80 °C im Trockenschrank zur Trockne eingengt. Danach wurden die Röhren einschließlich Rückstand gewogen. Anschließend wurden die Röhren ausgespült, getrocknet und leer gewogen. Die Differenz ergab den unlöslichen Anteil der Proben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Qualitätssicherung beim Flechtenmonitoring

Bisher wurden epilithische Flechten nur bei wenigen Biomonitoring-Studien eingesetzt. Aus diesem Grund wurden sowohl bei der Probennahme als auch bei der Probenaufbereitung verschiedene Parameter untersucht, um diese Arbeitsvorgänge zu optimieren. Für die Qualitätssicherung in analytischer Hinsicht wurden Bestimmungsgrenzen ermittelt und Referenzmaterialien eingesetzt.

4.1.1 Depositionsversuch

Der Depositionsversuch soll Aufschluss darüber geben, ob nennenswerte Mengen an atmosphärisch eingetragenen Stoffen an Flechten anhaften oder nicht. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Der eine 1998 nur einen Tag nach einem Regenereignis und der andere 1999, nachdem es zehn Tage nicht geregnet hatte. Offensichtlich beeinflusst ein Regenereignis die Elementkonzentrationen in Flechten nicht. Bei beiden Versuchen wurden sehr ähnliche Gehalte in den nicht abgespritzten und in den abgespritzten Thallushälften gefunden (Abb. 4.1 und 4.3). Das Bestimmtheitsmaß (nach Pearson) zwischen den nicht abgespritzten und den abgespritzten Thallushälften ist in der Regel größer als 0,8 (Ausnahmen Versuch 1998: Cd, Sn und Zn; Versuch 1999: Ba, Pb, Se und Tl) und belegt die Übereinstimmung der Elementgehalte in abgespritzten und in nicht abgespritzten Proben. Andere Autoren fanden bei ähnlichen Versuchen mit unterschiedlichen Flechten widersprüchliche Ergebnisse (BETTINELLI et al. 1996; CALLIARI et al. 1995; CANIGLIA et al. 1994; LAWREY & RUDOLPH 1975). Die mit Wasser gereinigten Flechten wiesen niedrigere Al-, Fe- und Mn- Gehalte auf. Die anderen untersuchten Elemente (Ca, Cu, K, Mg, P und Zn) wurden durch das Abspülen mit Wasser nicht beeinflusst (LAWREY & RUDOLPH 1975). Bei weiteren Untersuchungen wurden in gewaschenen Flechten niedrigere Gehalte gefunden als in ungewaschenen. Dort wurden

- As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Th, Ti, U, Yb, Zn, Zr (Ausnahmen: Eu, Se, V, W; BETTINELLI et al. 1996)
- Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, S, Zn (CALLIARI et al. 1995)
- Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn (CANIGLIA et al. 1994) untersucht.

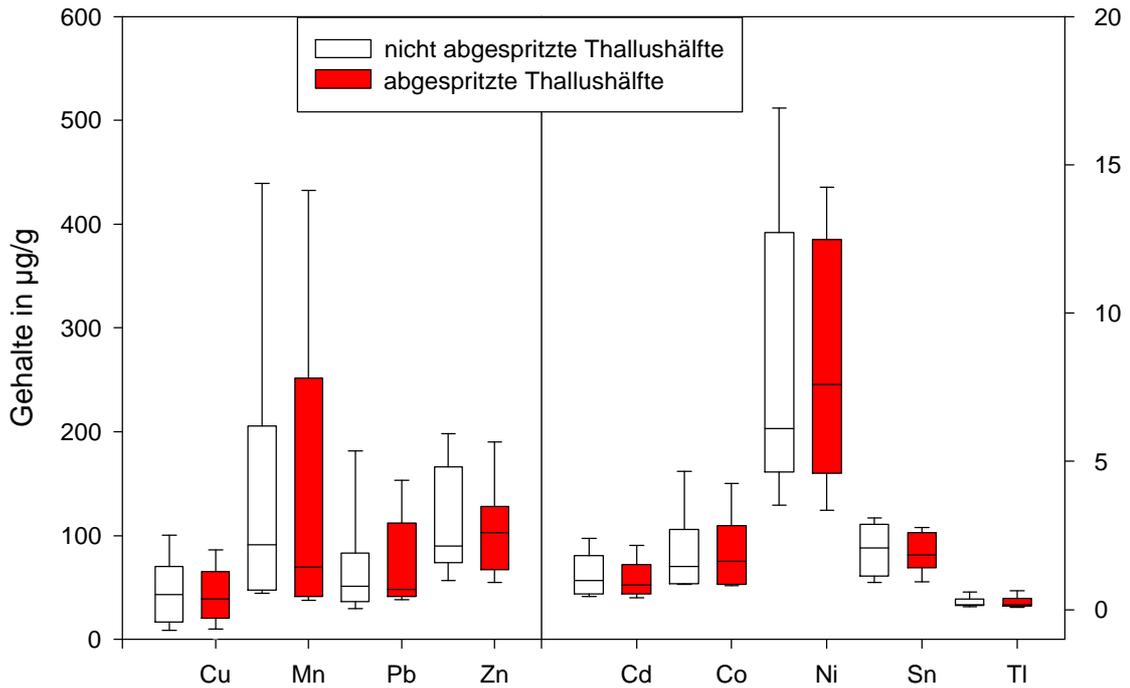


Abb. 4.1. Depositionsversuch 1998, Vergleich nicht abgespritzte und abgespritzte Thallushälften. Für diese Abbildung wurden die Ergebnisse von allen abgespritzten (rot) bzw. nicht abgespritzten (weiß) Proben zusammengefasst und für jedes der untersuchten Elemente dargestellt. Die Standorte blieben dabei unberücksichtigt.

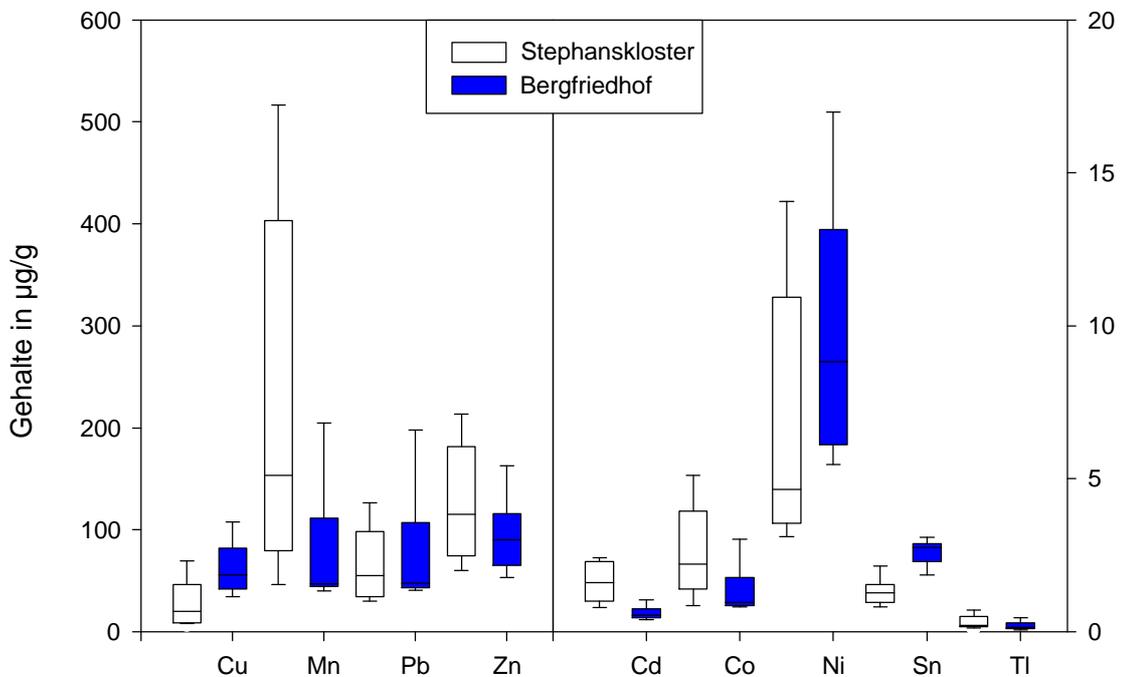


Abb. 4.2. Depositionsversuch 1998; Vergleich zwischen den verschiedenen Standorten. Die Ergebnisse der abgespritzten und nicht abgespritzten Proben wurden für jeden Standort zusammengefasst. In dieser Abbildung werden die Elementgehalte in *L. muralis* an den Standorten Stephanskloster (weiß) und Bergfriedhof (blau) miteinander verglichen.

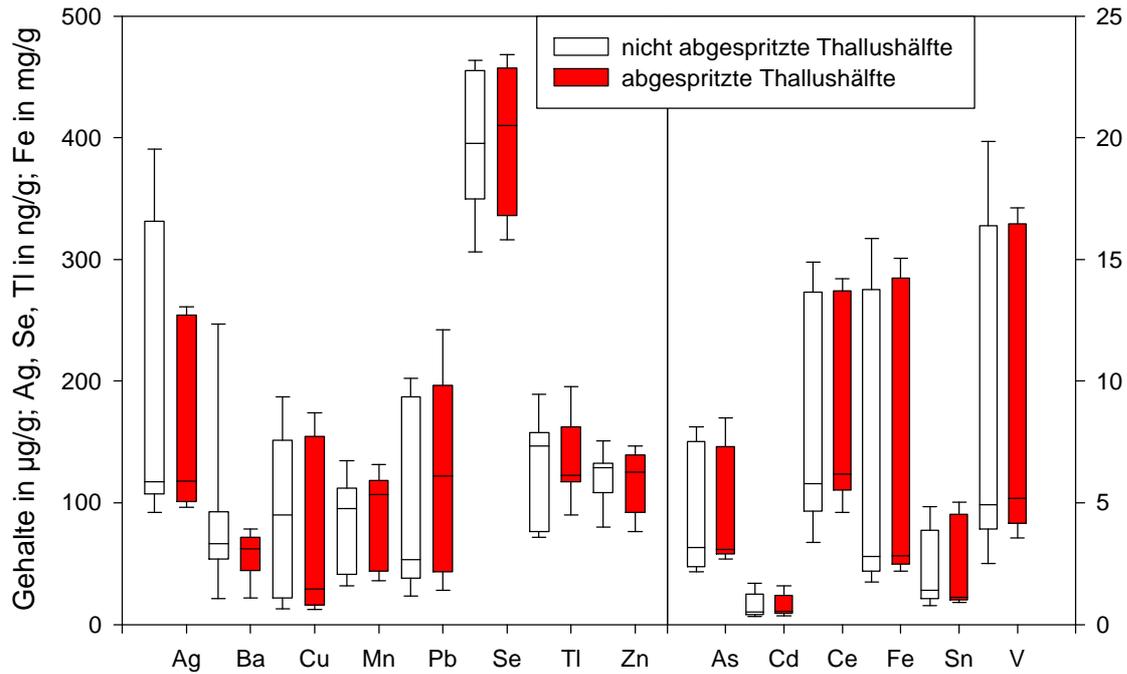


Abb. 4.3. Depositionsversuch 1999; Vergleich nicht abgespritzte und abgespritzte Thallushälften. Für diese Abbildung wurden die Ergebnisse von allen abgespritzten (rot) bzw. nicht abgespritzten (weiß) Proben zusammengefasst und für jedes der untersuchten Elemente dargestellt. Die Standorte blieben dabei unberücksichtigt.

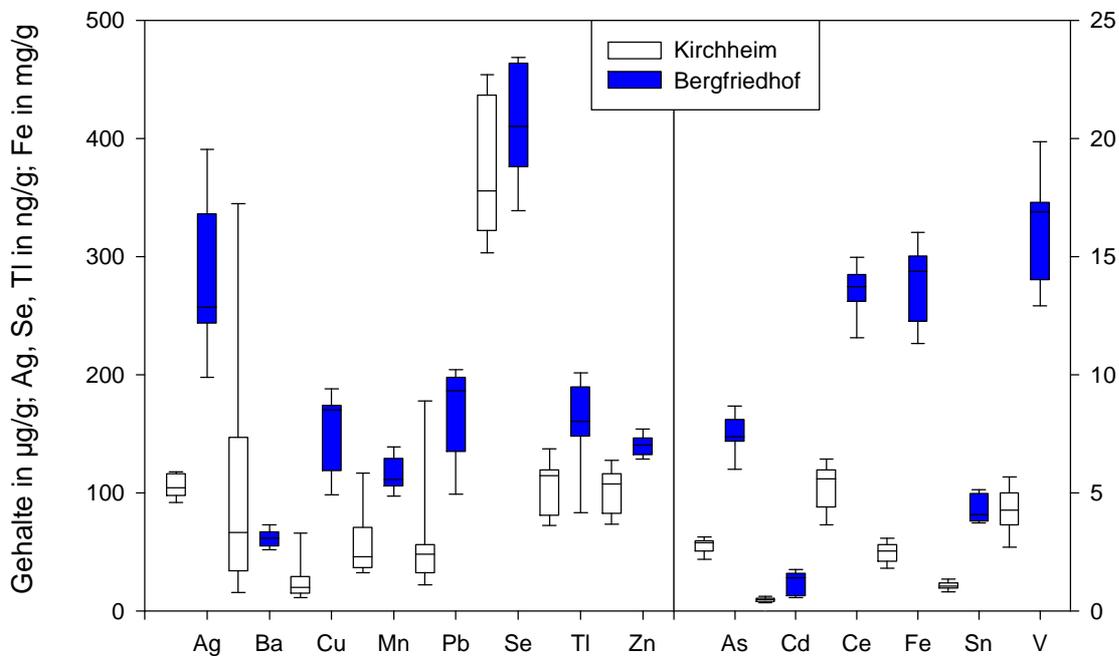


Abb. 4.4. Depositionsversuch 1999; Vergleich zwischen den verschiedenen Standorten. Die Ergebnisse der abgespritzten und nicht abgespritzten Proben wurden für jeden Standort zusammengefasst. In dieser Abbildung werden die Elementgehalte in *L. muralis* an den Standorten Kirchheim (weiß) und Bergfriedhof (blau) miteinander verglichen.

Die Unterscheidung zwischen hohen und niedrigen Konzentrationen in ungewaschenen bzw. gesäuberten Flechten wie sie in der Literatur beschrieben werden, trifft für den Depositionsversuch der vorliegenden Arbeit nicht zu. Es kann lediglich festgehalten werden, dass die Elementgehalte an unterschiedlichen Standorten – Stephanskloster und Bergfriedhof oder Kirchheim und Bergfriedhof – verschieden sind (Abb. 4.2 und 4.4). Für den Depositionsversuch von 1998 gilt, dass am Standort Stephanskloster die Elemente Cd, Co und Mn höhere Gehalte aufweisen als am Standort Bergfriedhof; Cu und Sn niedrigere. Die übrigen Elemente weisen ungefähr dieselben Konzentrationen an beiden Standorten auf. Für weitere Proben, die im Rahmen der Pilotstudie im Rhein-Neckar-Raum (vgl. Kapitel 4.2.2) genommen wurden, können die höheren Cd-, Co- und Mn-Gehalte am Standort Stephanskloster bestätigt werden. Allerdings weisen Sn und Zn ebenfalls höhere Konzentrationen auf als am Standort Bergfriedhof. Vermutlich können diese Unterschiede mit der Varianz der Elementgehalte in Einzelflechten (vgl. Kapitel 4.3) begründet werden. Im Rahmen des Depositionsversuches wurden an jedem Standort vier Proben entnommen für die Pilotstudie nur drei. Bei beiden Standorten handelt es sich um Straßenstandorte, die mehr oder weniger gleich beeinflusst sind. Für den 1999 durchgeführten Abspritzversuch sind die Unterschiede der Elementkonzentrationen an den beiden Standorten deutlicher. Der eine Standort liegt in einem Wohngebiet (Kirchheim) und der andere (Bergfriedhof) an der Bundesstraße B3. Für mehr als die Hälfte der gemessenen Elemente (Ag, As, Cd, Ce, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, V und Zn) wurden niedrigere Elementgehalte am Standort Kirchheim als am Standort Bergfriedhof gefunden. Untersuchungen aus dem Rhein-Neckar-Raum (vgl. Kapitel 4.2.2) führten zum gleichen Ergebnis (Ausnahme Tl). Vermutlich sind die höheren Konzentrationen am Straßenstandort auf ein höheres Verkehrsaufkommen zurückzuführen. As, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, V und Zn werden durch den Straßenverkehr (Autos, Busse, LKWs, Straßenbahn) abgegeben (HEINRICHS & BRUMSACK 1997). Möglicherweise werden diese Stoffe auch durch weitere Verbrennungsprozesse (Krematorium auf dem Bergfriedhof, Zementfabrik südlich des Friedhofes) freigesetzt und dort abgelagert.

Fazit. Die untersuchten Elementgehalte in der Flechte *L. muralis* scheinen durch Regenereignisse nicht beeinflusst zu werden. Bei einer Probennahme muss hinsichtlich der Elementgehalte in der Flechte *L. muralis* keine Rücksicht auf Niederschlagsereignisse genommen werden.

4.1.2 Elementgehalte im Gesteinsuntergrund

Die Elementanalysen in den Gesteinsproben dürfen nicht als Gesteinsvollaufschluss verstanden werden. Die Gesteinsproben wurden bewusst nur mit HNO₃ aufgeschlossen, da überprüft werden sollte, welche Elementgehalte diese Säure aus dem Gestein lösen kann. Als Gesteinsarten wurden Sandstein und Marmor beprobt und analysiert, weil von diesen Substraten die meisten Proben genommen wurden. Für jede Gesteinsart lagen vier Proben vor. Da für die Aufschlüsse nur eine geringe Probenmenge (200 mg) verwendet wurde und nur wenige Proben zur Verfügung standen, kann es vorkommen, dass die Ergebnisse einzelner Elemente sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden (für Sandstein: As, Ba, Co, Mn, Se, Sn; für Marmor: Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Ni; Tab. 4.1 und 4.2).

Tab. 4.1. Vergleich der Elementgehalte in Sandsteinproben mit Literaturdaten

Element	Min – Max (Median) dieser Arbeit	Literaturvergleichswerte	
		TUREKIAN ^a	REIMANN ^b
Ag (µg/g)	0,06 – 0,31 (0,13)	0,0X	0,003
As (µg/g)	1,8 – 31,1 (14,9)	1,0	0,5
Ba (µg/g)	50 – 3911 (253)	X0	300
Cd (µg/g)	0,15 – 1,16 (0,4)	0,0X	< 0,04
Ce (µg/g)	24 – 73 (45)	92	30
Co (µg/g)	2,8 – 42,7 (8,2)	0,3	0,3
Cu (µg/g)	4,3 – 24,5 (10,6)	X	2,0
Fe (mg/g)	11 – 67 (25)	9,8	10
Mn (µg/g)	86 – 5455 (150)	X0	100
Ni (µg/g)	16 – 142 (30)	2	2
Pb (µg/g)	46 – 178 (84)	7	10
Se (µg/g)	0,04 – 0,63 (0,30)	0,05	0,01
Sn (µg/g)	0,07 – 1,02 (0,21)	0,X	0,6
Tl (µg/g)	0,21 – 0,90 (0,26)	0,82	0,4
V (µg/g)	17 – 37 (25)	20	20
Zn (µg/g)	107 – 131 (126)	16	20

Legende: ^aTUREKIAN & WEDEPOHL 1961

^bREIMANN & DE CARITAT 1998

X gibt die Größenordnung an

Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Median der Elementgehalte in den Sandsteinproben für Ba^b, Ce^b, Fe^{a+b}, Mn^b, Sn^{a+b}, Tl^b, V^{a+b} (a oder b steht für das entsprechende Literaturzitat, vgl. Legende für Tab. 4.1). Die übrigen Elemente wiesen höhere Gehalte auf als in der Literatur angegeben sind.

Die Mediane der ermittelten Elementgehalte für Marmor stimmen mit den Literaturwerten für Ag^a, As^{a+b}, Ba^a, Cd^b, Ce^a, Co^a, Cu^b, Ni^{a+c}, Pb^a, Se^a, Sn^{a+b}, Tl^a, V^a überein. Die Literaturwerte liegen für Fe^{a,b+c} und Zn^{a+b} niedriger und für Mn höher.

Tab. 4.2. Vergleich der Elementgehalte in Marmorproben mit Literaturdaten

Element	Min – Max (Median) dieser Arbeit	Literaturvergleichswerte		
		TUREKIAN ^a	REIMANN ^b	RUPPERT ^c
Ag (µg/g)	0,03 – 0,07 (0,06)	0,0X	0,01	
As (µg/g)	0,51 – 3,5 (1,8)	1,0	1,5	
Ba (µg/g)	32 – 2571 (192)	190	90	
Cd (µg/g)	0,07 – 0,80 (0,30)	0,0X	0,1	
Ce (µg/g)	4,1 – 34,6 (28,2)	35	12	
Co (µg/g)	5,8 – 127 (7,3)	7	0,1	
Cu (µg/g)	2,3 – 156 (4,9)	30	6	31 ± 12
Fe (mg/g)	27 – 76 (35)	9,0	5	6,6 ± 1,2
Mn (µg/g)	146 – 1255 (209)	1000	700	1300 ± 230
Ni (µg/g)	17 – 1241 (28)	30	5	49 ± 24
Pb (µg/g)	3,4 – 22,6 (13,4)	9	5	
Se (µg/g)	0,12 – 0,18 (0,16)	0,17	0,025	
Sn (µg/g)	0,11 – 0,62 (0,18)	0,X	0,3	
Tl (µg/g)	0,09 – 0,21 (0,18)	0,16	0,05	
V (µg/g)	30 – 71 (53)	20	15	
Zn (µg/g)	32 – 145 (135)	35	40	159 ± 48

Legende: ^aTURKIAN & WEDEPOHL 1961
^bREIMANN & DE CARITAT 1998
^cRUPPERT 1987
X gibt die Größenordnung an

Die Elementgehalte in den Gesteinsproben werden mit denen der ME- und MM-Proben verglichen, um zu überprüfen, ob durch den Gesteinsanteil⁷ in den Flechtenproben die Elementgehalte beeinflusst werden können (Abb. 4.5). Die analysierten Gesteinsproben weisen lediglich für die Elemente Pb und Zn ähnliche Gehalte auf wie für die ME- und MM-Proben. Die Ag-, Cd-, Cu-, Se- und Sn-Konzentrationen sind in den Gesteinsproben niedriger als in den Probenkollektiven ME und MM. Höhere Gehalte werden in den Gesteinsproben für die Elemente As, Ba, Ce, Fe, Mn, Tl und V gefunden.

⁷ Bei der Probennahme lässt es sich bei sehr rauen Gesteinsoberflächen nicht vermeiden, dass etwas Gesteinsabrieb in die Probe gelangt. Dieser Abrieb (und noch andere Bestandteile) ist als Rückstand in den Proben zu finden (Kapitel 4.1.3).

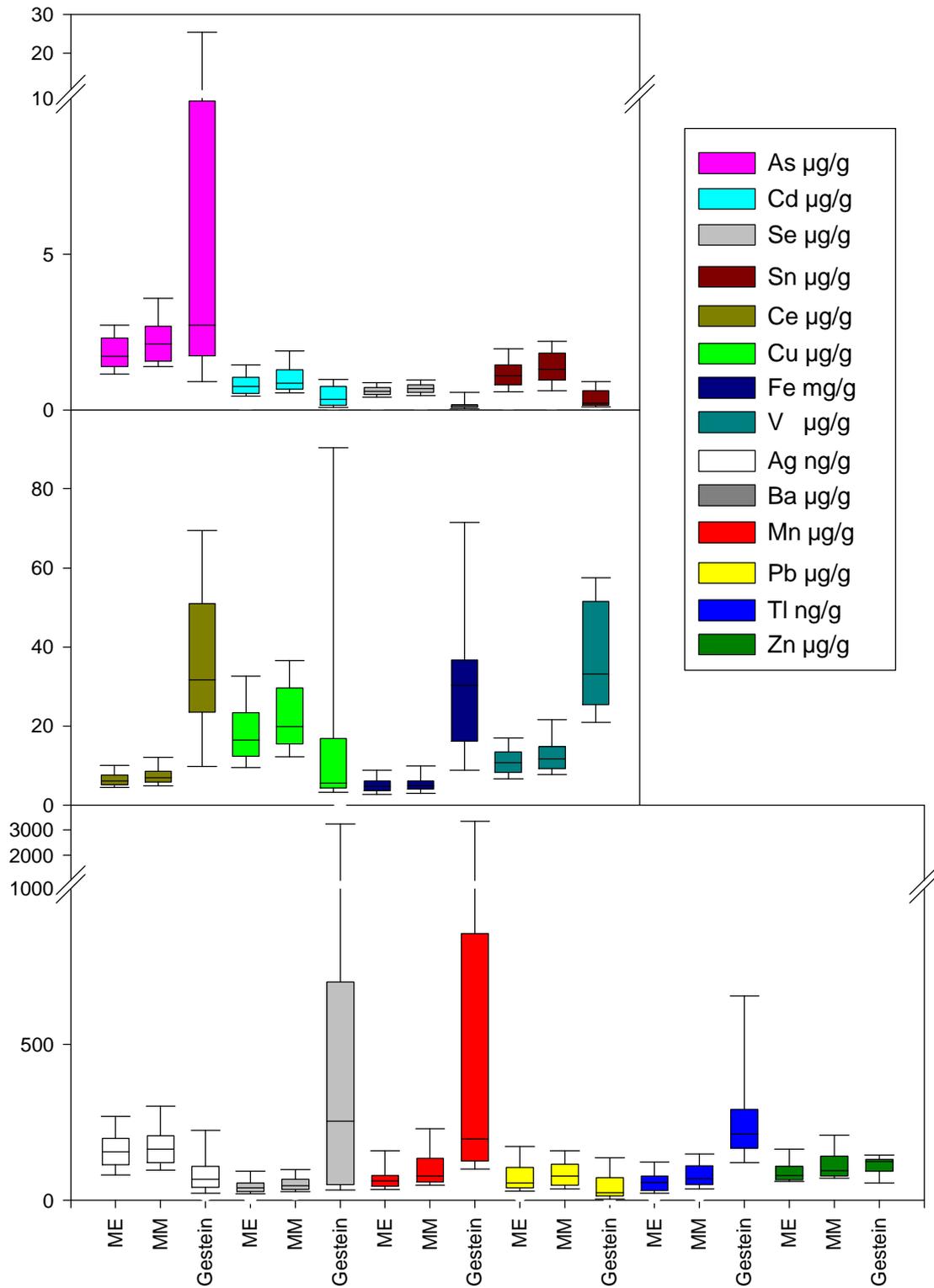


Abb. 4.5. Vergleich verschiedener Elementgehalte in den Probenkollektiven ME, MM sowie Gestein

Fazit. Die analysierten Elementgehalte in den Gesteinsproben stimmen für Ba, Ce, Fe, Mn, Sn, Tl und V in Sandstein und für Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cu, Ni, Pb, Se, Sn, Tl und V in Marmor gut mit Werten aus der Literatur überein. Ein Vergleich der Probenkollektive ME, MM sowie Gestein zeigt nur für Pb und Zn einen ähnlichen Konzentrationsbereich, wohingegen die Gehalte von Ag, Cd, Cu, Se, Sn in den Gesteinsproben niedriger und die Gehalte von As, Ba, Ce, Fe, Mn, Tl und V in den Gesteinsproben höher sind.

4.1.3 Rückstandsbestimmung

Es sollte geklärt werden, wie groß der Rückstand in den Aufschlusslösungen ist und ob die Rückstände in den Parallelaufschlüssen vergleichbar sind. Darüber hinaus soll überprüft werden, ob der Gesteinsanteil, der vermutlich einen Großteil der Rückstände ausmacht, mit den Elementgehalten korreliert.

Der absolute Rückstand ist abhängig von der Einwaagemenge. Diese schwankte zwischen 50 und 200 mg. Um die Vergleichbarkeit der Rückstände bei unterschiedlichen Einwaagen zu gewährleisten, wurde der absolute Rückstand einer Probe auf die tatsächliche Einwaage bezogen und in Prozent angegeben.

Die Proben enthalten zwischen <1% und 30% Rückstand (Ausnahme Gesteinsproben). Die Rückstände wurden in 6 Klassen (0% bis 5%, > 5% bis 10%; > 10% bis 15%; > 15% bis 20%; > 20% bis 25% und > 25% bis 30%) eingeteilt. Für die Gesteinsproben, die Rückstände bis 87% aufweisen, wurden nur 5 Klassen ausgewiesen (0% bis 20%; >20% bis 40%; >40% bis 60%; >60% bis 80%; >80% bis 100%). Für jede Klasse wurden die entsprechenden Häufigkeiten ermittelt und aufgetragen (Abb. 4.6). Für alle Probenkollektive gilt, dass in einer der untersten Klassen (0% bis 5% oder >5% bis 10%; für Gestein 0% bis 20% oder > 20% bis 40%) die größten Häufigkeiten auftreten (Abb. 4.6 und 4.7). Für die Probenkollektive ME-Reste, Depositionsversuch und Gestein liegen 50% der Rückstände innerhalb dieser zwei Klassen, für die Probenkollektive Mahlversuch und MM-Proben über 70%, für die Probenkollektive ME-Proben und Einzelproben über 80% sowie für die Probenkollektive Homogenitätsstudie und Untersuchungen auf Thallium über 90%.

Für die Probenkollektive ME-Proben, MM-Proben, Homogenitätsstudie, Depositionsversuch, Mahlversuch und Gestein war ausreichend Material vorhanden, so dass für jede Probe ein zweiter Aufschluss durchgeführt werden konnte. Das Bestimmtheitsmaß (nach Pearson) gibt Auskunft darüber, ob die Rückstände in beiden Aufschlüssen übereinstimmen. Für die Probenkollektive ME-Proben, MM-Proben und Mahlversuch wurden Bestimmtheitsmaße von

mindestens 0,8 erreicht. Läßt man bei den Probenkollektiven Homogenitätsstudie, Depositionsversuch und Gestein 1 bzw. 2 Ausreißer⁸ unberücksichtigt, so werden auch hierfür Bestimmtheitsmaße von mindestens 0,8 erreicht. Diese gute Übereinstimmung deutet darauf hin, dass unlösliche Rückstände gleichmäßig in den Proben verteilt und die Proben hinsichtlich dieses Kriteriums homogen sind.

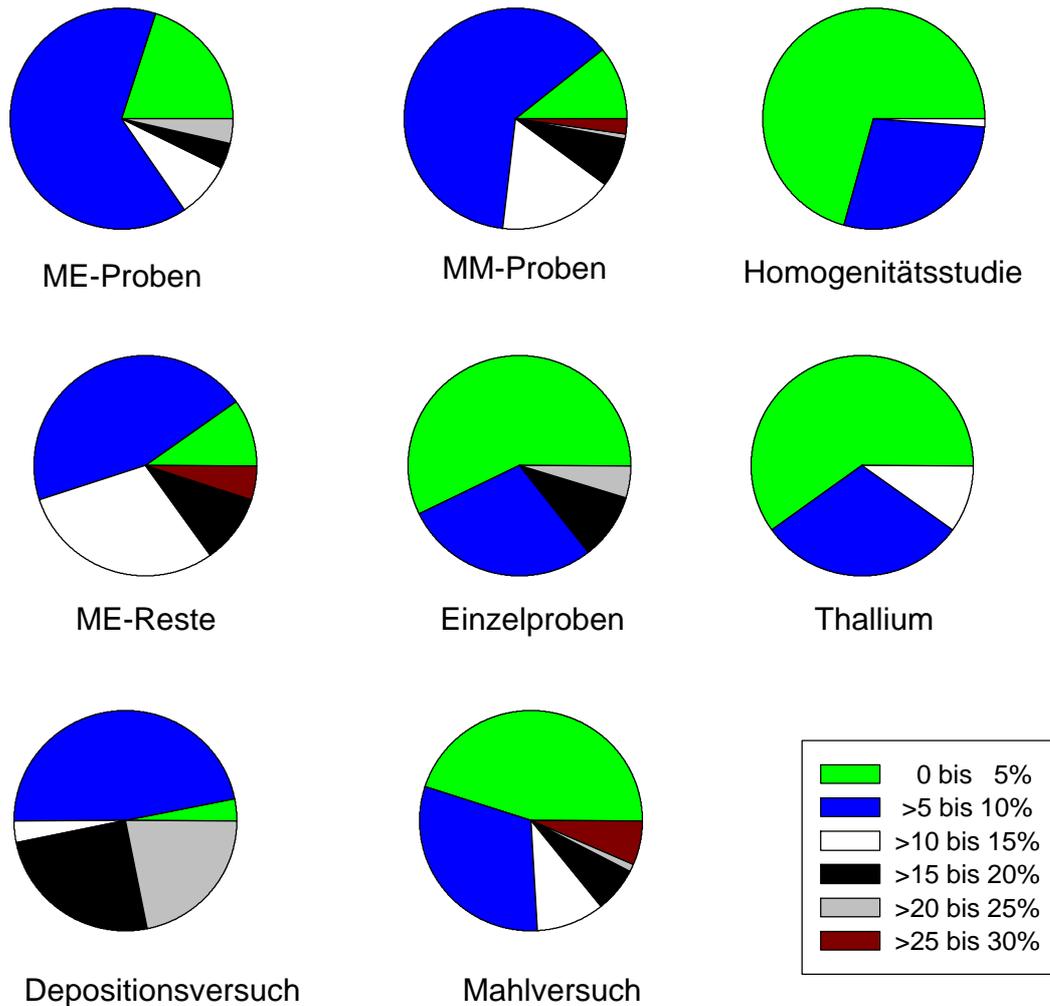
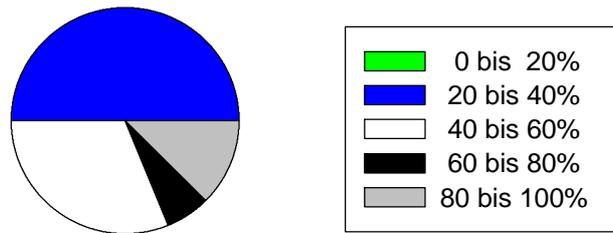


Abb. 4.6. Rückstände in verschiedenen Probenkollektiven. Die Rückstände werden in 6 Klassen eingeteilt: 0 bis <5% grün, ≥ 5 bis <10% blau, ≥ 10 bis <15% weiß, ≥ 15 bis 20% schwarz, ≥ 20 bis 25% grau und ≥ 25 bis 30% braun.

⁸ Definition für Ausreißer: ist der Wert einer Probe größer als die vierfache Standardabweichung vom Mittelwert (Berechnung der Standardabweichung und des Mittelwertes ohne den fraglichen Ausreißer), so ist dieser Wert als Ausreißer anzusehen (BAHRENBURG et al. 1990).



Gestein

Abb. 4.7. Rückstände in den Gesteinsproben. Da die Rückstände in den Gesteinsproben höher sind, mussten andere Klassen gewählt werden. 0 bis <20% grün, ≥ 20 bis <40% blau, ≥ 40 bis <60% weiß, ≥ 60 bis 80% schwarz und ≥ 80 bis 100% grau.

Unter der Annahme, dass durch den Salpetersäureaufschluss aus dem unlöslichen Anteil/Gesteinsmehl Elemente in nennenswerten Mengen gelöst werden und somit die Elementkonzentration in den Aufschlusslösungen beeinflusst wird, müssten folgende Übereinstimmungen gefunden werden:

- für die Elemente Ag, Cd, Cu, Se und Sn (niedrige Gehalte in den Gesteinsproben) müssten sehr niedrige Konzentrationen in den Proben gefunden werden, die die höchsten unlöslichen Anteile aufweisen
- Elementkonzentrationen für As, Ba, Ce, Fe, Mn, Tl und V müssten in den Proben mit hohem unlöslichen Anteilen am höchsten sein

Diese Übereinstimmungen konnten nicht gefunden werden (Tab. 4.3). Die Bestimmtheitsmaße (nach Pearson) zwischen den Rückständen in den Proben und den verschiedenen Elementgehalten nehmen Werte kleiner 0,3 an. Würde der Gesteinsanteil in den Proben die Elementgehalte stark beeinflussen, so müsste dies bei Proben mit hohem Gesteinsanteil (Rückstände größer 10%) festzustellen sein. Entweder müssten die Proben mit hohem Gesteinsanteil deutlich niedrigere (Ag, Cd, Cu, Se und Sn) oder höhere Elementgehalte (As, Ba, Ce, Fe, Mn, Tl und V) als die übrigen Proben aufweisen.

Die Ergebnisse zeigen jedoch folgendes Bild (Tab. 4.3):

- Für die Elemente Ag und Tl weisen Proben mit Rückständen größer 10% sowohl die niedrigsten als auch die höchsten Gehalte auf.
- Für die Elemente Ba, Ce, Pb, Sn und Zn weisen Proben mit Rückständen größer 10% weder Minima noch Maxima auf.

- Für die übrigen Elemente (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Se und V) weisen Proben mit Rückständen größer 10% niedrige und die höchsten Elementgehalte auf.

Offensichtlich werden nur vernachlässigbare Anteile von Elementen aus dem Rückstand gelöst, so dass das Elementmuster in den Proben stabil bleibt.

Der unlösliche Rückstand besteht einerseits aus Gesteinsabrieb, der beim Ablösen der Krustenflechte vom Untergrund in die Probe gelangt ist. Andererseits enthält er wahrscheinlich Silikate und Oxide, die auf Flechten abgelagert und eingearbeitet wurden (GOOST 2001).

Anhand von Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop konnten Silikate und Oxide im Mark der Flechte lokalisiert werden (GOOST 2001). Diese extrazellulär gebundenen Silikate und Oxide sind jedoch nicht von Bedeutung beim Biomonitoring.

Tab. 4.3. Korrelation zwischen Rückstandsanteilen und Elementgehalten sowie Vergleich der Minima und Maxima in Proben mit mehr als 10% Rückstand und dem Gesamtprobenkollektiv

		Ag	As	Ba	Cd	Ce	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
		ng/g	µg/g	µg/g	ng/g	µg/g	µg/g	µg/g	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	ng/g	µg/g	ng/g	µg/g	µg/g
Korr.		0,03	0,18	0,02	0,01	0,16	0,04	0,12	0,24	0,24	0,16	0,02	0,02	0,00	0,00	0,20	0,02
R > 10 %	Min	51	1,4	15	317	4,9	1,2	4,7	2,5	31	3,1	26	246	0,06	8,6	4,3	52
	Max	2063	8,8	283	10605	21	582	191	33	548	271	620	1745	5,7	1502	45	419
Gesamt	Min	51	0,4	6,5	219	1,0	0,42	3,5	1,6	13	2,3	10	139	0,06	8,6	2,2	34
	Max	2063	8,8	385	10605	71	582	191	33	548	271	2382	1745	8,8	1502	45	434

Legende: Korr. bedeutet Korrelation zwischen hohen Rückstandsanteilen (> 10%) und verschiedenen Elementgehalten in Proben; R > 10 % steht für Proben mit einem Rückstand größer 10%; Gesamt steht für alle Probenkollektive außer Gestein

Fazit: Der Großteil der Rückstände (50% und mehr) ist für alle Probenkollektive kleiner 10% (Ausnahme Gesteinsproben kleiner 40%). Bei Proben, für die ein Parallelaufschluss durchgeführt werden konnte, wurde eine gute Übereinstimmung der unlöslichen Anteile in beiden Aufschlusslösungen gefunden.

Da keine Übereinstimmung zwischen niedrigen oder hohen Elementgehalten und hohen Rückstandsanteilen in den Proben vorliegt, wurde davon abgesehen, die Elementgehalte der Proben abzüglich ihrer Rückstände neu zu berechnen. Dabei wird in Kauf genommen, dass die so angegebenen Elementkonzentrationen in den Proben sich jeweils auf die gesamte Probeneinwaage (Flechten plus Gestein) und nicht nur auf die Flechtenmenge beziehen. Die Gehalte im Biomonitor können im Extremfall um bis zu 30% höher liegen als im Folgenden angegeben.

4.1.4 Probennahme mit Titanmesser und Geodreieck

Die Flechtenproben wurden mit einem Titanmesser von Grabsteinen abpräpariert. Um sicher zu stellen, dass möglicher Abrieb von der Titanklinge die Elementgehalte in den Flechten nicht beeinflusst, wurden an manchen Standorten Flechten sowohl mit dem Titanmesser als auch mit einem Geodreieck aus Polycarbonat beprobt.

Die Elementkonzentrationen der Proben, die mit dem Titanmesser genommen wurden, unterscheiden sich nicht von denen, die mit dem Geodreieck genommen wurden (Abb. 4.8). Auch die Mediane stimmen für die untersuchten Ergebnisse überein.

Die Bestimmtheitsmaße (nach Pearson) weisen für die Elemente As, Ce, Cu, Fe, Mn, Ti und V Werte größer 0,8 auf. Eliminiert man ein oder zwei Wertepaare, so erhält man auch für die Elemente Ag, Pb, Se, Tl und Zn Bestimmtheitsmaße größer 0,8. Lediglich für die Elemente Ba, Cd und Sn kann keine Übereinstimmung gefunden werden.

Fazit. Da die Wertebereiche für die Mehrheit der Elemente (Ausnahmen Ba, Cd, Sn) für die Proben, die mit dem Titanmesser beprobt wurden, sowie für diejenigen, die mit dem Geodreieck beprobt wurden, übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass möglicher Abrieb der Titanklinge die Elementgehalte in den Proben nicht beeinflusst.

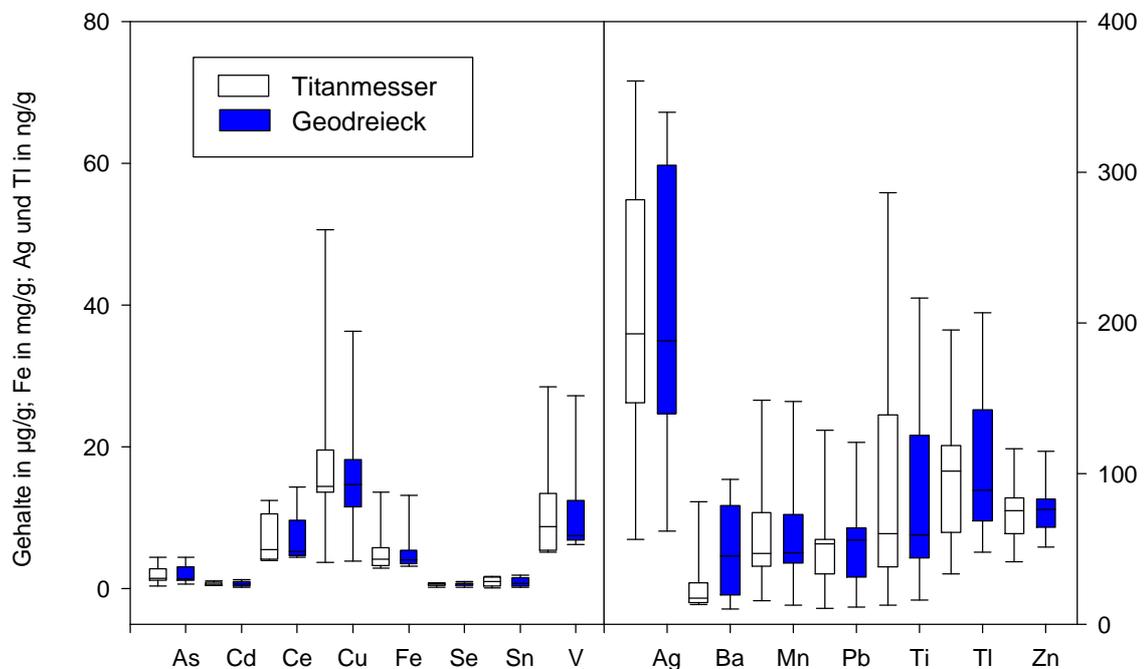


Abb. 4.8. Vergleich verschiedener Elementgehalte bei Probennahme durch Titanmesser (weiß) und Geodreieck (blau)

4.1.5 Mahlversuch

Für den Mahlversuch wurden zwölf gefriergetrocknete Proben verwendet, die jeweils eine Mischprobe von einem Probennahmepunkt darstellen. Jede Probe wurde in drei etwa gleiche Teile geteilt (ergibt insgesamt 36 Proben). Wie alle anderen Proben wurden die Proben des Mahlversuches in PE-Schalen (vgl. Kapitel 3) aufbewahrt. Zuerst wurde das Leergewicht dieser Gefäße bestimmt und anschließend das Gesamtgewicht jeder Probe. Durch Umschütten in weitere leere Gefäße wurden die Proben in gleiche Massenanteile aufgeteilt (Genauigkeit: 10 mg; die Massen der Teilproben lagen zwischen 0,74 g und 3,74 g).

Eine Teilmenge blieb ungemahlen, die zweite wurde bei Zimmertemperatur und die dritte wurde in gefrorenem Zustand (kalt) gemahlen. Sollte die Hypothese, dass Reibungswärme zur Freisetzung von leichtflüchtigen Sn- und Tl- Verbindungen führt, richtig sein, so müssten die Sn- und Tl-Gehalte in den ungemahlenen und in den kalt gemahlenen Proben höher sein als in den Proben, die bei Zimmertemperatur gemahlen wurden. Zudem soll überprüft werden, wie hoch die Co- und Ni-Gehalte sind, ob sich die Co- und Ni-Gehalte in den ungemahlenen und gemahlenen Proben unterscheiden und wie sich die Co- und Ni-Gehalte im Vergleich zum Probenkollektiv MM-Proben verhalten.

Es ist zu erwarten –vorausgesetzt die Elementgehalte sind gleichmäßig in der Probe verteilt–, dass Unterschiede bei den Ergebnissen eines Standortes auf die verschiedenen Mahlbedingungen (ungemahlen, bei Zimmertemperatur und kalt gemahlen) zurückzuführen sind. Als Vergleichswerte wurden beim Mahlversuch die Elementgehalte entsprechender Städte der MM-Proben herangezogen, weil es sich bei beiden Probenkollektiven (Mahlversuch und MM-Proben) um Mischproben handelt.

Die Unterschiede zwischen den Proben des Mahlversuches und den MM-Proben bestehen darin, dass

- die Proben in unterschiedlichen Mühlen gemahlen worden sind und
- die MM-Proben zusammengestellte Mischproben aus zwei bis sechs Mischproben sind.

Für die Elemente Ag, Pb, Ce, Fe und Se werden ähnliche Konzentrationen in den Proben des Mahlversuches (alle 3 Behandlungen) und den MM-Proben gefunden (Abb. 4.9). Die Elementkonzentrationen für As, Ba, Cd, Cu, Mn, Sn, Tl, V und Zn weisen in den MM-Proben i.d.R. höhere Gehalte auf (Ausnahme Tl), liegen jedoch zumindest teilweise innerhalb der Standardabweichung der Proben des Mahlversuches. Da die MM-Proben Mischproben verschiedener Standorte innerhalb einer Stadt darstellen; die Proben des Mahlversuches jedoch Mischproben eines Probennahmestandortes sind, ist die Übereinstimmung beider

Probenkollektive zufriedenstellend (ausgenommen Co und Ni). Die Sn-Konzentrationen sind in den Proben, die bei Zimmertemperatur gemahlen worden sind, am geringsten. Werden die Einzelwerte für die drei Mahlbedingungen aufgetragen (Abb. 4.10), so ist ersichtlich, dass zehn von zwölf Proben die geringsten Sn-Konzentrationen in den bei Zimmertemperatur gemahlten Proben aufweisen. Dieses Ergebnis bestätigt, dass leichtflüchtige Sn-Verbindungen bei ungekühlten Mahlvorgängen verloren gehen. Um ganz sicher zu sein, dass diese Hypothese richtig ist, müsste ein weiterer Versuch durchgeführt werden, der die Sn-spezies in Proben unterschiedlicher Mahlbedingungen untersucht. In den bei Zimmertemperatur gemahlten Proben müssten verschiedene Spezies gar nicht oder in geringeren Konzentrationen als in den kalt gemahlten Proben vorkommen.

Auffällig verhalten sich die MM-Proben für die Elemente Cobalt und Nickel. Da die Cobalt- und Nickel-Gehalte in den MM-Proben um ein Vielfaches höher sind als in den Proben des Mahlversuches und ausserhalb der Standardabweichung der Proben des Mahlversuches liegen, gilt die Vermutung als bestätigt, dass diese enormen Unterschiede auf die unterschiedliche Behandlung beim Homogenisieren zurückzuführen sind. Ein weiteres Argument, das für eine Verunreinigung durch den Mahlprozess spricht, ist folgendes: Proben, die im Sommer 1998 in Jülich mit einem Schweizer Messer mit Edelstahlklinge genommen wurden, weisen lediglich Gehalte von $1,3 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$ Co und $7,3 \pm 2,4 \mu\text{g/g}$ Ni auf, während die Proben vom Sommer 1999 von dergleichen Standorten (Probennahmewerkzeug: Titanmesser mit Teflongriff) Gehalte von $49,6 \pm 5,9 \mu\text{g/g}$ Co und $21,6 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ Ni aufweisen (Die Proben vom Sommer 1998 wurden wie die Rhein-Neckar-Proben behandelt, die Proben von 1999 gehören zum Probenkollektiv NRW vgl. Kapitel 3). Die Proben vom Sommer 1998 weisen dieselbe Größenordnung auf wie die Proben des Mahlversuches. (Weitere Anmerkung: Bei Analysen der UPB wurden bisher noch nie derartig hohe Cobalt- und Nickelgehalte in biologischen Proben gefunden wie im Probenkollektiv NRW.) Aufgrund der vorliegenden Cobalt- und Nickel-Kontamination im Probenkollektiv NRW werden die Cobalt- und Nickel-Gehalte bei der weiteren Besprechung der Ergebnisse nicht betrachtet.

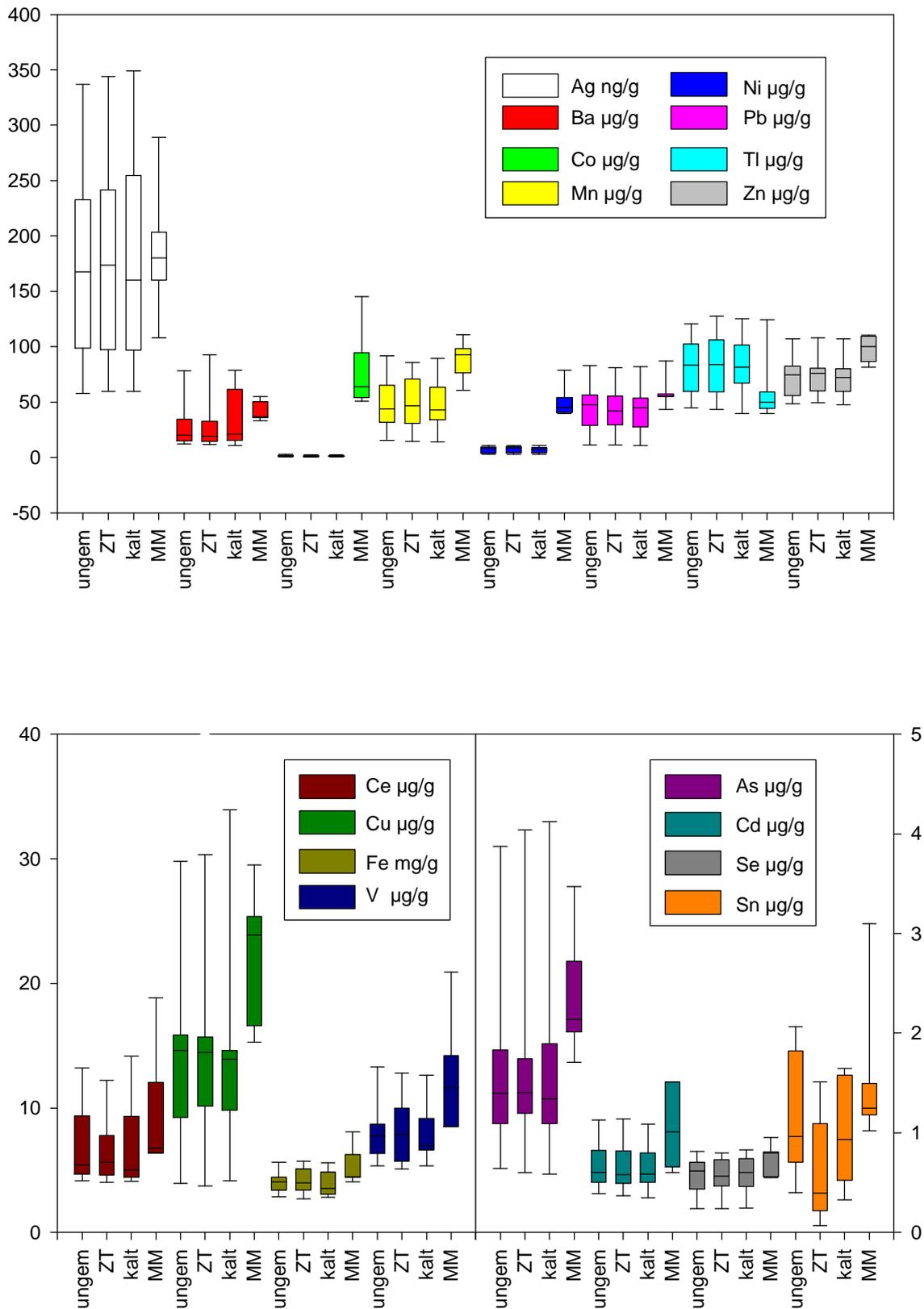


Abb. 4.9. Mahlversuch. Elementgehalte in ungemahlene(n) (ungem), bei Zimmertemperatur (ZT) und in kalt (kalt) gemahlene(n) Proben sowie in den MM-Proben (MM).

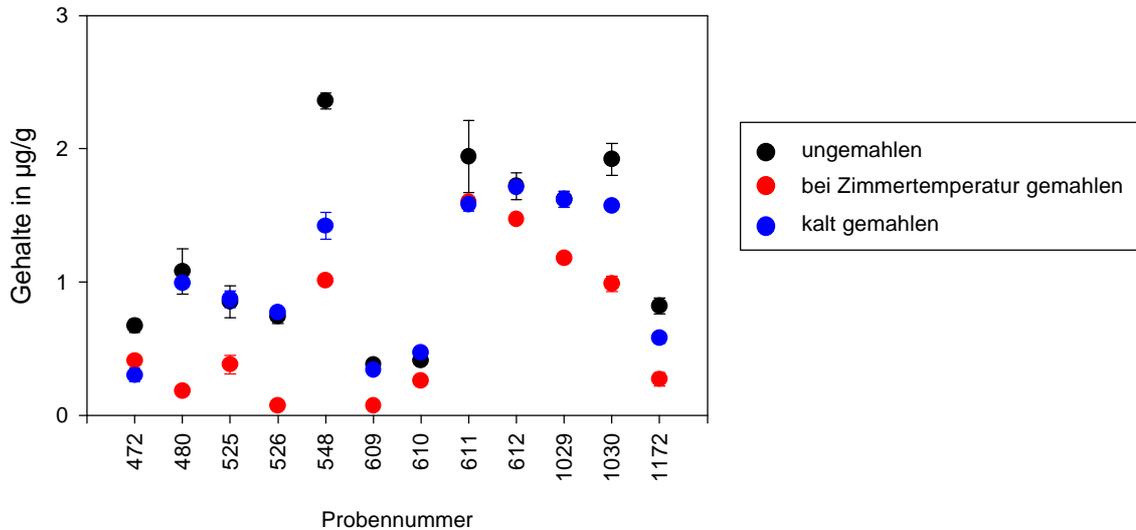


Abb. 4.10. Zinnkonzentrationen bei unterschiedlichen Mahlbedingungen

Die unterschiedlichen Mahlbedingungen nehmen keinen Einfluss auf das Ergebnis (einzige Ausnahme Sn), wie an den Bestimmtheitsmaßen (nach Pearson; Tab. 4.4) zu erkennen ist. In der Regel werden Bestimmtheitsmaße von mindestens $r^2 = 0,8$ erreicht, wenn man von wenigen Ausnahmen absieht.

Tab. 4.4. Bestimmtheitsmaße für den Mahlversuch bei unterschiedlichen Bedingungen und für die MM-Proben

	ungem - ZT	ungem - kalt	ZT - kalt	ungem - MM	ZT - MM	kalt - MM
Ag	0,99	0,97	0,99	0,47	0,53	0,57
As	0,99	0,99	0,99	0,23	0,16	0,19
Ba	0,91	0,82	0,79	0,02	0,00	0,00
Cd	0,97	0,97	0,99	0,00	0,00	0,00
Ce	0,48	0,95	0,39	0,63	0,25	0,55
Co	0,94	0,89	0,94	0,28	0,18	0,26
Cu	0,97	0,98	0,98	0,04	0,04	0,06
Fe	0,72	0,67	0,78	0,00	0,08	0,00
Mn	0,90	0,89	0,96	0,03	0,01	0,01
Ni	0,93	0,83	0,90	0,04	0,00	0,01
Pb	0,99	0,98	0,99	0,01	0,01	0,01
Se	0,95	0,98	0,97	0,00	0,00	0,01
Sn	0,72	0,83	0,77	0,21	0,13	0,29
Tl	0,88	0,84	0,89	0,01	0,03	0,00
V	0,84	0,84	0,90	0,07	0,01	0,04
Zn	0,93	0,92	0,98	0,03	0,11	0,09

Legende: ungem steht für die ungemahlene Proben; ZT steht für die Proben, die bei Zimmertemperatur gemahlen worden sind; kalt steht für die Proben, die im gefrorenen Zustand gemahlen worden sind, MM steht für das MM-Probenkollektiv

Vier der acht Bestimmtheitsmaße kleiner 0,8 können durch Eliminierung eines Wertepaares auf Werte größer 0,8 erhöht werden. Ausnahmen bleiben Cer (Korrelationen zwischen den bei Zimmertemperatur gemahlten Proben und den ungemahlten Proben), Eisen (Korrelation zwischen den ungemahlten Proben und den kalt gemahlten Proben) sowie Zinn (Korrelationen zwischen den bei Zimmertemperatur gemahlten Proben und den ungemahlten Proben bzw. der kalt gemahlten Probe). Da die Proben nach den drei Behandlungen sehr ähnliche Konzentrationen aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Elemente in den Flechten gleichmäßig verteilt sind. Eine Übereinstimmung zwischen den MM-Proben und dem Probenkollektiv Mahlversuch besteht nicht. Das höchste Bestimmtheitsmaß wird für Ag mit $r^2 = 0,57$ erreicht (Korrelation zwischen kalt gemahlten Probe und MM-Proben; Tab. 4.4). Die Gründe für die Unstimmigkeit dieser beiden Probenkollektive sind in unterschiedlichen Probennahmestandorte zu suchen (s.o.).

Fazit. Mit Hilfe des Mahlversuches konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Mahlbedingungen die Sn-Konzentration beeinflussen, wohingegen die Tl-Gehalte keine Besonderheiten aufweisen. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Proben, die in der Ultra-Zentrifugalmühle gemahlen wurden, mit Co und Ni verunreinigt wurden.

4.1.6 Elementgehalte in gemahlten und ungemahlten Proben

Unter gemahlten Proben werden all diejenigen Proben verstanden, die an der TU Bergakademie Freiberg in einer Ultra-Zentrifugalmühle (Typ ZM 1000, Retsch) homogenisiert wurden. Die in der nachfolgenden Besprechung aufgeführten Werte von gemahlten Proben sind Werte des Probenkollektivs ME-Proben.

Bei den ungemahlten Proben handelt es sich um drei Probenkollektive (Einzelproben, ME-Reste und Untersuchungen auf Thallium). Diese beinhalten entweder Einzelproben oder Reste von Einzelproben, die zur Herstellung der ME-Proben gedient haben. Das Homogenisieren ist der einzige Bearbeitungsschritt, der die ungemahlten von den gemahlten Proben unterscheidet.

Von jeder gemahlten Probe wurden zwei Aufschlüsse hergestellt, die jeweils zweimal analytisch bestimmt wurden. Von den vier Analysenwerten wurde der Mittelwert sowie die dazugehörige Standardabweichung berechnet. Da es sich bei den ungemahlten Proben um Einzelproben oder Überreste von Einzelproben handelt, wiesen diese nur sehr geringe Einwaagen auf. Dies hatte zur Folge, dass nur ein Aufschluss pro Probe hergestellt werden konnte. An

Stelle eines zweiten Aufschlusses wurden ein oder zwei weitere Proben aus derselben Stadt aufgeschlossen. Jeder Aufschluss wurde doppelt bestimmt. Für die vier bis sechs Analysenwerte pro Stadt wurde ebenso wie für die ME-Proben der Mittelwert sowie die dazugehörige Standardabweichung berechnet. Die Mittelwerte des Probenkollektivs ME-Proben werden als Box-Whisker-Plots in Abb. 4.11 dargestellt. Dasselbe gilt für die ungemahlene Proben.

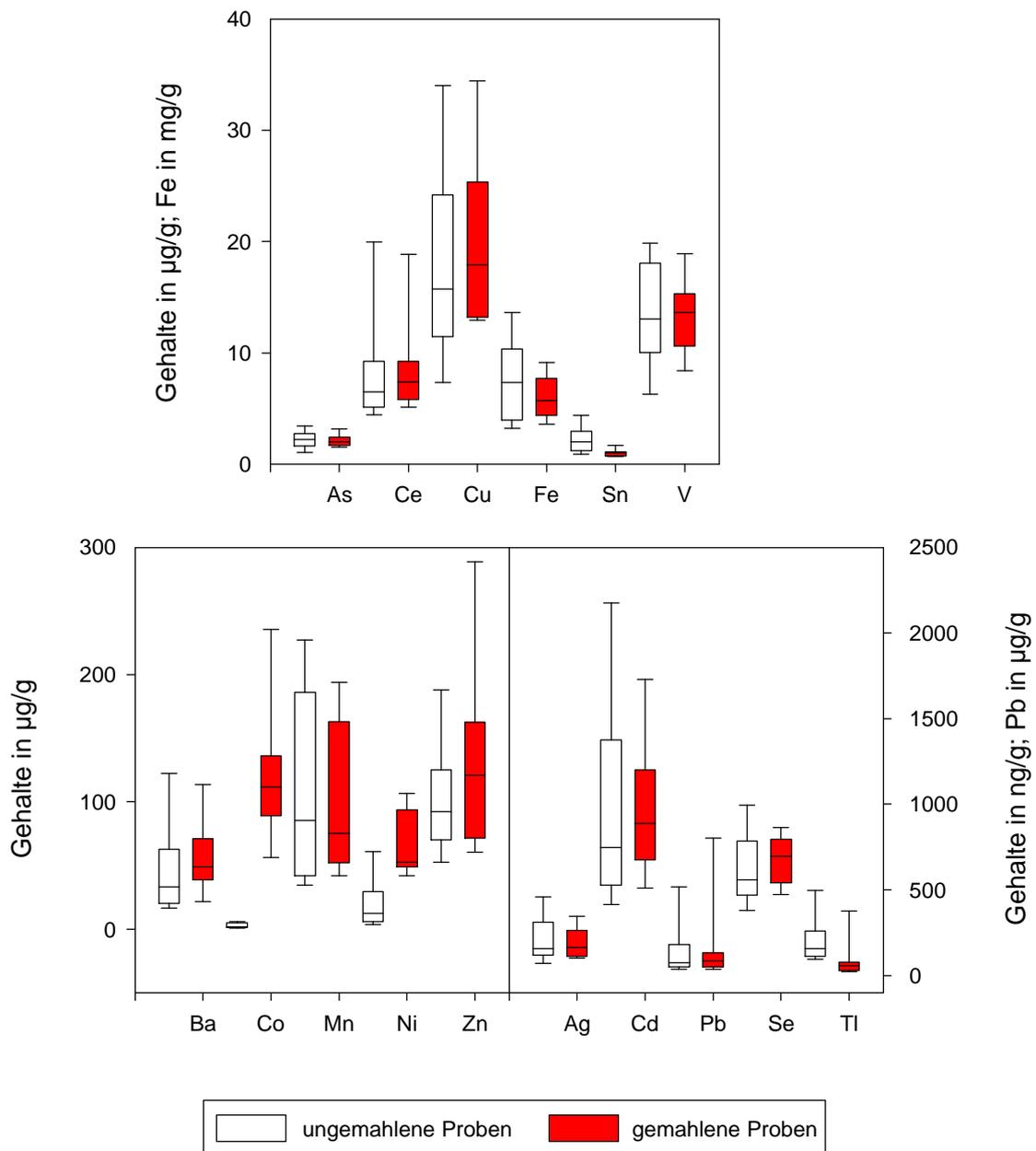


Abb. 4. 11. Vergleich zwischen ungemahlene und gemahlene Proben. Unter den ungemahlene Proben, weiß dargestellt, sind die folgenden Teilkollektive zusammengefasst: Einzelproben, ME-Reste und Untersuchungen auf Tl. Die roten Box-Plots stellen die Werte der ME-Proben dar.

In der Regel weisen die gemahlten Proben geringere Standardabweichungen als die ungemahlten auf, was darauf hindeutet, dass die Proben gut homogenisiert wurden. Bei den ungemahlten Proben treten teilweise sehr hohe Standardabweichungen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Mittelwerte bzw. die dazugehörigen Standardabweichungen auf zwei bis drei Einzelproben beziehen, die u.U. sehr unterschiedliche Gehalte aufweisen.

In Abb. 4.11 werden die Elementgehalte der gemahlten den den ungemahlten Proben gegenübergestellt. Für die Elemente Ag, As, Ba, Cd, Ce, Cu, Fe, Mn, Pb, Se, V und Zn stimmen die Mittelwerte aller Proben recht gut überein. Die Elemente Co und Ni weisen in den gemahlten Proben deutlich höhere Gehalte auf als in den ungemahlten. Dies deutet auf eine nicht unerhebliche Kontamination dieser Proben durch den Mahlvorgang mit Co bzw. Ni hin. Im Gegensatz dazu treten bei den Elementen Sn und Tl in den gemahlten Proben in der Regel niedrigere Werte auf als in den ungemahlten.

Quotient der Elementgehalte von gemahlten und ungemahlten Proben

Der Quotient von gemahlten und ungemahlten Proben wurde dadurch ermittelt, dass die Konzentration für ein bestimmtes Element einer gemahlten Probe durch den entsprechenden Wert der ungemahlten Probe dividiert wurde. Die Minima und Maxima für jedes Element sind in der Tabelle 4.5 angegeben.

Tab. 4.5. Quotient zwischen gemahlten und ungemahlten Proben

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Minimum	0,1	0,4	0,4	0,5	0,3	6,4	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,7	0,1	0,1	0,6	0,6
Maximum	2,3	1,8	15,7	3,8	2,9	302	2,8	2,1	2,2	30,1	4,5	2,2	1,6	1,3	1,9	3,8

Legende: Das Minimum der gemahlten Proben wird durch das Minimum der ungemahlten Proben dividiert für jedes Element. Cobalt und Nickel fallen aufgrund der höchsten Faktoren beim Maximum auf. Wohingegen für Sn und Tl die niedrigsten Faktoren für beide Extrema ermittelt wurden.

Auch hier fallen die Faktoren der Elemente Co, Ni, Sn und Tl auf. Die beiden erstgenannten Elemente weisen die höchsten Faktoren (beim Maximum) aller Elemente auf. Die höheren Co- und Ni-Gehalte deuten darauf hin, dass die Proben mit Cobalt und Nickel beim Homogenisieren durch die Ultrazentrifugalmühle vermutlich kontaminiert wurden.

Für Sn und Tl werden die geringsten Faktoren ermittelt, sowohl für das Minimum als auch für das Maximum. Die Minderbefunde von Sn und Tl in den gemahlten Proben im Vergleich zu den ungemahlten Proben könnten darauf zurückzuführen sein, dass beim Homogenisieren

der Proben Reibungswärme entstanden ist, die dafür ausreichte, leichtflüchtige Sn- und Tl-Verbindungen freizusetzen.

Weiterhin fallen die Elemente Ag (Minimum) und As (Maximum) auf. Zieht man die Abbildung 4.11 zu Rate, fällt auf, dass die Mediane der Elementkonzentration der gemahlten und der ungemahlten Proben gleich sind. Die Minima und Maxima sind in den ungemahlten Proben beider Elemente etwas niedriger bzw. höher als in den gemahlten Proben. Daraus resultieren die niedrigen Quotienten für das Minimum bei Ag und das Maximum bei As.

Fazit. Die Unterschiede zwischen den gemahlten und den ungemahlten Proben für die Elemente Co, Ni, Sn und Tl scheinen nicht zufällig zu sein. In einem weiteren Versuch (dem sogenannten Mahlversuch) werden Untersuchungen durchgeführt, die darüber Aufschluss geben sollen, warum so hohe Co- und Ni- bzw. so niedrige Sn- und Tl-Gehalte auftreten.

4.1.7 Analytische Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenze wurde wie folgt ermittelt: zehn Blindproben wurden je zweimal analysiert. Für diese 20 Werte wurde die Standardabweichung berechnet. Die Bestimmungsgrenze ist die zehnfache Standardabweichung. Die Bestimmungsgrenze wurde auf eine fiktive Probeneinwaage von 100 mg bezogen.

Probenkollektiv Rhein-Neckar-Raum

Für die meisten Elemente (Co, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn) liegt das Konzentrationsminimum der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 4.6). Für die Elemente Cd, Sn und Tl weisen 3 bzw. 71 bzw. 23 von 83 Proben niedrigere Elementgehalte auf als die entsprechende Bestimmungsgrenze. Für Tl (ebenso Cu) konnte nachgewiesen werden, dass Verschleppungen („Memoryeffekte“) im Analysesystem (ICP-MS) auftreten. Dazu wurden zuerst einige Proben analysiert und danach wurde dieselbe Blindprobe dreimal direkt nacheinander gemessen. Bei der ersten Messung wurden die höchsten Konzentrationen in der Blindprobe gefunden. Bei den weiteren Messungen nahmen die Konzentrationen ab. Diese Memoryeffekte könnten eine mögliche Erklärung für die hohe Bestimmungsgrenze für Tl sein. Für die Elemente Cd und Sn konnten keine Memoryeffekte nachgewiesen werden. Bei den Analysen, die für die Proben aus NRW durchgeführt worden sind (s.u.; Tab. 4.7; hier wurden sowohl die Aufschlüsse als auch die Analysen im Forschungszentrum Jülich durchgeführt), wurden für Cd und Sn wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen ermittelt. Vermutlich wurden die Blindproben des

Probenkollektivs Rhein-Neckar-Raum beim Aufschließen oder durch die Aufbewahrungsgefäße in Heidelberg verunreinigt.

Tab. 4.6. Vergleich der Minima und Maxima aller Proben des Rhein-Neckar-Raumes mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze

	Bestimmungsgrenze in Lösung	Bestimmungsgrenze im Feststoff	Minimum	Maximum
	µg/l	µg/g	µg/g	µg/g
Cd	0,91	0,23	0,11	2,5
Co	0,23	0,06	0,21	5,3
Cu	5,0	1,3	4,6	121
Mn	2,1	0,53	16	551
Ni	2,9	0,73	0,99	19
Pb	2,7	0,67	9,8	502
Sn	17	4,2	0,33	17,1
Tl	0,38	0,09	0,03	0,90
Zn	66	16	23	235

Legende: Bei Cd, Sn und Tl liegt die Bestimmungsgrenze höher als Minimum der Proben

Probenkollektiv Nordrhein-Westfalen

Am ICP-MS wurden 31 Blindproben und am ICP-AES 20 Blindproben gemessen. Am Hydrid-AAS (Se-Analyse) wurden keine Blindproben bestimmt. Die Bestimmungsgrenze für ICP-MS und ICP-AES wurde wie oben erwähnt ermittelt (fiktive Probeneinwaage: 200 mg). Für die meisten Elemente (Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl und Zn) weisen die Minima der Proben Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Bei den Elementen Sn und V (Tab. 4.7) liegen fünf bzw. zwei Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für diese Elemente konnten weder Memoryeffekte im Analysensystem noch Verschleppungen durch die Aufschlussgefäße nachgewiesen werden. Analysen, die ebenfalls in der UPB am ICP-MS Elan 5000 durchgeführt wurden (AMER et al. 1999) zeigen, dass für das Element V sowie für Cd, Mn und Zn niedrigere Bestimmungsgrenzen erreicht werden können, als diejenigen, die für das Probenkollektiv NRW ermittelt wurden. Ein Vergleich der Bestimmungsgrenzen, die von AMER et al. (1999) ermittelt wurden, mit denjenigen der Probenkollektive Rhein-Neckar-Raum und NRW zeigt, dass:

- die Bestimmungsgrenzen nach AMER et al. (1999) und die des Probenkollektiv NRW dieselbe Größenordnung aufweisen und
- für das Probenkollektiv Rhein-Neckar-Raum die höchsten Bestimmungsgrenzen für die Elemente Cd, Cu, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn vorliegen.

Da die Bestimmungsgrenzen für die Proben aus dem Rhein-Neckar-Raum teilweise um mehr als eine Größenordnung höher liegen, ist es sehr wahrscheinlich, dass die entsprechenden Blindproben verunreinigt worden sind.

Tab. 4.7. Vergleich der Minima und Maxima aller Proben aus Nordrhein-Westfalen mit verschiedenen Bestimmungsgrenzen

	Bestimmungs- grenze¹	Bestimmungs- grenze²	Bestimmungs- grenze³	Bestimmungs- grenze⁴	Minimum	Maximum
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/l	µg/g	µg/g
Ag			0,02	0,31	0,05	2,1
As			0,02	0,46	0,35	8,8
Ba			3,0	60	6,5	385
Cd	0,001	0,23	0,01	0,19	0,22	11
Ce			0,01	0,27	1,0	71
Co		0,06	0,06	1,12	0,42	582
Cu	0,05	1,25	0,06	1,2	3,5	191
Fe	2000		4,0	80	680	33330
Mn	0,50	0,53	0,92	18	12,6	548
Ni		0,73	0,05	0,98	2,3	271
Pb	0,16	0,67	0,05	1,1	9,9	2382
Sn		4,12	0,09	1,814	0,06	8,8
Tl			0,01	0,13	0	2
V	1		3	67	2	45
Zn	1,5	16	6	112	34	434

Legende: ¹Vergleichswerte von AMER et al. 1999;

²Probenkollektiv Rhein-Neckar-Raum (Feststoff);

³Probenkollektiv NRW (Feststoff);

⁴Bestimmungsgrenze in der Aufschlusslösung

Für Sn und V liegt die Bestimmungsgrenze höher als Minimum der Proben.

Fazit. Die Bestimmungsgrenzen für das Probenkollektiv Rhein-Neckar-Raum sind für die meisten der bestimmten Elemente (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn) hoch. Dies ist einerseits auf Memoryeffekte und andererseits auf Verunreinigungen zurückzuführen. Für das Probenkollektiv NRW stimmen die Bestimmungsgrenzen i.d.R. mit den in der Literatur angegebenen Werten für dasselbe Analysengerät und bei ähnlichen Probenarten gut überein.

4.1.8 Referenzmaterial

Probenkollektiv Rhein-Neckar-Raum

Die Analysenwerte der aufgeschlossenen und analysierten Referenzmaterialien (IAEA 336, IAEA 391, 392 und 393) lagen in der Regel im zertifizierten Konzentrationsbereich (Tab. 4.8). Die Werte für die Elemente Cd und Co des Referenzmaterials IAEA 336 sowie Cd, Pb und Sn des Referenzmaterials IAEA 391 lagen oberhalb des angegebenen Konzentrationsbereiches der entsprechenden Referenzmaterialien. Im Gegensatz dazu traten bei den Analysenwerten für Sn (IAEA 392) im Vergleich zum angegebenen Konzentrationsbereich der Referenzmaterialien Minderbefunde auf. Da für die Berechnung der zertifizierten Konzentrationsbereiche der Referenzmaterialien IAEA 391 und IAEA 392 für Sn nur drei Analysenwerte herangezogen wurden, sind diese Bereiche vielleicht auch nicht sehr repräsentativ. Referenzmaterialien werden verwendet, um die Präzision der Analysen zu überprüfen (EMONS 1997; EMONS 1998; QUEVEAUVILLER et al. 1996). Um eine möglichst belastbare Aussage hinsichtlich der Güte von Analysen des Probenmaterials zu erhalten, müssen die oben erwähnten Kriterien (ähnliche Matrix, ähnliche Konzentrationsbereiche, gleiche Behandlung, Messen am gleichen Analysegerät) beachtet werden (EMONS et al. 1998). Die Bedingung der gleichen Matrix erfüllt nur das Referenzmaterial Lichen IAEA 336; eine epiphytische Flechte (*Evernia prunasti*) aus unbelasteten Gebieten Portugals. Beim Untersuchungsobjekt handelt es sich um eine epilithische Flechte (*L. muralis*), die in unbelasteten und belasteten Gebieten von NRW gesammelt wurde. Da das Referenzmaterial aus einem unbelasteten Gebiet stammt, weisen die hier untersuchten Elemente (außer Mangan) in den Proben deutlich höhere Werte auf (Tab. 4.8). Außerdem liegen für die Elemente Ni, Sn und Tl des Referenzmaterials IAEA 336 keine zertifizierten Konzentrationsbereiche vor. Deshalb wurden weitere Referenzmaterialien (mit unterschiedlichen Matrices) aufgeschlossen und analysiert, die zertifizierte Werte für Ni, Sn und Tl aufweisen und deren Konzentrationsbereiche zumindest für einzelne Elemente höher sind. Trotz der Matrixunterschiede wurde eine gute Übereinstimmung zwischen dem zertifizierten Konzentrationsbereich und den aufgeschlossen und analysierten Referenzmaterialien IAEA 391, 392 und 393 erzielt (Ausnahmen s.o.). Da für 5 der 6 Ausnahmen höhere Werte als diejenigen des angegebenen Konzentrationsbereichs gemessen wurden und es sich bei diesen Ausnahmen um Elemente mit sehr niedrigen Konzentrationen handelt, liegt die Vermutung nahe, dass die Aufschlüsse der Referenzmaterialien kontaminiert wurden. Die minimale Abweichung bei den Sn-Gehalten in IAEA 392 von dem zertifizierten Konzentrationsbereich könnte auf Matrixunterschiede zurückzuführen sein.

Tab. 4.8. Vergleich zwischen Soll- und Istwerten bei Referenzmaterialien für die Rhein-Neckar-Proben

	IAEA 336	IAEA 336	IAEA 391	IAEA 391	IAEA 392	IAEA 392	IAEA 393	IAEA 393
	zert.	Istwert	zert.	Istwert	zert.	Istwert	zert.	Istwert
	Bereich	Mw/Stabw	Bereich	Mw/Stabw	Bereich	Mw/Stabw	Bereich	Mw/Stabw
	$\mu\text{g/g}$							
Cd	0,10 - 0,13	$0,14 \pm 0,04$	0,00 - 0,01	$0,09 \pm 0,01$		< 0,5	0,06 - 344	178 ± 9
Co	0,25 - 0,33	$0,57 \pm 0,39$	6,1 - 10,7	$8,5 \pm 0,04$	2,4 - 4,4	$2,9 \pm 0,1$	2,8 - 5,5	$3,8 \pm 0,2$
Cu	3,1 - 4,0	$3,5 \pm 0,3$	38 - 67	$47 \pm 0,4$	0,04 - 45	$20 \pm 1,3$	6,8 - 15,3	$10,8 \pm 0,6$
Mn	57 - 71	58 ± 2	21 - 48	$32 \pm 0,2$	44 - 90	58 ± 1	90 - 210	138 ± 7
Ni		$1,3 \pm 0,6$	0,03 - 0,37	$0,36 \pm 0,03$	0,04 - 1,06	$0,50 \pm 0,11$	63 - 146	99 ± 6
Pb	4,4 - 5,5	$4,4 \pm 0,1$	0,01 - 0,21	$0,40 \pm 0,01$	0,26 - 0,91	$0,53 \pm 0,03$	123 - 330	200 ± 8
Sn		$0,29 \pm 0,19$	0,60 - 1,68	$2,8 \pm 0,02$	0,66 - 1,51	$0,60 \pm 0,01$		$0,73 \pm 0,03$
Tl		$0,01 \pm 0,00$		$0,01 \pm 0,00$	0,02 - 0,03	$0,02 \pm 0,00$		$0,04 \pm 0,01$
Zn	28 - 35	33 ± 2	22 - 64	$38 \pm 1,2$	84 - 165	$114 \pm 2,4$	91 - 219	154 ± 7

Legende: zert. Bereich bedeutet zertifizierter Konzentrationsbereich; Mw bedeutet Mittelwert; Stabw bedeutet Standardabweichung.

Probenkollektiv Nordrhein-Westfalen

Die Übereinstimmung zwischen den zertifizierten Konzentrationsbereichen und dem aufgeschlossenen Referenzmaterial IAEA 336 ist sehr gut (Tab. 4.9). Wie bereits oben erwähnt, sind für dieses Referenzmaterial nicht alle untersuchten Elemente (Ag, Ni, Sn und Tl) zertifiziert.

Tab 4.9. Vergleich zwischen Soll- und Istwerten bei Referenzmaterialien für die Proben aus Nordrhein-Westfalen

		IAEA 336	IAEA 336	GBW	GBW	NBS 1566a	NBS 1566a
		zert.	Istwert	zert.	Istwert	zert.	Istwert
		Bereich	Mw \pm Stabw	Bereich	Mw \pm Stabw	Bereich	Mw \pm Stabw
Ag	ng/g		$24,9 \pm 5,4$	22 - 32	34 ± 11	1530 - 1830	908 ± 368
As	$\mu\text{g/g}$	0,56 - 0,72	$0,67 \pm 0,04$	0,87 - 1,03	$0,90 \pm 0,03$	13 - 15	13 ± 1
Ba	$\mu\text{g/g}$	5,3 - 7,5	$5,6 \pm 0,6$	17 - 21	17 ± 1		$2,1 \pm 0,2$
Cd	ng/g	100 - 134	109 ± 8	130 - 150	207 ± 7	3770 - 4530	4009 ± 204
Ce	$\mu\text{g/g}$	1,1 - 1,4	$1,2 \pm 0,1$	2,2 - 2,6	$2,4 \pm 0,2$	~ 0,4	$0,35 \pm 0,02$
Co	$\mu\text{g/g}$	0,25 - 0,33	$0,30 \pm 0,03$	0,36 - 0,42	$0,45 \pm 0,04$	0,46 - 0,68	$0,55 \pm 0,01$
Cu	$\mu\text{g/g}$	3,1 - 4,0	$3,5 \pm 0,3$	4,9 - 5,5	$4,9 \pm 0,3$	62 - 70	63 ± 2
Fe	mg/g	380 - 472	437 ± 20	0,98 - 1,06	$1,0 \pm 0,0$	524 - 554	541 ± 7
Mn	$\mu\text{g/g}$	57 - 71	66 ± 3	55 - 61	63 ± 2	10,8 - 13,8	$12 \pm 0,4$
Ni	$\mu\text{g/g}$		$0,99 \pm 0,08$	1,4 - 2,0	$1,8 \pm 0,1$	1,8 - 2,7	$2,2 \pm 0,3$
Pb	$\mu\text{g/g}$	4,4 - 5,5	$4,6 \pm 0,2$	6,4 - 7,8	$7,4 \pm 0,3$	0,36 - 0,39	$0,35 \pm 0,02$
Se	ng/g	185 - 247	203 ± 15	173 - 195	187 ± 13		
Sn	ng/g		$0,15 \pm 0,03$	~ 0,22	$0,28 \pm 0,03$	~3	$2,6 \pm 0,3$
Tl	ng/g		12 ± 2	~10	19 ± 2		$6,6 \pm 0,5$
V	$\mu\text{g/g}$	1,3 - 1,7	$1,5 \pm 0,8$		$2,5 \pm 0,8$	4,5 - 4,8	$4,7 \pm 1,0$
Zn	$\mu\text{g/g}$	28 - 35	30 ± 1	20 - 22	22 ± 1	773 - 887	880 ± 8

Fortsetzung Tab. 4.9.

		NBS 1575	NBS 1576	NIES 9	NIES 9
		zert.	Istwert	zert.	Istwert
		Bereich	Mw ± Stabw	Bereich	Mw ± Stabw
Ag	ng/g		20 ± 7	290 - 330	260 ± 105
As	µg/g	0,17 - 0,25	0,21 ± 0,01	106 - 124	122 ± 5
Ba	µg/g		6,3 ± 0,9		8,7 ± 0,8
Cd	ng/g	<500	182 ± 12	130 - 170	136 ± 7
Ce	µg/g		0,24 ± 0,01		0,09 ± 0,00
Co	µg/g		0,11 ± 0,00	0,11 - 0,13	0,15 ± 0,02
Cu	µg/g	2,7 - 3,3	3,0 ± 0,1	4,7 - 5,1	4,8 ± 0,2
Fe	mg/g	190 - 210	213 ± 22		184 ± 14
Mn	µg/g	660 - 690	715 ± 27		19 ± 2
Ni	µg/g	~ 3,5	2,5 ± 0,1		0,5 ± 0,1
Pb	µg/g	10 - 11	11 ± 0,4	1,3 - 1,4	0,98 ± 0,67
Se	ng/g				
Sn	ng/g		0,3 ± 0,1		1,0 ± 0,2
Tl	ng/g	~ 50	46 ± 2		4,6 ± 1,3
V	µg/g		1,0 ± 0,9		1,2 ± 0,8
Zn	µg/g		66 ± 3		14 ± 1

Legende: zert. Bereich bedeutet zertifizierter Konzentrationsbereich; Mw bedeutet Mittelwert; Stabw bedeutet Standardabweichung.

Aus diesem Grund und wegen sehr unterschiedlicher Konzentrationsbereiche wurden weitere Referenzmaterialien aufgeschlossen und analysiert. Anders als bei den Referenzmaterialien aus Algen (IAEA 391-393) ist bei den hier ausgewählten Referenzmaterialien die Übereinstimmung der Ist- und Sollbereich nicht ganz so gut (ausserhalb der Konzentrationsbereiche liegen die folgenden Elemente: GBW: Ag, Ba, Cd, Co, Mn, Sn, Tl; NBS 1566a: Ag, Pb, Sn; NBS 1575: Cd, Fe, Mn, Ni, Tl; NIES 9: Ag, Co, Pb).

Es ist jedoch anzumerken, dass viele Analysewerte den zertifizierten Konzentrationsbereich nur knapp „verfehlen“. Diese Unterschiede können auf Matrixunterschiede (GBW: Zweige und Blätter von Sträuchern, NBS 1566a: Austerngewebe; NBS 1575: Tannennadeln; NIES 9: Alge) zurückgeführt werden. Größere Abweichungen liegen nur bei GBW: Cd; NBS 1566a: Ag; NBS 1575: Mn; NIES 9: Ag und Pb vor. Für diese Unterschiede ist keine systematische Ursache zu erkennen. Zum einen sind verschiedene Elemente betroffen; zum anderen werden die zertifizierten Konzentrationsbereiche sowohl unter- als auch überschritten. Eventuell sind die Unterschiede auf die verschiedenen Matrices zurückzuführen.

Fazit. Für die beiden Probenkollektive wurden i.d.R. gute Übereinstimmungen zwischen den aufgeschlossenen Referenzmaterialien und den zertifizierten Konzentrationsbereichen erzielt. Unstimmigkeiten können auf Matrixunterschiede zurückgeführt werden.

4.2 Pilotstudie im Rhein-Neckar-Raum

4.2.1 Vergleich zwischen Einzelproben und Mischproben

Am Standort Handschuhsheim wurden elf Einzelproben und zwei Mischproben gesammelt. Ein Vergleich der Analysen soll zeigen, ob die Ergebnisse von Einzelproben mit denen von Mischproben korrelieren. In der Abb. 4.12 sind die Mediane, die 25er und 50er Perzentile (Box) sowie die 10er und 90er Perzentile (Whisker) dargestellt. Für die Elemente Cd, Cu, Ni und Zn sind die Mediane der Einzelproben sowie der Mischproben annähernd identisch. Die Mediane der Mischproben von Co, Mn und Pb liegen im Bereich von 50% aller Werte der Einzelproben. Nur bei den Elementen Tl und Sn liegen die Mediane im Bereich von 10% aller Werte. Eine ähnliche Untersuchung wurde bereits 1996 durchgeführt (SCHARNWEBER 1997). Für 11 der 26 untersuchten Elemente konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Misch- und Einzelproben erzielt werden (SCHARNWEBER 1997). Für Elemente, die in beiden Studien analysiert wurden, kann festgehalten werden, dass ähnliche Konzentrationen und Mediane bei Cd, Co, Cu, Pb und Zn auftreten. Die Mn- und Tl-Gehalte sind in der vorliegenden Studie niedriger und die Sn-Konzentrationen höher.

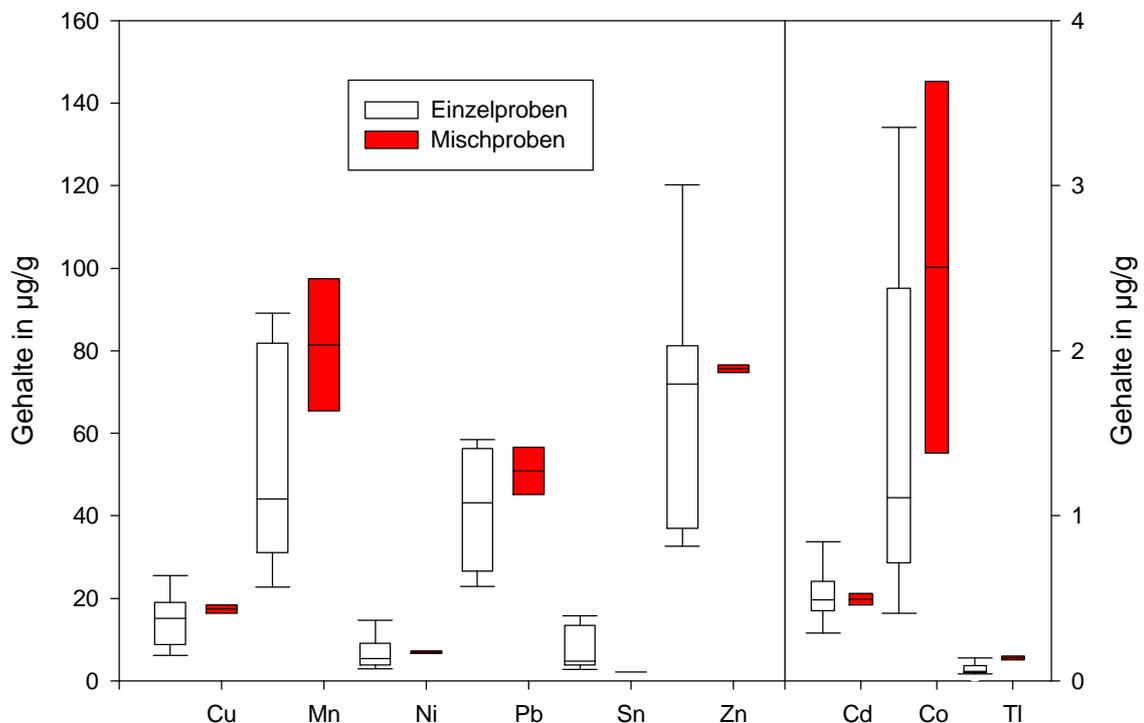


Abb. 4.12. Vergleich der Mediane von Einzelproben und Mischproben. Anmerkung: Da bei den Mischproben nur 2 Analysenwerte vorliegen, können keine Whisker berechnet werden.

Fazit. Der Median mehrerer Einzelflechten ist durchaus mit dem von Mischproben für die hier untersuchten Elemente (Ausnahmen Tl und Sn) vergleichbar. Um ein repräsentatives Ergebnis für einen Standort zu bekommen, sollten nach Möglichkeit mindestens zehn Einzelproben oder mindestens zwei Mischproben gesammelt werden. Dieses Kriterium wurde bei der Probenahme in NRW berücksichtigt.

4.2.2 Elementgehalte an 14 Standorten im Rhein-Neckar-Raum

Die 14 beprobten Standorte werden in die drei Teilgebiete Wald, Wohngebiet und Straße eingeteilt (Tab. 1 im Anhang). Die jeweiligen Elementgehalte für Wald (grün) Wohngebiet (blau) und Straße (rot) zeigt die Abb. 4.13. Die analysierten Elemente lassen sich wiederum zu zwei Gruppen zusammenfassen:

- Gruppe 1: Co, Cu, Mn, Ni und Zn
- Gruppe 2: Cd, Pb, Sn und Tl

Elemente der Gruppe 1 weisen in Gebieten mit wenig Verkehr und Industrie (Wald und Wohngebiet) geringere Elementgehalte auf als in Straßennähe (Abb. 4.14). Co, Cu, Mn, Ni und Zn werden hauptsächlich im Straßenverkehr freigesetzt (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998):

- Cobalt wird bei der Herstellung von Katalysatoren verwendet
- Oberleitungen der Straßenbahnen sind aus kupferhaltigem Material
- Mangan wird anstelle von Blei als Antiklopfmittel dem Benzin beigemischt
- Nickel und Zink werden bei Verbrennungsprozessen sowie im Verkehr freigesetzt.

Für Cd, Pb, Sn und Tl werden in allen drei Teilgebieten ähnliche Gehalte vorgefunden. Diese Elemente werden ebenfalls durch den Straßenverkehr sowie bei Hochtemperaturverbrennungsprozessen in die Umwelt eingetragen (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998):

- Cd gelangt durch Reifenabrieb und Kohleverbrennung in die Umwelt
- Pb wird durch Kohleverbrennung und Straßenverkehr freigesetzt
- Sn wird durch Müllverbrennung in die Umwelt eingetragen
- Tl wird ebenfalls durch Kohleverbrennung und bei der Zementproduktion emittiert.

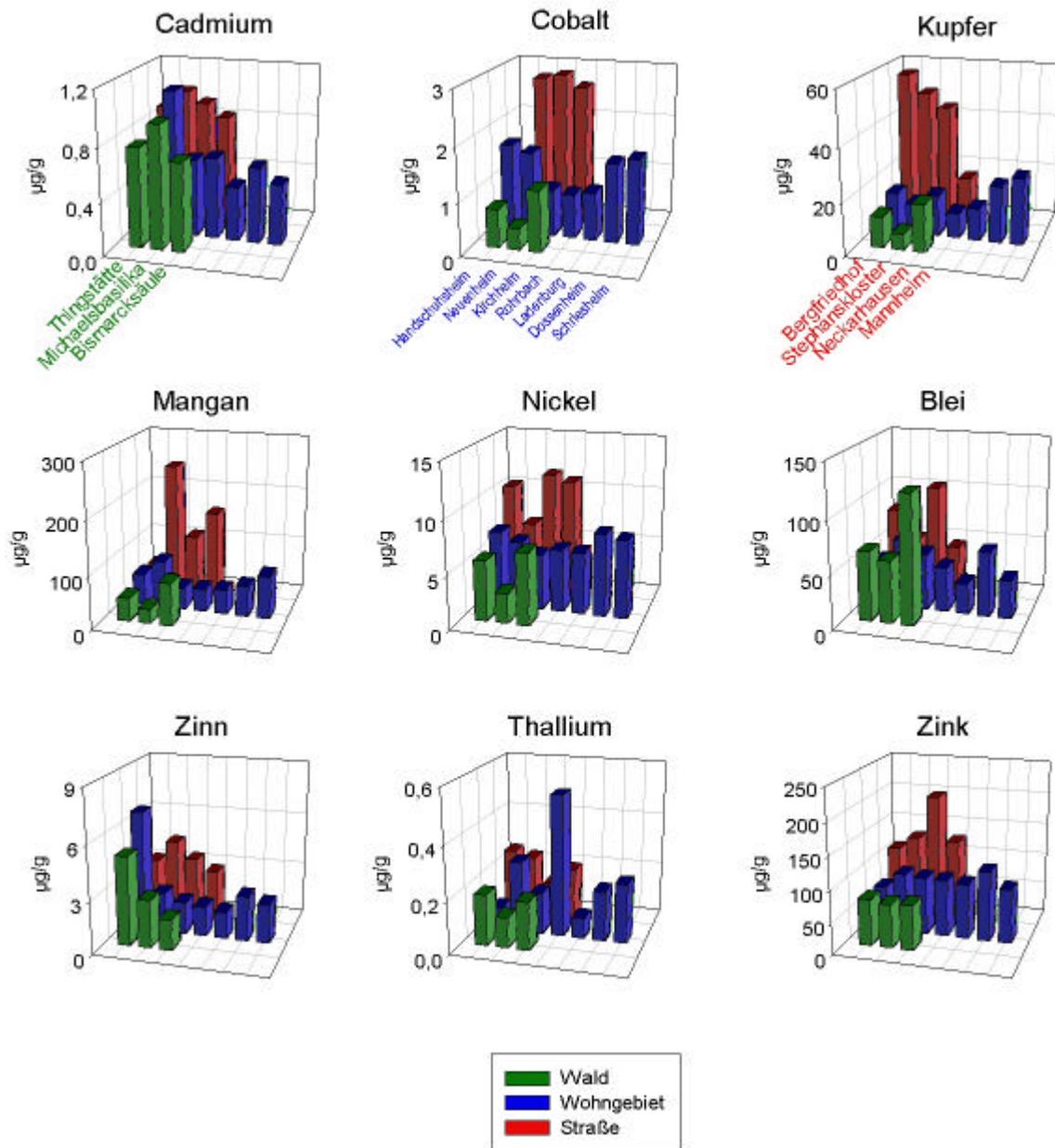


Abb. 4.13. Verschiedene Elementkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) im Rhein-Neckar-Raum, unterteilt in Wald-, Wohngebiet- und Straßenstandorte. Die Namen der Probennahmestandorte sind in den entsprechenden Farben (Wald: grün, Wohngebiet: blau und Straße: rot) angegeben.

Elementgehalte einzelner Probennahmestandorte innerhalb eines Teilgebietes können jedoch untypische Konzentrationen aufweisen. Diese sind auf lokale Gegebenheiten zurückzuführen. So treten z.B. am Waldstandort Bismarcksäule erhöhte Blei- und Zinngehalte auf. Diese werden vermutlich durch Bleizinnlotklammern verursacht. Neben Blei und Zinn werden (vielleicht auch andere) Elemente bei Regenereignissen ausgespült und können sich in den Flechten anreichern, die unterhalb dieser Klammern wachsen. Die hohen Thalliumkonzentrationen am Standort Rohrbach, Wohngebiet, werden wahrscheinlich durch das südlich gelegene Zementwerk verursacht (BUCHLEITER 1992). Neben Thallium, das bei der Zementherstellung

emittiert werden kann, können Cadmium und Zinn bei der Kohleverbrennung freigesetzt werden (REIMANN & DE CARITAT 1998). Vermutlich werden diese Elemente mit Hilfe des Hausbrandes mehr oder weniger gleichmäßig in Wohngebieten und angrenzenden Wäldern verteilt. Bodenuntersuchungen nordwestlich des Zementwerkes zeigten dort erhöhte Tl- und Cd-Gehalte im Boden an (LAMBRECHT 1998; LEHN 1986; MAIER-REITER et al. 1995).

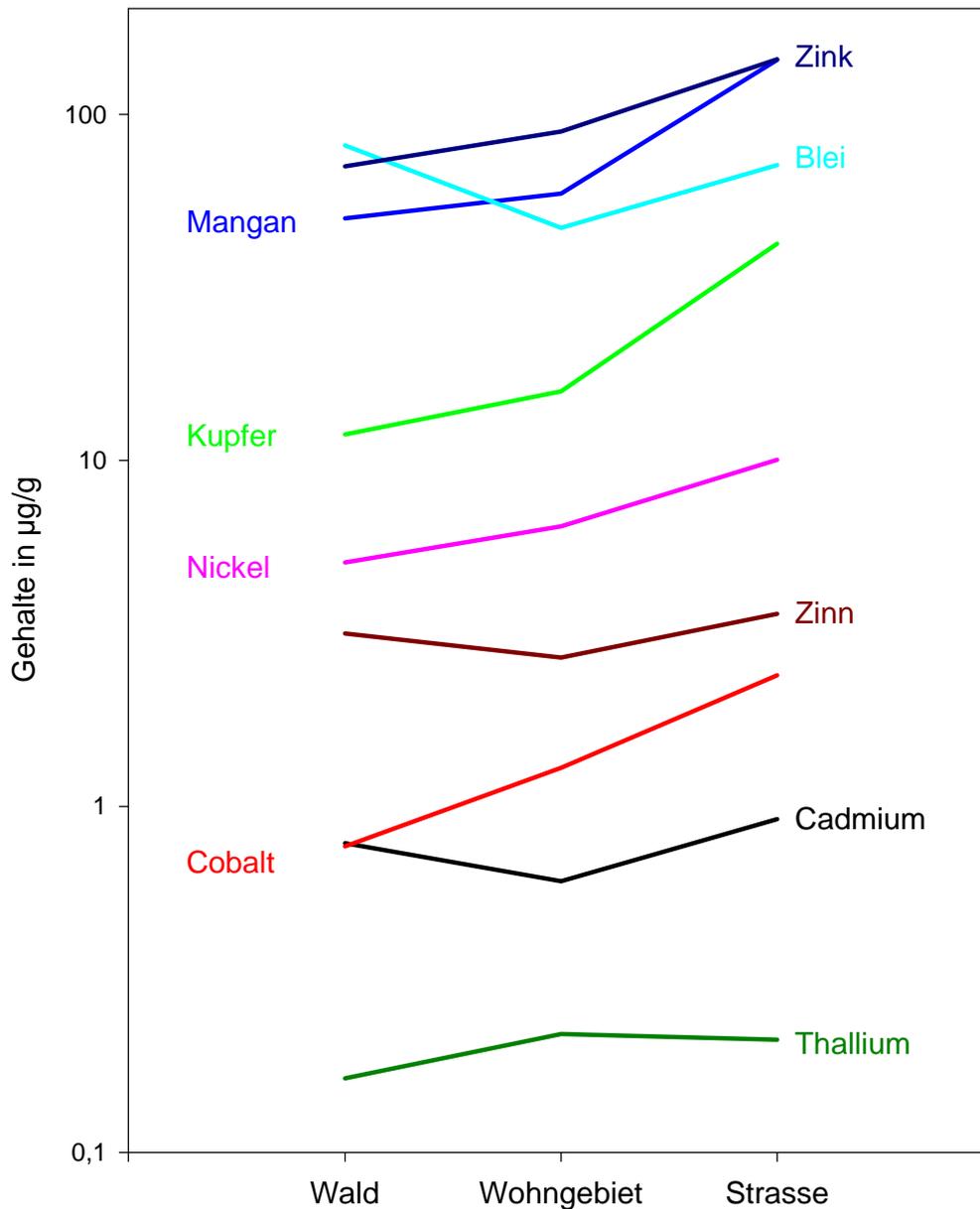


Abb. 4.14. Mittelwerte der jeweiligen Gruppen (Wald-, Wohngebiet- und Straßenstandorte)

Entlang der B3 (Nord-Süd-Achse durch Heidelberg), nordwestlich von Heidelberg (A 656) sowie in Mannheim werden erhöhte Cd -Gehalte gefunden (SCHARNWEBER 1997). Abgesehen von der erhöhten Cd-Konzentration der vorliegenden Studie in Neuenheim, stimmen die gefundenen Elementkonzentrationen beider Untersuchungen überein. Für Pb wird eine gleichmäßige Verteilung der Konzentration im Untersuchungsgebiet festgestellt, wobei die Gehalte in Mannheim und Neckarhausen etwas erhöht sind. Dasselbe trifft für die Cu- und Zn-Konzentrationen zu, die allerdings an den Straßenstandorten der vorliegenden Studie erhöht sind. In den beiden Untersuchungen überschneiden sich nur die Werte der Straßenstandorte Bergfriedhof und Mannheim. Die Mn-Verteilung fällt in den Untersuchungen von SCHARNWEBER (1997) und der vorliegenden Arbeit für die Standorte Rohrbach, Kirchheim und Mannheim sehr unterschiedlich aus. In der vorliegenden Studie wurden deutlich niedrigere Gehalte gemessen. Eine Erklärung könnte sein, dass bei einer Probennahme zufällig Flechten mit niedrigen Mn-Gehalten beprobt wurden und bei der anderen Flechten mit hohen Elementkonzentrationen. Vielleicht kommen auch unterschiedliche Verkehrseinflüsse zum Tragen oder aber die Proben von SCHARNWEBER (1997) wurden mit Mn kontaminiert. Eine Flechtenkartierung von 1991 im Stadtgebiet Heidelberg hat ergeben, dass in den Siedlungen und den Industriegebieten nur ein geringer Flechtenbewuchs vorhanden ist (BARTHOLMEß & WÜRZNER 1993). An „höher gelegenen Standorten“ – dies entspricht in der vorliegenden Studie den Waldstandorten – nimmt sowohl die Artenzahl als auch die Häufigkeit zu. Die Autoren begründen dies mit einer besseren Luftqualität der höher gelegenen Standorte. Für die Elemente Co, Cu, Mn, Ni und Zn wurden in den Waldstandorten niedrigere Metallgehalte nachgewiesen als in den Wohngebieten und den Straßenstandorten. Für die übrigen Elemente wird keine Übereinstimmung mit der Flechtenkartierung erzielt. Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass es sich bei diesen höher gelegenen Standorten um Waldgebiete handelt. Unabhängig von der Luftqualität bieten diese bessere Ausgangsbedingungen für Flechtenbewuchs als ein Stadtgebiet mit vergleichsweise wenig Bäumen.

Fazit. Generell kann festgehalten werden, dass die Immissionsbelastungen in Waldgebieten geringer sind. Viele Metallgehalte nehmen in Wohngebieten zu und sind in Straßennähe am höchsten. Für die Elemente Blei, Cadmium, Thallium und Zinn, die diesem Verteilungsmuster nicht entsprechen, wurden oben mögliche Erläuterungen angegeben.

4.2.3 Höhenprofile

An den Standorten Handschuhsheim und Bismarcksäule wurden in verschiedenen Höhen über Geländeoberkante (GOK) Probenahmen durchgeführt. Anhand der analysierten Proben soll beurteilt werden, ob es notwendig ist, eine Probenahmehöhe von 1 Meter über GOK einzuhalten.

Das Höhenprofil am Standort Handschuhsheim wurde an der Außenseite einer Friedhofsmauer direkt an einer Straße entnommen. Es unterliegt somit Spritzwassereinflüssen und wird im unteren Profilbereich durch Autoabgase beeinträchtigt. Eine Abnahme der Elementkonzentration um ca. 50% (Abb. 4.15) ist in der Höhe von 0,35 m zu 0,45 m festzustellen (einzige Ausnahme Zn, geringere Abnahme). Die höheren Elementgehalte sind darauf zurückzuführen, dass die Probenahmehöhe 0,35 m noch im Spritzwasserbereich liegt und stärker durch Autoabgase beeinträchtigt wird als die nächst höhere Probenahmehöhe.

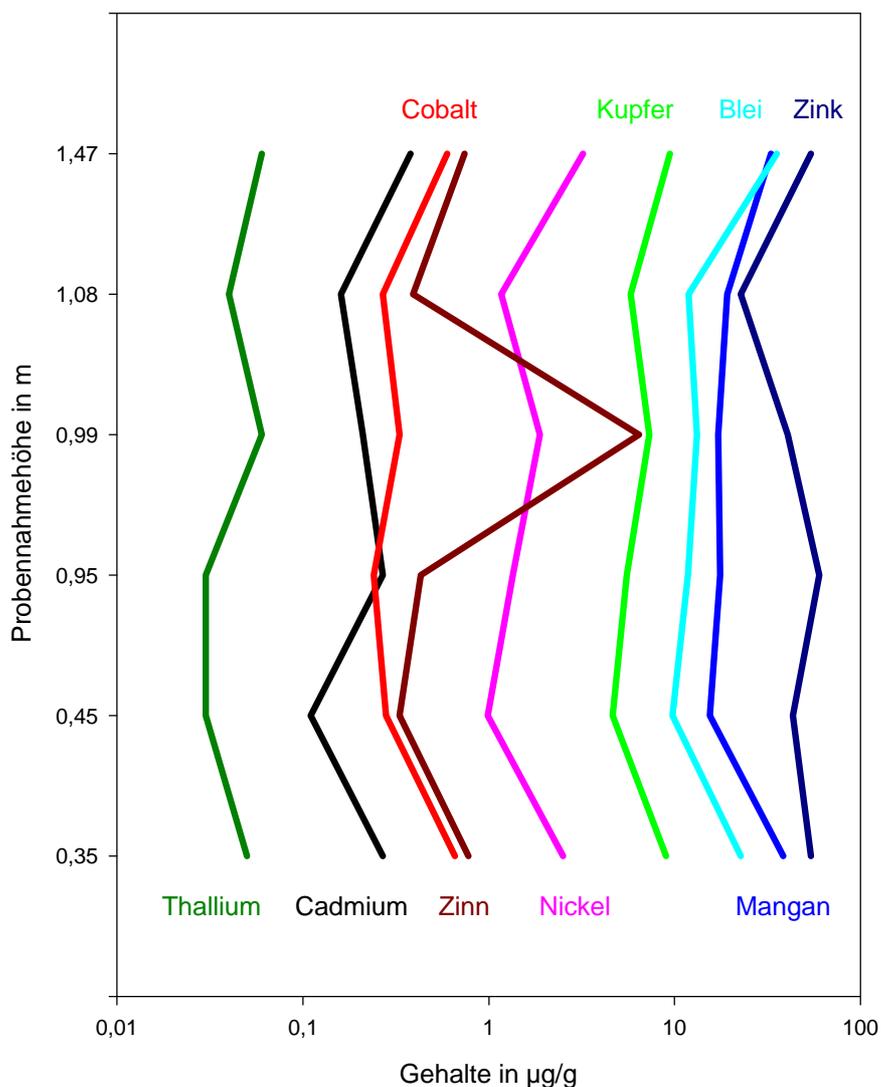


Abb. 4.15. Höhenprofil Handschuhsheim. Jede farbige Linie stellt den Konzentrationsverlauf mit zunehmender Probenahmehöhe dar. Die Elementnamen sind in der entsprechenden Farbe geschrieben.

Die Elemente Cd, Co, Cu, Ni und Tl weisen einen einheitlichen Verlauf im Profil auf. Die Sn-Konzentration steigt bei einem Meter auf die 13fache Konzentration an. Bei der nächsten Probenahmehöhe (1,1 m) wird wieder die Ausgangskonzentration erreicht. Vermutlich handelt es sich bei diesem Sn-Peak lediglich um eine Kontamination bei der Probenbearbeitung oder beim Aufschließen (vgl. Kapitel 4.1.7). Die Zn-Konzentration zeigt einen sehr unregelmäßigen Verlauf. Die Elementgehalte von Pb und Mn nehmen im oberen Profilbereich genauso stark zu wie sie unteren Profilbereich abgenommen haben.

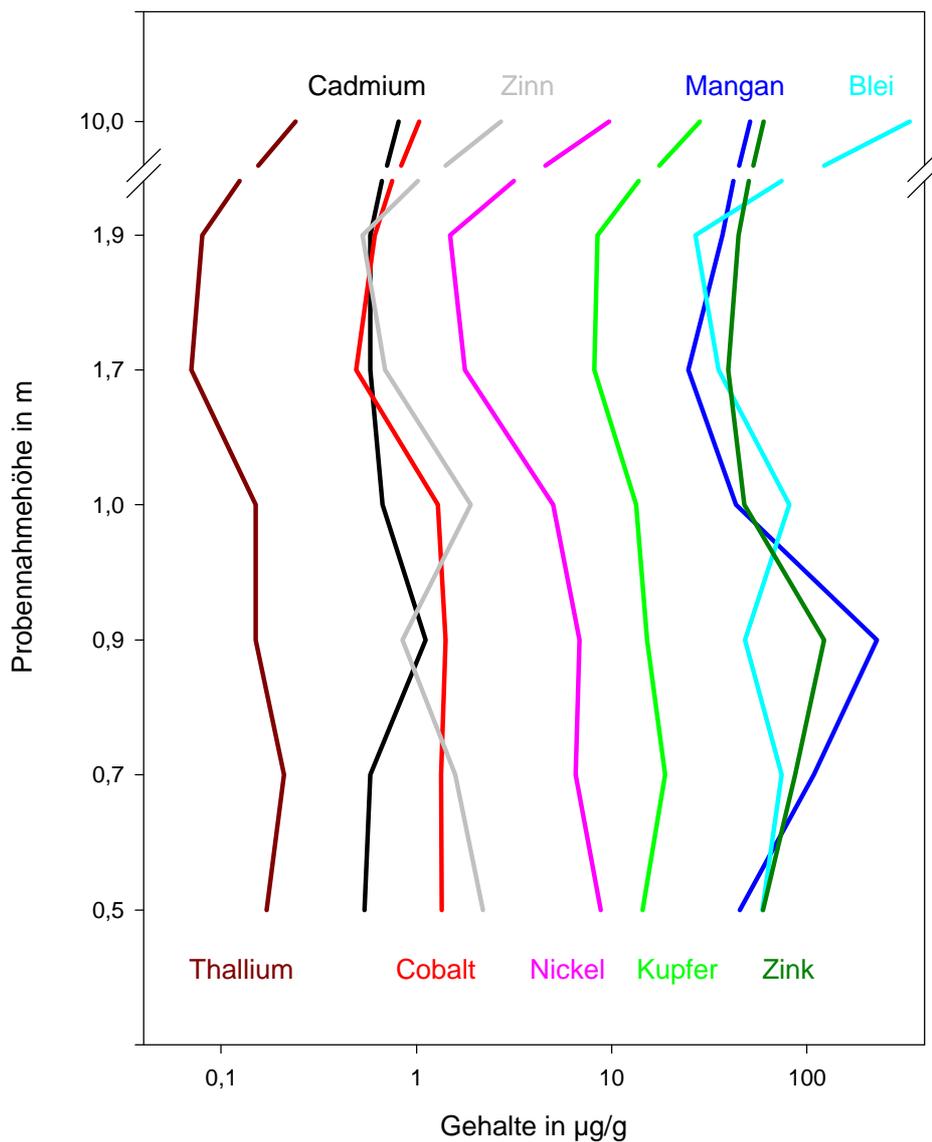


Abb. 4.16. Höhenprofil Bismarcksäule. Jede farbige Linie stellt den Konzentrationsverlauf mit zunehmender Probennahmehöhe dar. Die Elementnamen sind in der entsprechenden Farbe geschrieben.

Im Gegensatz dazu verlaufen die Elementkonzentrationen beim Höhenprofil Bismarcksäule im Bereich bis 2 m gleichmäßig (Abb. 4.16). Die Elementgehalte steigen sprunghaft bei der Probennahmehöhe von 10 m an. (Die Probennahmestelle 10 m lag unterhalb der Aussichtsplattform dieses von innen begehbaren Turmes). Vermutlich wurden aus den Bleizinnlotklammern aus, die sich oberhalb dieser Probennahmestelle befinden, verschiedene Metalle – hauptsächlich Pb und Sn, vermutlich aber auch noch andere – ausgewaschen und durch Regentraufe zu den Flechten transportiert.

Für Moose, die am Boden wachsen, konnte nachgewiesen werden, dass ihre Elementkonzentrationen durch Bodenpartikel beeinflusst werden können (BARGAGLI et al. 1995). Eine andere Untersuchung hat gezeigt, dass Moose stark durch Bodestaub beeinflusst werden (RIGET et al. 2000). In der Literatur konnten jedoch keine Angaben gefunden werden, bis in welche Höhe Spritzwasser Flechten – oder auch andere Organismen – beeinflusst.

Fazit. Aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass Spritzwassereinflüsse eine geringere Bedeutung haben, als bisher angenommen. Proben, die oberhalb 0,5 m GOK entnommen wurden, können durchaus repräsentative Elementgehalte aufweisen. Dennoch sollte bei einer Probennahme auf derartige Einflussfaktoren geachtet und ihre Ausprägung protokolliert werden.

4.2.4 Flechtenwachstum

Das Wachstum von Flechten der Art *L. muralis* wurde über zwei Jahre hinweg vermessen, indem sechs Flechten auf dem Universitätsgelände Heidelberg markiert und mehrmals im Jahr fotografiert wurden. Die Photos wurden mit einer digitalen Kamera aufgenommen und nach der Aufnahme direkt in den Computer eingelesen. Um die Bilder zu kalibrieren, wurde beim Photographieren ein Rechteck aus Millimeterpapier um die Flechte gehalten (Abb. 4.17). Das Millimeterpapier diente einerseits als Maßstab, andererseits zur Korrektur von Verzerrungen, die auftreten wenn die Kamera nicht senkrecht zur Flechte gehalten wird. An jeder Flechte wurden zwei Diagonalen vermessen.

Zu Beginn wurden die markierten Flechten alle zwei bis drei Monate fotografiert. Da das Wachstum mit der hier angewendeten Methode zeitlich nicht so hoch aufgelöst werden kann (Abb. 4.18), wurden im zweiten Jahr der Messperiode längere zeitliche Abstände für die Aufnahmen gewählt.

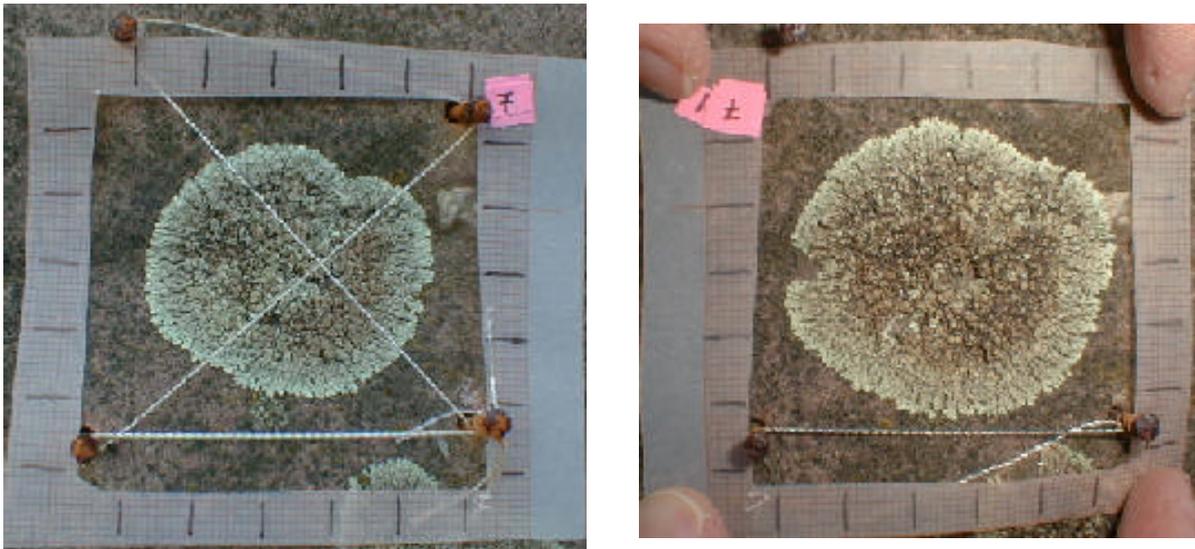


Abb. 4.17. Flechte 7 am 09.04.1999 (linkes Bild) und am 27.02.2001 (rechtes Bild)

Ein Vergleich der beiden Photos zeigt, dass Flechte 7 deutlich größer geworden ist. Sie ist näher an die Schnur im unteren Bildrand herangewachsen und bewächst am rechten Bildrand eine helle Stelle (rechts oben im Photo), von der sie auf dem früheren Photo noch einige Millimeter entfernt war. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass bei der älteren Flechte Teile des Thallus herausgebrochen sind (in der Mitte und im Randbereich links). Bei Flechte 3 sind während des Beobachtungszeitraums so viele Bruchstücke abgebrochen, dass sie nicht mehr vermessen werden konnte. Die Nägel und Schnüre, die zur Markierung der Flechten verwendet wurden, haben sich im Laufe der Zeit gelöst (oder wurden mutwillig entfernt?).

Das Flechtenwachstum soll beispielhaft für Flechte 7 dargestellt werden. Diese Flechte ist in den knapp zwei Jahren an der Diagonalen A 7,1 mm und an der Diagonalen B 6,6 mm zugewachsen (Abb. 4.18). Der jährliche Zuwachs beträgt für diese Flechte ca. 3,4 mm. Das durchschnittliche Wachstum aller vermessenen Flechten liegt bei $2,7 \pm 0,9$ mm/a. Für *Xanthoparmelia lineola* und *X. subdecipiens* auf Gneiss bzw. Granit wurden durchschnittliche Zuwachsraten von 0,8 bis 3,0 mm/a ermittelt (BENEDICT 1990). Krustenflechten wachsen durchschnittlich 0,5 bis 2,5 mm/a (HALE 1983). Das für *L. muralis* ermittelte Wachstum liegt, verglichen mit den anderen in der Literatur angegebenen Werten, im oberen Bereich. Das „negative“ Wachstum von Flechte 7 Diagonale B im zweiten Messintervall (Abb. 4.18) ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Diagonale nicht exakt wiedergefunden werden konnte. Für beide Diagonalen kann über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg ein mehr oder weniger gleichmäßiger Zuwachs festgestellt werden. Dies legt eine jahreszeitlich konstante Nährstoff- (und auch Schadstoff-) Aufnahme nahe (vgl. Kapitel 1.1). Die vergleichende Untersuchung des Wachstums der sechs Thalli zeigt eine gewisse positive Korrelation

zwischen Flechtengröße und Zuwachs: Das Wachstum verläuft tendenziell um so schneller, je größer die Flechte ist (Abb. 4.19).

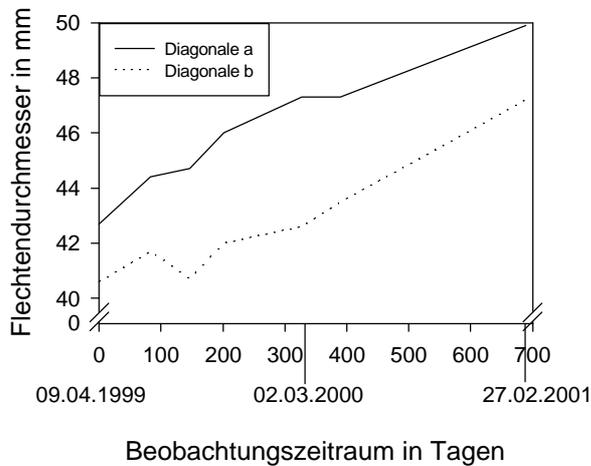


Abb. 4.18. Wachstum der Flechte Nr. 7

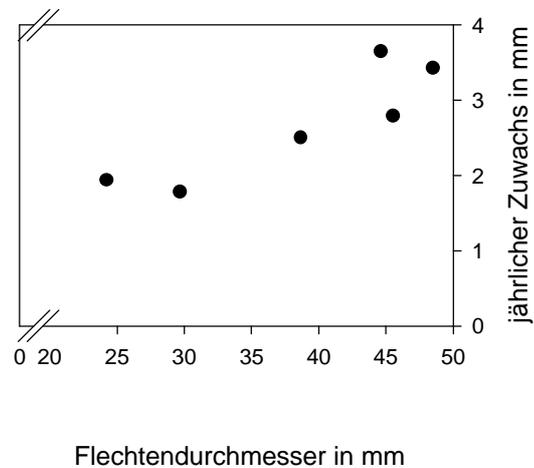


Abb. 4.19. Durchschnittlicher Jahreszuwachs

Fazit. Das durchschnittliche Wachstum der untersuchten Thalli (*L. muralis*) beträgt $2,7 \pm 0,9$ mm/a. Die Ergebnisse zeigen ein jahrezeitlich konstantes Wachstum sowie eine positive Korrelation zwischen Flechtengröße und Zuwachs.

4.3 Varianz der Elementgehalte an einem Standort

4.3.1 Vergleich verschiedener Probenkollektive (HS, ME, MM)

Anhand der Homogenitätsstudie soll die Varianz der Elementgehalte auf einer – bezüglich der Umweltbedingungen – homogenen Fläche abgeschätzt werden (Abb. 4.20). Hierzu wird die Verteilung der Analysenwerte der Homogenitätsstudie (Proben von einer homogenen Fläche) mit denen der ME- und MM-Kollektive (Proben aus ganz NRW) verglichen. Der Vergleich erfolgt mit Hilfe von Box-Plots, in denen der Median als Linie, die 25er und 75er Perzentile als Box sowie die 10er und 90er Perzentile als „Whisker“ (Barthaare) dargestellt werden. Die folgenden Parameter belegen, dass die Analysenwerte des Probenkollektivs homogener verteilt sind als die der ME- und MM-Daten:

- 10er und 90er Perzentile des Probenkollektivs Homogenitätsstudie liegen näher beieinander als die 10er und 90er Perzentile der entsprechenden Elemente der ME- und MM-Daten.

- Die Box, die 50 % aller Werte beinhaltet, ist für das Probenkollektiv Homogenitätsstudie im allgemeinen enger gefasst (Ausnahmen Ba und Mn).
- Die Minima und Maxima liegen näher beieinander als die entsprechenden Werte bei den ME- und MM-Proben.
- Die Standardabweichung des Probenkollektivs Homogenitätsstudie ist für alle Elemente kleiner als die der ME- und MM-Daten.

Aus früheren Arbeiten zur Homogenität auf einer Fläche (elf Einzelflechten auf einem Heidelberger Friedhof; MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998) geht hervor, dass die Minima und Maxima der Elemente Ag, Ce und Mn Unterschiede von einer Größenordnung und mehr aufweisen können (die Elemente Fe, Ni und Se wurden in dieser Studie nicht untersucht). Die Unterschiede zwischen Minima und Maxima der vorliegenden Untersuchungen zur Homogenität (Friedhof in Neuss) sind kleiner als eine Größenordnung. Für die Elemente Ba, Cd, Pb und Sn stimmt der Konzentrationsbereich für beide Probenkollektive (Friedhof Heidelberg und Friedhof Neuss) überein.

Fazit. Der Vergleich zeigt, dass die Analysenwerte von Proben einer homogenen Fläche „einheitlicher“ sind als die aus NRW/ einem Bundesland, aber dennoch einer gewissen Streuung (zwei- bis dreifache Standardabweichung vom Mittelwert) unterworfen sind.

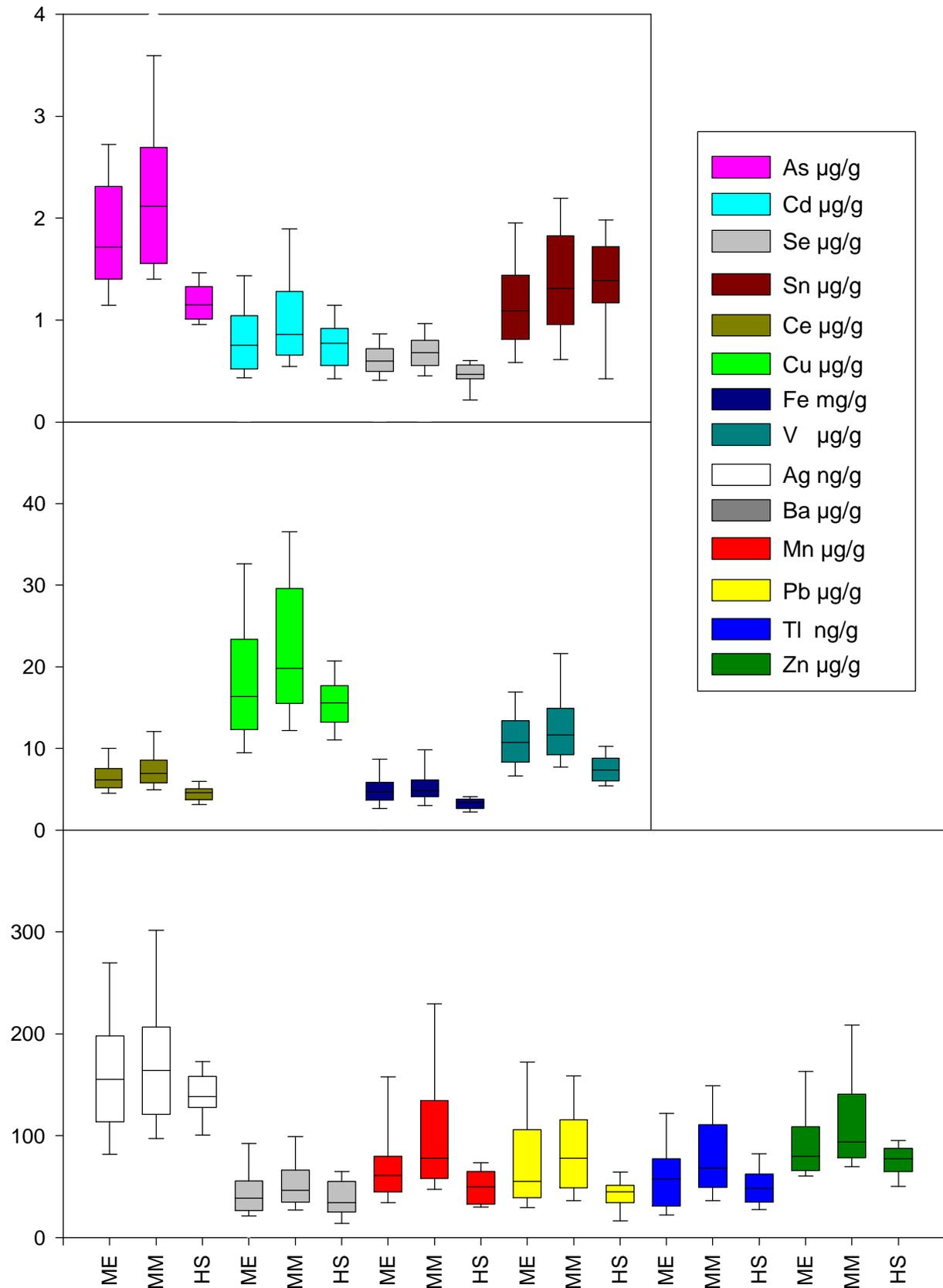


Abb. 4.20. Vergleich verschiedener Elementgehalte der Probenkollektive ME, MM und HS

4.3.2 Veränderung der „homogenen“ Bedingungen

Variation Einwaagemenge

Bei der Herstellung der Aufschlüsse wurde bei fünf Proben (413 bis 417) die Einwaagemenge variiert (Probe X_a: 200 mg; Probe X_b: 100 mg und Probe X_c: 50 mg). Die unterschiedlichen Einwaagemengen sollen Aufschluss darüber geben, wieviel Material notwendig ist, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten (Abb. 4.21).

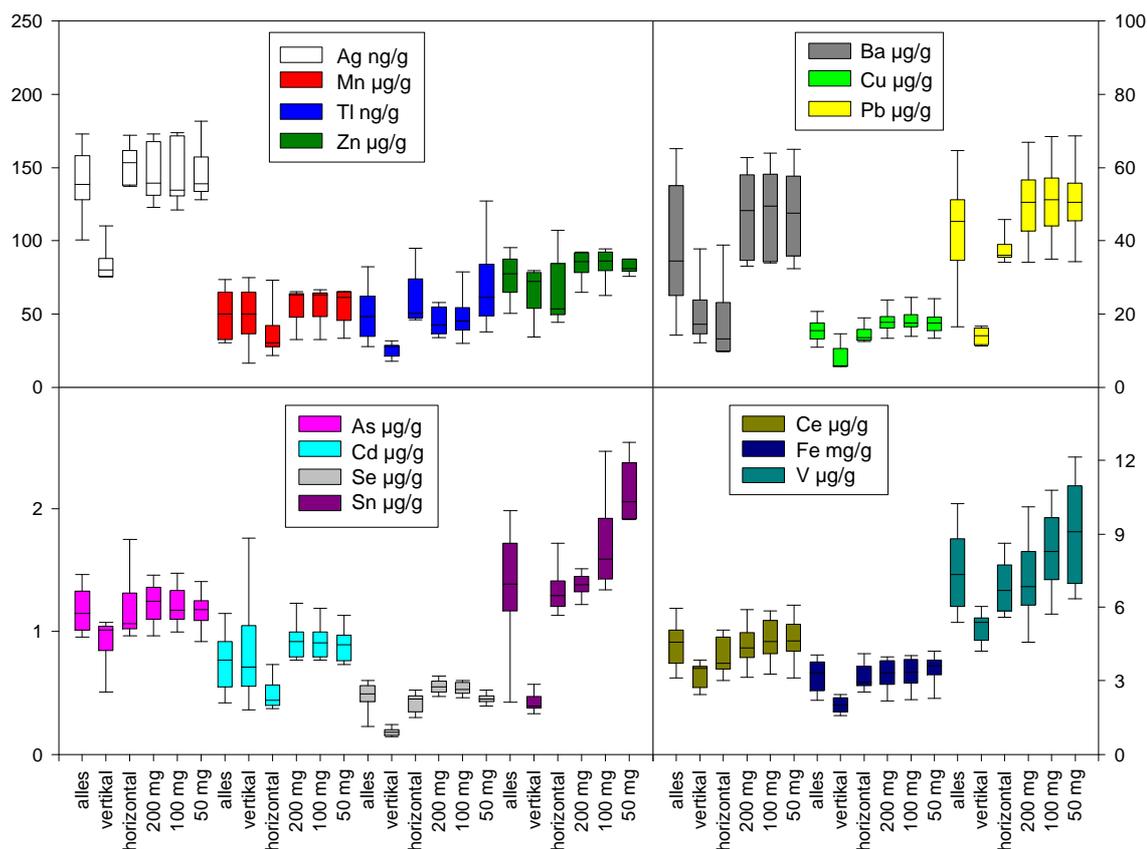


Abb. 4.21. Homogenitätsstudie: ein Vergleich zwischen dem Gesamtkollektiv, vertikaler und horizontaler Probennahme sowie unterschiedlichen Einwaagemengen.

Für die Elementgehalte in den Proben kann festgehalten werden, dass unabhängig von den Einwaagemengen fast immer dieselben Werte gemessen wurden. Der Median (Linie), der Bereich von 50 % aller Werte (Box) sowie die 10er und 90er Perzentile (Whisker) der unterschiedlichen Einwaagemengen stimmen ungefähr überein (Ausnahme Sn). Die Mediane der unterschiedlichen Einwaagen stimmen in der Regel mit denen des Gesamtkollektivs überein. Ausnahmen bilden die Elemente Ba, Cd, Mn, Pb, Sn und V. Die Mediane dieser Elemente lie-

gen für die unterschiedlichen Einwaagen höher als beim Gesamtkollektiv (Ausnahmen: Sn 200 mg und V 200 mg). Die Selengehalte nehmen bei geringeren Einwaagemengen ab. Für Sn und V ist das Gegenteil der Fall; hier treten bei der geringsten Einwaagemenge die höchsten Elementgehalte auf. Bei Tl streuen die Gehalte bei der geringsten Einwaage am meisten; bei Zn liegen sie bei dieser Einwaagemenge am engsten zusammen.

Fazit. Von kleineren Variationen der Elementgehalte abgesehen, beeinflusst die Einwaagemenge – im Bereich 50 bis 200 mg – die Elementgehalte nicht. Bei gut homogenisierten Proben können bereits bei einer Einwaagemenge von 50 mg repräsentative Ergebnisse erzielt werden.

Vergleich vertikale und horizontale Probennahme

Bei der vertikalen und horizontalen Probennahme soll untersucht werden, ob sich Elementgehalte in Flechten, die an vertikal oder horizontal beprobten Flächen wachsen, unterscheiden (Abb. 4.21).

Die vertikale Probennahme führt tendenziell zu niedrigeren Elementgehalten (Ausnahme: Cd, Mn und Zn) im Vergleich zum Mittelwert des Gesamtkollektivs Homogenitätsstudie. Ein Vergleich zwischen den an vertikalen Flächen entnommenen Proben und an horizontalen Flächen entnommenen Proben ergibt ähnliche Werte für die Mediane der Elemente As, Ba und Ce. Für die Elemente Cd, Mn und Zn sind die Werte der an Vertikalflächen entnommenen Proben höher. Für die übrigen acht Elemente sind die Mittelwerte der an Horizontalflächen entnommenen Proben höher.

Fazit. Im allgemeinen werden höhere Gehalte in Proben festgestellt, die von horizontalen Flächen entnommen worden sind, da hier die relative Oberfläche, die der Deposition ausgesetzt ist, größer ist als bei vertikal wachsenden Flechten. Ebenso ist die Verweilzeit von Partikeln länger und die Partikeldeposition ist stärker. Ausserdem ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass Vögel horizontal wachsende Flechten defäkieren.

4.4 Abschätzung der Luftqualität in NRW

4.4.1 Vergleich der ME- und der MM-Proben

Die Luftqualität in NRW kann anhand der Datensätze ME- und MM-Proben diskutiert werden. Im Folgenden soll zunächst geklärt werden, ob sich die beiden Datensätze unterscheiden und ob die Einschätzung zur Luftqualität in NRW anhand beider oder nur eines Datensatzes erfolgen soll.

Ausreißer bei den Kollektiven ME- und MM-Proben

Auffällig sind einzelne extrem hohe Werte in beiden Probenkollektiven. Ob diese Werte als Ausreißer anzusehen sind, ist mittels folgender Definition für Ausreißer zu überprüfen: ist der Wert einer Probe größer als die vierfache Standardabweichung vom Mittelwert (Berechnung der Standardabweichung und des Mittelwertes ohne den fraglichen Ausreißer), so ist dieser Wert als Ausreißer anzusehen (BAHRENBERG et al. 1990). Dieses Verfahren wurde ausgewählt, weil es für Datensätze ohne Normalverteilung angewendet werden kann. Andere Ausreißertests (z.B. Dixon) setzen Normalverteilung voraus und konnten deswegen nicht angewendet werden.

Daraufhin wurde überprüft, ob bestimmte Werte für die ME- und MM-Proben das Kriterium für Ausreißer erfüllen, und diese wurden ggf. eliminiert. In der nachfolgenden Tabelle (4.10) sind die Ausreißer beider Probenkollektive aufgeführt. Ausreißer treten bei allen Elementen auf, außer bei V für die ME-Proben und Cu für die MM-Proben.

Die Städte Duisburg und Siegen weisen mit sieben bzw. drei Ausreißern bei den ME-Proben die meisten Extrema auf. Bei den MM-Proben stellen die Städte Duisburg und Datteln mit acht bzw. sechs die meisten Ausreißer. Da Duisburg ein bedeutender Industriestandort ist, überrascht es nicht, dort hohe Elementkonzentrationen vorzufinden.

Für die Elemente Ag, Cd und Mn weisen die Ausreißer der Stadt Duisburg in beiden Probenkollektiven Gehalte auf, die sich um weniger als 3 Prozent unterscheiden. Es ist fraglich, ob es sich dabei tatsächlich um Ausreißer handelt. Im Sinne der Definition sind es Ausreißer, jedoch dürfen diese hohen Konzentrationen als solche nicht angezweifelt werden, da sie durch zwei unabhängige Proben (ME und MM) bestätigt werden. Die hohen Elementgehalte in Proben mancher Städte sind als solche hinzunehmen, auch wenn sie – wenn man das Gesamtkollektiv betrachtet – als Ausreißer anzusehen wären. Die Elementgehalte der Proben aller weiteren rot markierten Städtenamen stimmen innerhalb einer Größenordnung überein. (Große

Unterschiede zwischen den Werten der ME- und MM-Proben treten bei den Elementen Cd für Proben aus der Stadt Siegen sowie bei Pb für die Städte Remscheid und Oelde auf.)

Tab. 4.10. Ausreißer der ME- und MM-Proben

	ME	ME	MM	MM
Ag ng/g	608	Duisburg	625	Duisburg
As µg/g	4,8	Duisburg	6,2	Duisburg
			7,1	Datteln
			7,9	Lübbecke
Ba µg/g	179	Bad Honnef	152	Gütersloh
	312	Gütersloh	225	Datteln
			279	Bad Honnef
Cd ng/g	2853	Siegen	2827	Mülheim
	4458	Duisburg	4548	Duisburg
			10605	Siegen
Ce µg/g	18	Bad Honnef	18	Bad Münstereifel
	21	Bottrop	19	Bergheim
			20	Lübbecke
Cu µg/g	55	Monschau		
Fe mg/g			33	Sundern
Mn µg/g	302	Duisburg	301	Duisburg
	403	Siegen	315	Siegen
			336	Sundern
			472	Datteln
			548	Lübbecke
Pb µg/g	230	Monschau	289	Remscheid
	245	Wuppertal	578	Aachen
	689	Oelde	1009	Oelde
	1261	Remscheid	2382	Duisburg
	2117	Duisburg		
Se ng/g	1390	Düsseldorf	1744	Datteln
Sn µg/g	6,9	Dortmund	5,3	Duisburg
			5,7	Dortmund
Tl ng/g	208	Oelde	220	Mülheim
	334	Remscheid	245	Datteln
	557	Lengerich	309	Oelde
	741	Duisburg	730	Lengerich
			886	Duisburg
V µg/g			35	Datteln
Zn µg/g	249	Lengerich	434	Duisburg
	276	Meschede		
	340	Siegen		
	372	Duisburg		

Legende: Die Konzentrationen für das jeweilige Element der rot markierten Städtenamen können als Ausreißer beider Probenkollektive identifiziert werden. Die Konzentrationen für das jeweilige Element der schwarz geschriebenen Städtenamen stellen Ausreißer von nur einem Probenkollektiv dar.

Fazit. Für viele Elemente sind die Konzentrationen in Proben derselben Stadt per Definition Ausreißer. Da viele Zahlenwerte oft durch zwei unabhängige Proben (ME und MM) bestätigt werden, werden diese Proben nicht als Ausreißer gewertet. Die Abbildungen in Kapitel 4.4.2 enthalten Werte aller Proben. Als statistische Testverfahren wurden konservative Methoden ausgewählt (z.B. Wilcoxon-Rangsummentest), bei denen alle Werte berücksichtigt wurden.

Korrelation zwischen verschiedenen Elementpaaren der ME-Proben

Korrelationen zwischen verschiedenen Elementpaaren bestehen nicht, wie die Tab. 4.11 zeigt. Unabhängig davon, ob die Ausreißer berücksichtigt werden (rot markierte Bestimmtheitsmaße nach Pearson) oder nicht (schwarze Korrelationswerte), sind die Korrelationen sehr niedrig. Das höchste Bestimmtheitsmaß (r^2) von 0,67 wird für die Korrelation zwischen den Elementen Fe und V erreicht; unabhängig davon, ob die Ausreißer berücksichtigt werden oder nicht.

Weiterhin wurde überprüft, ob ein Zusammenhang zwischen den Einwohnerzahlen und den einzelnen Elementgehalten pro Probennahmestandort besteht. Dafür konnte jedoch keine Korrelation festgestellt werden (Tab. 4.12).

Tab. 4.11. Korrelationen verschiedener Elementpaare der ME-Proben

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Ag		0.11	0.00	0.26	0.00	0.18	0.02	0.02	0.40	0.34	0.11	0.12	0.01	0.27
As	0.30		0.01	0.04	0.15	0.39	0.10	0.21	0.27	0.28	0.09	0.05	0.20	0.11
Ba	0.05	0.01		0.02	0.10	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.15	0.00
Cd	0.47	0.32	0.01		0.07	0.07	0.00	0.04	0.20	0.14	0.01	0.09	0.01	0.46
Ce	0.00	0.10	0.15	0.00		0.10	0.15	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00
Cu	0.26	0.39	0.01	0.19	0.10		0.24	0.15	0.36	0.23	0.18	0.01	0.19	0.10
Fe	0.11	0.19	0.07	0.13	0.09	0.16		0.28	0.12	0.08	0.04	0.03	0.67	0.07
Mn	0.13	0.40	0.03	0.39	0.13	0.27	0.37		0.07	0.07	0.01	0.00	0.31	0.18
Pb	0.31	0.35	0.01	0.36	0.00	0.12	0.08	0.11		0.22	0.11	0.09	0.11	0.27
Se	0.33	0.27	0.00	0.16	0.00	0.12	0.08	0.04	0.07		0.23	0.11	0.08	0.11
Sn	0.14	0.12	0.00	0.08	0.00	0.19	0.05	0.01	0.09	0.17		0.37	0.04	0.01
Tl	0.26	0.29	0.00	0.31	0.00	0.05	0.05	0.06	0.63	0.10	0.09		0.08	0.05
V	0.07	0.27	0.07	0.04	0.33	0.16	0.67	0.30	0.05	0.05	0.01	0.05		0.06
Zn	0.26	0.31	0.01	0.61	0.05	0.18	0.15	0.45	0.19	0.09	0.02	0.28	0.10	

Legende: Rot markierte Zahlen sind Korrelationen (r^2) zwischen Paaren von Elementen der ME-Proben (inklusive Ausreißer). Die schwarzen Zahlen zeigen die Korrelationen der entsprechenden Elementpaare ohne Berücksichtigung der Ausreißer.

Tab. 4.12. Korrelation (r^2) zwischen Elementgehalten in ME-Proben und Einwohnerzahlen

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
r^2	0,15	0,05	0,00	0,19	0,02	0,07	0,02	0,02	0,08	0,14	0,17	0,06	0,00	0,04

Fazit. Die geringen Korrelationskoeffizienten sind vermutlich auf sehr unterschiedliche Emissionsprofile sowie sehr verschiedene Standorte zurückzuführen. Darüber hinaus wirken das unterschiedliche Expositionsalter der Flechten, eine möglicherweise undifferenzierte Elementaufnahme und eventueller Substrateinfluss einer guten Übereinstimmung entgegen.

Korrelation zwischen verschiedenen Elementpaaren der MM-Proben

Ähnlich wie bei den ME-Proben sind die Bestimmtheitsmaße (r^2 , nach Pearson) für die MM-Proben niedrig. Auch für dieses Probenkollektiv kann durch die Eliminierung der Ausreißer (Tab. 4.13; schwarze Zahlen) gegenüber dem gesamten Probenkollektiv (rot markierte Zahlen) keine wesentliche Verbesserung der Korrelation der verschiedenen Elementen erreicht werden.

Tab. 4.13. Korrelation verschiedener Elementpaare der MM-Proben

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Ag		0,15	0,00	0,13	0,03	0,14	0,08	0,05	0,25	0,16	0,11	0,13	0,02	0,04
As	0,14		0,03	0,07	0,19	0,16	0,38	0,31	0,28	0,17	0,02	0,05	0,31	0,11
Ba	0,00	0,14		0,01	0,09	0,03	0,17	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02	0,13	0,02
Cd	0,05	0,05	0,02		0,01	0,04	0,02	0,33	0,12	0,32	0,11	0,24	0,01	0,37
Ce	0,00	0,32	0,10	0,00		0,07	0,15	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,33	0,01
Cu	0,20	0,20	0,04	0,26	0,04		0,25	0,04	0,18	0,10	0,03	0,00	0,17	0,08
Fe	0,03	0,10	0,03	0,02	0,07	0,17		0,27	0,20	0,06	0,01	0,00	0,63	0,15
Mn	0,03	0,60	0,12	0,19	0,18	0,21	0,34		0,11	0,07	0,00	0,05	0,13	0,35
Pb	0,31	0,11	0,03	0,09	0,01	0,05	0,03	0,04		0,14	0,02	0,22	0,05	0,17
Se	0,13	0,30	0,08	0,04	0,00	0,08	0,00	0,16	0,05		0,21	0,27	0,00	0,09
Sn	0,25	0,07	0,00	0,04	0,02	0,09	0,03	0,03	0,23	0,16		0,32	0,01	0,00
Tl	0,19	0,10	0,01	0,06	0,02	0,03	0,01	0,05	0,54	0,13	0,20		0,00	0,01
V	0,04	0,55	0,23	0,01	0,51	0,16	0,44	0,52	0,01	0,09	0,00	0,01		0,04
Zn	0,25	0,28	0,02	0,29	0,01	0,15	0,08	0,32	0,31	0,14	0,11	0,28	0,08	

Legende: Rot markierte Zahlen sind Korrelationen (r^2) zwischen Paaren von Elementen der MM-Proben (inklusive Ausreißer). Die schwarzen Zahlen zeigen die Korrelationen der entsprechenden Elemente ohne Berücksichtigung der Ausreißer.

Die höchsten Bestimmtheitsmaße treten bei Fe und V ($r^2 = 0,63$ ohne Berücksichtigung der Ausreißer) sowie bei As und Mn ($r^2 = 0,60$ unter Berücksichtigung der Ausreißer) auf.

Ebenso wie bei den ME-Proben besteht kein Zusammenhang zwischen Einwohnerzahlen und Elementkonzentrationen (Tab. 4.14).

Tab. 4.14. Korrelation (r^2) zwischen Elementgehalten in MM-Proben und Einwohnerzahlen

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
r^2	0,11	0,00	0,01	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00	0,08	0,07	0,18	0,04	0,01	0,10

Fazit. Auch hier sind die niedrigen Korrelationskoeffizienten vermutlich auf sehr unterschiedliche Emissionsprofile, sehr verschiedene Standorte, unterschiedliches Expositionsalter der Flechten, eine möglicherweise undifferenzierte Elementaufnahme und eventueller Substrateinfluss zurückzuführen.

Korrelation zwischen den ME- und MM-Proben

In Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass die Elementgehalte in Einzelflechten mit denen in Mischproben übereinstimmen. Für die Proben aus NRW trifft dies leider nicht zu, wie die Bestimmtheitsmaße (r^2 , nach Pearson) zwischen den ME- und MM-Proben zeigen (Tab. 4.15). Die höchsten Werte werden bei Pb ($r^2 = 0,77$) sowie bei Tl ($r^2 = 0,84$) erreicht, wenn die gesamten Probenkollektive berücksichtigt werden. Ohne Berücksichtigung der Ausreißer wird für Cu das grösste Bestimmtheitsmaß mit ($r^2 = 0,49$) erreicht.

Tab. 4.15. Korrelation (r^2) zwischen Elementgehalten in ME- und die MM-Proben

	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Sn	Tl	V	Zn
alle Werte	0.54	0.32	0.38	0.49	0.16	0.56	0.15	0.24	0.77	0.40	0.54	0.84	0.29	0.48
ohne Ausreißer	0.32	0.32	0.35	0.43	0.30	0.49	0.48	0.38	0.48	0.48	0.16	0.24	0.28	0.21

Die Bestimmtheitsmaße nehmen teilweise niedrigere Zahlenwerte an, wenn die Ausreißer eliminiert sind. Dies liegt daran, dass diese Verteilungen einen sehr statistischen Charakter haben (Abb. 1 bis 4 im Anhang).

Die gute Übereinstimmung der Elementgehalte zwischen Einzelproben und Mischproben im Rhein-Neckar-Raum kann dadurch begründet werden, dass alle Proben (Einzel- und Mischproben) an einem Standort gesammelt worden sind. Die ME- und MM-Proben aus NRW stammen pro Probe aus derselben Stadt, wobei in den meisten Städten mehrere Standorte beprobt wurden (Tab. 2 im Anhang). Da nicht an jedem Standort gleich viele Einzel- und Mischproben vorgefunden wurden, können sich die ME- und MM-Proben in Bezug auf Probenanzahl und/ oder Anzahl der Standorte unterscheiden. Z.B. wurden die ME-Proben für

Bad Honnef aus jeweils drei Einzelproben von zwei Standorten hergestellt, wohingegen die MM-Proben aus jeweils zwei Proben von zwei Standorten zusammengefasst wurden. Die ME- bzw. MM-Probe von Monschau besteht jeweils aus einer Probe von einem Standort. ME- und MM-Proben weisen gewisse Überschneidungen in Bezug auf Anzahl der Proben und Standorte auf; jedoch sind diese nicht ausreichend, um eine gute Übereinstimmung zwischen ME- und MM-Proben zu erzielen.

Fazit. Auch wenn durch die Bestimmtheitsmaße keine Übereinstimmung der ME- und MM-Proben festgestellt werden konnte, ist dennoch eine grobe Übereinstimmung vorhanden, denn viele Städte beider Probenkollektive weisen gemeinsame „Ausreißer“ auf. Bei weiteren Probenahmen und Probenzusammenstellungen sollte in Zukunft jedoch streng darauf geachtet werden, die gleiche Anzahl von Proben und dieselben Standorte bei ME- und MM-Proben zu berücksichtigen, wenn die Vergleichbarkeit von Mischproben gewährleistet werden soll.

Häufigkeitsverteilung mit und ohne Ausreißer

Für die meisten Elemente wird keine Normalverteilung erreicht, was die Voraussetzung für viele statische Verfahren ist (Abb. 5 bis 12 im Anhang). Lediglich bei den Elementen

- Ag, Fe, Se und V für das Probenkollektiv ME-Proben (alle Werte),
- Ag, Fe, Sn und V für das Probenkollektiv ME-Proben (ohne Berücksichtigung der Ausreißer)
- Se und Sn für das Probenkollektiv MM-Proben (alle Werte),
- Ba und Se für das Probenkollektiv MM-Proben (ohne Berücksichtigung der Ausreißer)

kann eine Normalverteilung erkannt werden.

Fazit. Da eine Normalverteilung nicht bei allen Elementen gewährleistet ist, konnten nur bestimmte statistische Verfahren angewendet werden (s.u.).

Statistische Auswertungen

Mit Hilfe von multivariaten Verfahren (Faktoren-, Cluster- und Diskriminanzanalyse; Software SAS) wurde versucht, die Daten „zu ordnen“ bzw. zusammenzufassen. Faktoren- und Clusteranalysen wurden eingesetzt, um festzustellen, ob manche Elemente oder Probenahmeorte zu Gruppen zusammengefasst werden können. Die Voraussetzung dafür wäre, dass die analysierten Elemente ähnliche Konzentrationsmuster entweder für bestimmte Elemente oder für einige Städte aufweisen. Mit einer anschließenden Diskriminanzanalyse wurde überprüft, wie gut die Gruppierung nach Faktoren- oder Clusteranalyse ist und welche Elemente zur Erklärung beitragen.

Für die statistischen Auswertungen wurden die Daten sowohl der ME- als auch der MM-Proben standardisiert⁹, um die Daten vergleichen zu können. Eine erste Clusteranalyse¹⁰, bei der beide Datensätze mit allen analysierten Elementen (auch Co und Ni) berücksichtigt wurden, ergab lediglich zwei Cluster. Mittels der Diskriminanzanalyse konnte festgestellt werden, dass 21% der Werte falsch klassifiziert waren. Da die Fehlklassifikation zu hoch war, eine Clustereinteilung in zwei Cluster nur wenig differenziert und darüber hinaus nicht sinnvoll erschien, wurde diese Clusterung verworfen.

Bei weiteren Clusteranalysen wurden verschiedene Schwerpunkte im Vorfeld festgelegt, um eine möglichst sinnvolle Clustereinteilung sowie eine möglichst niedrige Fehlklassifikation zu erreichen. Dabei wurden die folgenden Datensätze berücksichtigt:

- ME-Proben
- MM-Proben
- nur gemeinsame Probennahmestandorte der ME-Proben und MM-Proben
- ME-Proben ohne Co und Ni
- MM-Proben ohne Co und Ni.

Auch diese Einteilung der Daten führte zu keiner sinnvollen Clustereinteilung. Die berechneten Fehlklassifikationen der Diskriminanzanalysen betragen 20% bis 35%.

Bei einer weiteren Clusteranalyse wurden die Elemente der ME- und MM-Proben in 3 Gruppen eingeteilt: anthropogen (Ag, As, Cd, Pb, Se, Sn, Tl und Zn), anthropogen/geogen (Cu, Fe

⁹ Dabei wurde wie folgt verfahren: Zuerst wurden die Daten logarithmiert, da die Elemente sehr unterschiedliche Größenordnungen aufweisen. Anschließend wurde für jedes Element der Mittelwert berechnet. Diesem wurde der Wert 1 zugeordnet und davon die Standardabweichungen berechnet. Neben den standardisierten Daten wurden „reduzierte Konzentrationen“ verwendet (dabei wird jeder Elementgehalt durch den jeweiligen Mittelwert geteilt). Es wurden jedoch keine besseren Ergebnisse erzielt.

¹⁰ Bei allen Clusteranalysen wurde stets die Ward-Methode mit dem Single-Linkage-Verfahren verglichen. Letztes führte zu schlechteren Ergebnissen.

und V) und geogen (Ba, Ce, Mn). Die Clusterung erfolgte diesmal anhand der ME-Daten der Gruppe anthropogen. Die Daten wurden in vier Cluster eingeteilt. Die Städte der beiden anderen Gruppen der ME-Daten sowie die MM-Daten wurden den bestehenden Clustern zugeordnet. Die anschließende Diskriminanzanalyse berechnete eine Fehlklassifikation von 15%. Dies ist das beste Ergebnis, das nach einer Clusteranalyse erzielt werden konnte. Die Clustereinteilung sieht wie folgt aus (Tab. 4.16):

Tab. 4.16. Ergebnis der Clusterung der ME- und MM-Daten

Cluster 1	Duisburg
Cluster 2	Ratingen, Neuss, Aachen, Düsseldorf, Siegen
Cluster 3	Lengerich, Essen, Oberhausen, Gelsenkirchen, Dortmund, Mülheim, Recklinghausen, Bochum, Eschweiler, Remscheid, Oelde, Bergisch-Gladbach, Mönchengladbach, Bad Honnef, Bottrop, Moers, Krefeld, Bad Salzuflen, Wuppertal, Datteln, Herne, Siegburg, Höxter, Steinfurt, Monschau, Gütersloh, Mechernich, Detmold, Bielefeld, Bad Lippspringe, Lüdinghausen, Meschede
Cluster 4	Bad Berleburg, Lübbecke, Kleve, Emmerich, Geseke, Soest, Werl, Lüdenscheid, Plettenberg, Sundern, Bad Münterifel, Münster, Paderborn, Greven, Wesel, Geldern, Köln, Grevenbroich, Bonn, Bergheim, Bad Laasphe, Jülich, Unna, Hamm, Ibbenbüren, Heinsberg, Espelkamp, Bad Driburg

Diese Clusteranalyse legt nahe, dass die Stadt Duisburg die höchsten Elementgehalte aufweist und Bad Driburg die niedrigsten. Für Duisburg wurde anhand des Bewertungsmodell Depositionskoeffizient (vgl. Kapitel 4.4.3) ebenfalls der höchste Wert ermittelt. Die Einteilung der Städte zwischen hohe Elementgehalte (Duisburg) und geringe (Bad Driburg) anhand der Clusteranalyse stimmt mit der Reihenfolge der Depositionskoeffizienten nicht überein.

Für die oben angeführte Clustereinteilung (bzw. für alle anderen nicht aufgeführten Clustereinteilungen) konnte keine sinnvolle Erklärung oder Begründung gefunden werden, warum gerade diese Städte in jeweils einem Cluster zusammengefasst worden sind.

Weiterhin wurde überprüft, ob sich bestimmte „Teildatensätze“ voneinander unterscheiden. Hierfür wurden die beiden Transekte miteinander verglichen, Großstädte und Kurorte, Großstädte und das Ruhrgebiet, Großstädte und die übrigen Probennahmeorte¹¹, Kurorte und Ruhrgebiet, Kurorte und die übrigen Probennahmeorte sowie Ruhrgebiet und die übrigen Probennahmeorte. Hierfür wurde der Wilcoxon-Rangsummentest verwendet. Von einem statistisch signifikantem Unterschied kann gesprochen werden, wenn $p \leq 0,005$ ist (multiples Testverfahren). Diese p-Werte werden bei den folgenden Vergleichen erreicht (Tab. 4.17):

¹¹ alle Orte ausser den Städten, die in den Transekten, Kurorten, Großstädten und dem Ruhrgebiet enthalten sind

Tab. 4.17. Signifikante Unterschiede bei verschiedenen Teildatensätzen

Vergleich zwischen	$p \leq 0,005$ für die Elemente
Großstädte – Ruhrgebiet	Cd, Se
Großstädte – übrige Probennahmestandorte	Ag, As, Cd, Pb, Se, Zn
Ruhrgebiet – übrige Probennahmestandorte	Ag, Cd, Pb, Se, Tl, Zn
Kurorte – Ruhrgebiet	Cd, Se, Tl

Signifikante Unterschiede werden nur für Elemente festgestellt, die anthropogen in die Umwelt gelangen. Dabei weisen das Ruhrgebiet und die beprobten Großstädte höhere Elementgehalte auf als die übrigen Probennahmestandorte. Im Ruhrgebiet sind die aufgeführten Elementkonzentrationen höher als in den Kurorten und den Großstädten.

Da die bisher angewendeten statistischen Methoden zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt haben, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, die Daten nach sinnvollen Kriterien zu ordnen und zu unterteilen. Diese Variante wird in Kapitel 4.4.3 Depositionskoeffizienten vorgestellt.

Fazit. Mit Hilfe von multivariaten Verfahren ist es weder gelungen, die ME- noch die MM-Proben sowie die Elemente verschiedener Teildatensätze (z.B. Ruhrgebiet) zu Gruppen/Clustern zusammenzufassen. Deshalb erfolgt anschließend die (Einzel-) Besprechung der 14 analysierten Elemente (ohne Cobalt und Nickel) und des Probenkollektivs ME-Proben¹² (Kapitel 4.4.2). Außerdem wird nach einer Möglichkeit gesucht, die Daten nach sinnvollen Kriterien zu ordnen (Kapitel 4.4.3 Depositionskoeffizienten und Kapitel 4.4.4 Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996)). In den anschließenden Kapiteln 4.4.5 und 4.4.6 werden bestimmte Gesichtspunkte, hinsichtlich der Belastung von Großstädten, Kurorten oder dem Ruhrgebiet näher betrachtet.

¹² Das Probenkollektiv ME-Proben wurde deshalb ausgewählt, weil dieser Datensatz mehr beprobte Standorte enthält als derjenige der MM-Proben. Die MM-Proben würden zu ähnlichen Ergebnissen führen wie die ME-Proben. Ordnet man sowohl die ME- als auch die MM-Proben nach steigenden Elementgehalten, so können bestimmte Probennahmeorte in Gruppen zusammengefasst werden und wären vergleichbar, auch wenn die Korrelationen der Gesamtdatensätze etwas anderes sagen. Dennoch würden viele Ungereimtheiten zwischen den beiden Datensätzen auftreten, von denen es sehr mühsam wäre, alle aufzulisten und zu begründen. Deshalb wurde es als sinnvoll erachtet, nur einen Datensatz ausführlich zu besprechen.

4.4.2 Regionale Verteilung der Elementkonzentrationen

Absolute Belastung in Nordrhein-Westfalen

Mit Hilfe von Balkendiagrammen wurden die Konzentrationen der analysierten Elemente dargestellt. Die 14 Elemente wurden in drei Gruppen eingeteilt, um eine möglichst sinnvolle Skalierung wählen zu können:

- Gruppe 1: Ag, Cd, Pb, Se, Tl
- Gruppe 2: As, Ce, Fe, Sn, V
- Gruppe 3: Ba, Cu, Mn, Zn

Allgemeine Anmerkungen. Die in diesem Kapitel besprochenen Konzentrationen beziehen sich ausschließlich auf die in der Flechtenart *Lecanora muralis* ermittelten Konzentrationen. Unter der Bezeichnung Ruhrgebiet werden die folgenden Städte verstanden: Bochum, Bottrop, Datteln, Dortmund, Duisburg, Essen, Gelsenkirchen, Hamm, Herne, Moers, Mülheim, Oberhausen, Recklinghausen, Unna und Wesel.

Die Einzelwerte sind in den Abb. 4.22 bis 4.24 dargestellt sind. Zusätzlich kann die Häufigkeitsverteilung der ME-Proben aus den Abb. 5 bis 9 im Anhang entnommen werden.

Die Silber-, Cadmium-, Blei-, Selen- und Thalliumgehalte sind als einzige im logarithmischen Maßstab dargestellt (Abb. 4.22). Dieser musste aufgrund der sehr unterschiedlichen Elementkonzentrationen gewählt werden. Kleinere Konzentrationsunterschiede sind leider nicht deutlich erkennbar.

Silber. Die Konzentrationen reichen von 50 ng/g in Lübbecke bis 610 ng/g in Duisburg. Flechten aus 50 von 66 Städten weisen Ag-Gehalte von weniger als 200 ng/g auf. Der hohe Wert in Duisburg müsste eigentlich als Ausreißer gewertet werden, da er größer ist als die vierfache Standardabweichung vom Mittelwert. Durch die hohe Industrialisierung im Ruhrgebiet können derartige Ag-Werte jedoch erklärt werden. In den umliegenden Städten Krefeld und Mülheim kommen die nächsthöchsten Werte mit 350 ng/g vor.

Generell kann festgehalten werden, dass die geringsten Ag-Belastungen in der östlichen Hälfte von NRW sowie in Kleve vorgefunden werden (Abb. 4.22). Die meisten Städte des Ruhrgebietes (Ausnahmen: Datteln, Essen, Hamm, Herne, Unna und Wesel) sowie Düsseldorf, Krefeld, Eschweiler, Monschau, Gütersloh, Bad Salzuflen und Höxter weisen Ag-Gehalte größer 200 ng/g auf. Die Gehalte in den übrigen Städten – hauptsächlich im Westen von NRW – lagen zwischen den Extrema.

In anderen Flechtenarten (*Xanthoria elegans* und *Hypogymnia physodes*) wurden ähnliche Ag-Konzentrationen ermittelt (JERAN et al. 1996; MATSCHULLAT et al. 1997). Die hohen Ag-Gehalte im Ruhrgebiet, in angrenzenden Großstädten sowie in Eschweiler und Monschau können auf Verhüttungsprozesse von Cu-, Pb-, Sn- und Zn-Erzen zurückgeführt werden (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; LANDESAMT FÜR DATENVERARBEITUNG UND STATISTIK NORDRHEIN-WESTFALEN 1991; REIMANN & DE CARITAT 1998). Die hohen Ag-Konzentrationen in Gütersloh, Höxter und dem Kurort Bad Salzuflen könnten durch Klärschlämme, die in der Landwirtschaft eingesetzt werden, hervorgerufen werden, denn Ag-Emittenten sind aus diesen Städten nicht bekannt (REIMANN & DE CARITAT 1998).

Vergleichswerte von Luftmessungen oder aus dem Moosmonitoring liegen nicht vor.

Cadmium. Die in NRW vorgefundenen Cd-Gehalte liegen zwischen 340 ng/g Cd in Ibbenbüren und 4460 ng/g Cd in Duisburg. Die Mehrheit (62 von 66) der Städte weisen Gehalte von kleiner als 2000 ng/g Cd auf. Cadmium wird hauptsächlich von der Eisen- und Stahlindustrie, durch Kraftfahrzeugverkehr und bei der Kohleverbrennung freigesetzt (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Dementsprechend sind Cd-Konzentrationen von mehr als 800 ng/g im Ruhrgebiet (Ausnahmen: Unna, Wesel und Hamm), sowie in den Städten Krefeld, Mönchengladbach, Neuss, Düsseldorf, Ratingen, Aachen, Eschweiler, Siegen, Bergisch-Gladbach, Remscheid und Wuppertal, zu finden (Abb. 4.22). In Lengerich können die hohen Cd-Gehalte (1120 ng/g) auf die dort ansässige Zementfabrik zurückzuführen sein (BUCHLEITER 1992; REIMANN & DE CARITAT 1998). Die Kurorte Bad Honnef und Bad Salzuflen könnten durch die Autobahn (A3) beeinflusst sein, und deshalb erhöhte Cd-Werte aufweisen (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Gründe für die ebenfalls hohen Konzentrationen in Lüdinghausen, Bielefeld, Bad Lippspringe und Detmold (höher als 800 ng/g) sind nicht bekannt. Geringe Cd-Gehalte sind gleichmäßig um das Ruhrgebiet verteilt.

Luftmessungen in NRW haben für Duisburg die höchsten Cd-Konzentrationen ergeben (22 ng/m³; LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Die Analyse der in NRW gesammelten Flechten führte zum gleichen Ergebnis. Bei beiden Untersuchungsmethoden wurden in der Eifel (Luftuntersuchungen; 0,5 ng/m³) und in Monschau (Flechtenmonitoring; 620 ng/g) sowie in Bonn (0,6 ng/m³ bzw. 600 ng/g) niedrige Cd-Gehalte vorgefunden. Unstimmige Resultate treten für Ratingen auf. Die Luftmessdaten weisen eine geringe Cd-Belastung auf, wohingegen in den analysierten Flechten hohe Cd-Gehalte gefunden werden. Diese Unterschiede können nur durch die unterschiedlichen Probennahmestandorte begründet wer-

den. Vergleicht man die Cd-Konzentrationen in der Luft in Duisburg, so liegt das Minimum bei $1,1 \text{ ng/m}^3$ und das Maximum bei 22 ng/m^3 . Dies zeigt deutlich, dass die Elementkonzentrationen der Luft sehr stark vom Standort abhängig sind. So könnte beispielsweise die Luftmessstation in Ratingen an einem unbelasteten Standort stehen. Sehr auffällig für beide Untersuchungsmethoden ist der große Unterschied zwischen dem jeweiligen Minimum und Maximum. Bei den Luftmessungen unterscheiden sich diese Werte um den Faktor 44, beim Flechtenmonitoring um den Faktor 13.

Sowohl beim Moos- als auch beim Flechtenmonitoring wird das Minimum in Ibbenbüren ermittelt (SIEWERS & HERPIN 1998)¹³. Das Maximum in Moosen tritt in Eschweiler auf. Hier wird auch in *L. muralis* eine hohe Cd-Konzentration (1220 ng/g) festgestellt.

Bei Regenwasseruntersuchungen in Stolberg bei Aachen wurden ebenfalls hohe Cd-Gehalte nachgewiesen (STRUCK et al. 1996, 1997). Cd-Gehalte im Regenwasser sind in Essen doppelt so hoch wie in Jülich (BAADE 1999). Die Cd-Konzentrationen in *L. muralis* unterscheiden sich um den Faktor 3 in den beiden Städten. Es sind zwar nur wenige Vergleichsdaten von Regenwasseruntersuchungen vorhanden, tendenziell kann jedoch festgehalten werden, dass die Rangfolge von Städten mit hohen Cd-Gehalten bei beiden Untersuchungsmethoden ähnlich ist.

Blei. Die niedrigsten Konzentrationen treten mit $10 \text{ } \mu\text{g/g}$ in Bad Berleburg und mit $2120 \text{ } \mu\text{g/g}$ in Duisburg auf. Lediglich 5 Werte sind größer als $200 \text{ } \mu\text{g/g}$. Bleigehalte von größer $100 \text{ } \mu\text{g/g}$ wurden in einigen Städten des Ruhrgebietes (Bottrop, Oberhausen, Duisburg, Mülheim, Moers, Bochum und Dortmund; Abb. 4.22) gefunden sowie in Städten, die in der Nähe von Autobahnen liegen (z.B. Bad Salzuflen, Oelde, Siegen, Köln, Bergisch-Gladbach, Remscheid, Wuppertal, Krefeld und Eschweiler). Blei wird nach wie vor durch den Straßenverkehr freigesetzt. Seit der Einführung des bleifreien Benzins kann jedoch ein deutlicher Rückgang der Pb-Emissionen durch den Kraftfahrzeugverkehr verzeichnet werden. Zusätzlich kann Pb durch Verbrennung bleihaltiger Kohle und Verhüttung von Cu-, Zn- sowie Pb-Erzen in die Umwelt gelangen (REIMANN & DE CARITAT 1998). Bleikonzentrationen von mehr als $100 \text{ } \mu\text{g/g}$ kommen in den Eifelstädten Monschau und Mechernich vor. Dies ist auf Pb-Bergbau in beiden Orten zurückzuführen (WALTHER & DILL 1995).

¹³ Da bei den Luftmessungen sowie beim Moos- und Flechtenmonitoring nur wenige Städte bei allen drei Untersuchungsmethoden gemeinsam berücksichtigt werden, müssen verschiedene Städte, die beim Moosmonitoring und bei Luftmessungen beprobt wurden, mit den jeweiligen Städten des Flechtenmonitorings verglichen werden. So kann es vorkommen, dass im folgenden Text mehrere Städte mit niedrigen oder hohen Gehalten aufgeführt werden.

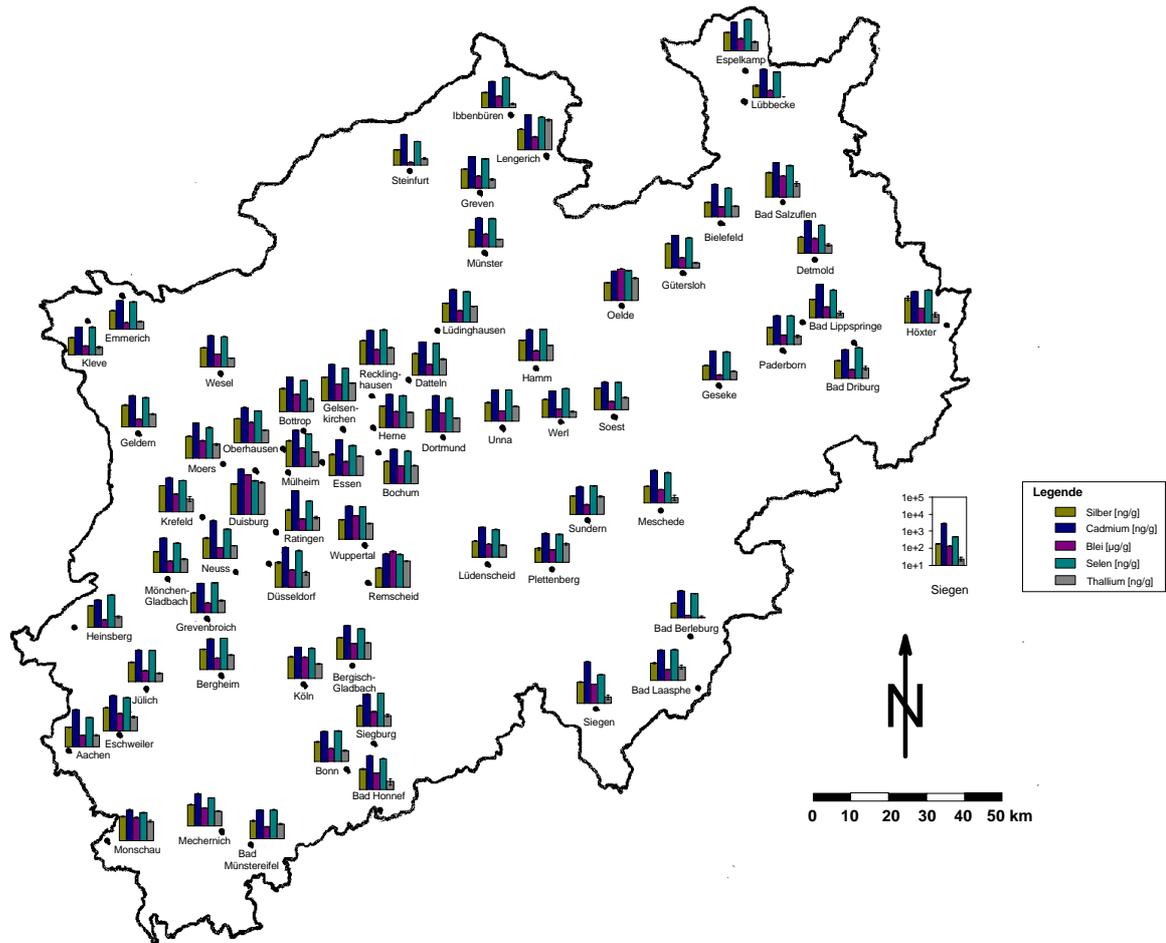


Abb. 4.22. Silber-, Cadmium-, Blei-, Selen- und Thalliumgehalte in Flechten aus Nordrhein-Westfalen

Hohe Pb-Konzentrationen wurden im Regenwasser von Stolberg nachgewiesen (GRÖMPING et al. 1997; STRUCK et al. 1996, 1997). Im Regenwasser korrelieren Cd- und Pb-Gehalte. Dies ist auf die Pb-Hütte in unmittelbarer Umgebung der Probennahmeorte zurückzuführen. Eine Korrelation der beiden Elemente in Flechten konnte in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden. Die Pb-Depositionen nehmen seit Anfang der 80 Jahre ab und sind 1991 unter $50 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ gesunken. Dies steht im Zusammenhang mit der Einführung von bleifreiem Benzin und verbesserten Filteranlagen in der Industrie aufgrund gesetzlicher Vorgaben. Bei anderen Regenwasseranalysen wurde für Essen ein Wert ermittelt, der um den Faktor 2,5 höher liegt als in Jülich (BAADE 1999). Dieses Resultat stimmt mit dem für das Flechtenmonitoring überein. In der Regenwasserstudie von BAADE (1999) konnte eine Cu-Pb-Korrelation für die beiden Standorte Essen und Jülich nachgewiesen werden, was vermutlich durch eine gemeinsame Emissionsquelle begründet werden kann. Für NRW konnte in Flechten keine übereinstimmende Tendenz der beiden Elemente gefunden werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei Cu um ein für den Organismus essentielles Element handelt, das einem anderen Metabolismus unterliegt als Pb.

In der Luft wurden hohe Pb-Konzentrationen in Dortmund, Duisburg, Stolberg und Datteln gemessen (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Moosuntersuchungen bestätigen die hohen Pb-Gehalte in Dortmund (SIEWERS & HERPIN 1998). Dies steht im Einklang mit den Flechtenresultaten. Niedrige Pb-Konzentrationen kommen in Paderborn nur in Moosen und Flechten vor. Die Pb-Gehalte in *L. muralis* weisen in Deutschland einen vergleichbaren Konzentrationsbereich auf (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999). Das Ruhrgebiet ist – außer im Süden – von Städten mit Pb-Konzentrationen geringer als $100 \mu\text{g}/\text{g}$ umgeben.

Selen. Das Minimum beträgt $260 \text{ ng}/\text{g}$ und wurde in Steinfurt gemessen. Duisburg weist das Maximum mit $1390 \text{ ng}/\text{g}$ auf. Selengehalte über $700 \text{ ng}/\text{g}$ treten im Ruhrgebiet (Ausnahmen: Essen, Moers, Wesel und Bottrop), südlich des Ruhrgebietes (Wuppertal, Remscheid, Düsseldorf, Heinsberg, Jülich, Eschweiler und Siegburg) sowie in den Städten Höxter, Lengerich und Espelkamp auf (Abb. 4.22). Die geringsten Se-Gehalte wurden in Steinfurt, Bad Berleburg ($280 \text{ ng}/\text{g}$) und Lübbecke ($310 \text{ ng}/\text{g}$) gefunden. Selen gelangt hauptsächlich durch Kohleverbrennung in die Umwelt, kann aber auch durch Abwasser und Dünger in die Umwelt eingetragen werden (REIMANN & DE CARITAT 1998). In anderen Flechtenarten (*Parmelia sulcata* und *Lecanora conizaeoides*) aus Portugal und den Niederlanden kommen ähnliche Se-Gehalte vor (FREITAS et al. 1999; SLOOF 1993; SLOOF & WOLTERBEEK 1991b). Lediglich in *Hypogymnia physodes* aus Slowenien wurden niedrigere Konzentrationen gemessen, was

dadurch begründet werden kann, dass diese Flechtenart im Vergleich zu den anderen untersuchten Arten weniger toxisch ist (WIRTH 1995), und deswegen nicht in stark belasteten Gebieten zu finden ist (JERAN et al. 1996).

Sowohl das Flechtenmonitoring in NRW als auch Luftanalysen aus NRW haben hohe Se-Konzentrationen in Duisburg und Dortmund ergeben (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Die Elementgehalte für Grevenbroich (niedrige Se-Konzentrationen in Flechten, hohe in der Luft) sind für beide Untersuchungsmethoden sehr verschieden. Diese Unterschiede sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die Luftmessstation in Grevenbroich in der Nähe einer Se-Quelle befindet.

Vergleichswerte aus dem Moosmonitoring oder von *L. muralis* aus dem Bundesgebiet liegen nicht vor.

Thallium. Die Konzentrationen liegen zwischen 10 ng/g in Lübbecke und 740 ng/g in Duisburg (Abb. 4.22). Die höchsten Tl-Gehalte (größer 100 ng/g) treten in den Städten Gelsenkirchen, Sundern, Bochum, Plettenberg, Monschau, Essen, Oelde, Remscheid, Lengerich und Duisburg auf. Die Städte Lübbecke, Bad Berleburg, Ibbenbüren, Bad Lippspringe und Meschede weisen Tl-Konzentration von weniger als 20 ng/g auf.

Thallium kann durch Müll- oder Kohleverbrennung sowie Verhüttungsprozesse von Sulfiden (Pb, Cu und Zn) in die Umwelt abgegeben werden (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Da Tl in Verbindung mit industriellen Prozessen freigesetzt wird, verwundern die hohen Gehalte in Städten des Ruhrgebietes sowie in (Groß-) Städten ausserhalb des Ruhrgebietes nicht. In Lengerich kommen ebenfalls hohe Tl-Gehalte vor. Diese werden vermutlich durch die dort ansässige Zementfabrik verursacht (BUCHLEITER 1992; REIMANN & DE CARITAT 1998). Die hohen Tl-Konzentrationen im Siegerland (Oelde, Sundern, Plettenberg) und Monschau sind vermutlich auf bergbauliche Aktivitäten zurückzuführen (WALTHER & DILL 1995).

Bei Tl-Untersuchungen in Flechten (*L. muralis*) in Deutschland wurde ein ähnlicher Konzentrationsbereich festgestellt (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999). Bei Untersuchungen der UPB (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH 1998) in Graskulturen nahmen die Tl-Konzentrationen in der Reihenfolge Duisburg - Stolberg - Jülich ab. Diese Abfolge ist auch bei den Gehalten in den beprobten Flechten aus NRW zu erkennen (da der Standort Stolberg in der vorliegenden Studie nicht beprobt wurde, wurden hier die Ergebnisse von Aachen, Eschweiler und Monschau herangezogen).

In Übereinstimmung mit Vergleichsdaten aus der Luft kommen in Duisburg die höchsten TI-Konzentrationen vor (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). In Münster und Siegen werden bei beiden Untersuchungsmethoden niedrige Gehalte vorgefunden. Vergleichswerte aus dem Moosmonitoring liegen nicht vor.

Arsen. Das Minimum beträgt 0,6 µg/g in Bad Berleburg, das Maximum 4,7 µg/g in Duisburg (Abb. 4.23). Niedrige As-Konzentrationen (geringer als 1 µg/g) kommen in den Städten Bad Berleburg, Steinfurt und Bad Lippspringe vor. In der östlichen Hälfte NRWs sowie im äußersten Westen sind ebenfalls niedrige Arsenwerte (geringer als 1,7 µg/g) zu finden. Die höchsten As-Gehalte (höher als 3 µg/g) treten in den Städten Remscheid, Ibbenbüren, Siegen und Duisburg auf. Arsen wird in NRW hauptsächlich durch Wärmekraftwerke, beim Bergbau sowie bei der Eisen- und Stahlerzeugung emittiert (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). In einigen Städten des Ruhrgebietes (Duisburg, Oberhausen, Bottrop, Bochum, Herne, Dortmund, Recklinghausen), die As-Konzentrationen von 2,4 µg/g und mehr aufweisen, ist mindestens einer dieser Emittenten vorhanden. Arsengehalte von 2,6 µg/g in Bergisch-Gladbach können auf das Wärmekraftwerk in Leverkusen (östlich von Bergisch-Gladbach) zurückgeführt werden. In Remscheid, Siegen und Bad Honnef treten As-Gehalte von mindestens 2,4 µg/g auf. In der Umgebung dieser Städte werden Metalle verhüttet. Dies könnte die Ursache für die erhöhten Werte sein. In Lengerich befindet sich ein Zementwerk, das zu erhöhten As-Konzentrationen beitragen könnte. Zudem werden in den Probennahmestandorten Höxter, Bad Salzuflen, Lübbecke und Ibbenbüren As-Werte höher als 2,5 µg/g gefunden. Da dort keiner der oben genannten Emittenten angesiedelt ist, können die As-Gehalte nur auf ein hohes Verkehrsaufkommen oder auf die Landwirtschaft (Schweine- und Geflügelgülle sowie Phosphatdünger) zurückgeführt werden (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998).

Sowohl im Moosmonitoring als auch in *L. muralis* aus NRW kommen in Bad Berleburg die geringsten As-Konzentrationen des gesamten Bundeslandes vor (SIEWERS & HERPIN 1998). Die Maxima beider Probenarten (Moose: Jülich; Flechten: Duisburg) stimmen nicht überein (SIEWERS & HERPIN 1998).

Die As-Gehalte des Deutschlandkollektivs von *L. muralis* weisen ein ähnliches Minimum auf, das Maximum ist jedoch um mehr als eine Größenordnung höher (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Die extrem hohen As-Gehalte treten im nördlichen Bereich des Erzgebirges (Freiberg, Sachsen) auf und sind auf Bergbauaktivitäten und Verhüttungsprozesse zurückzuführen (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999).

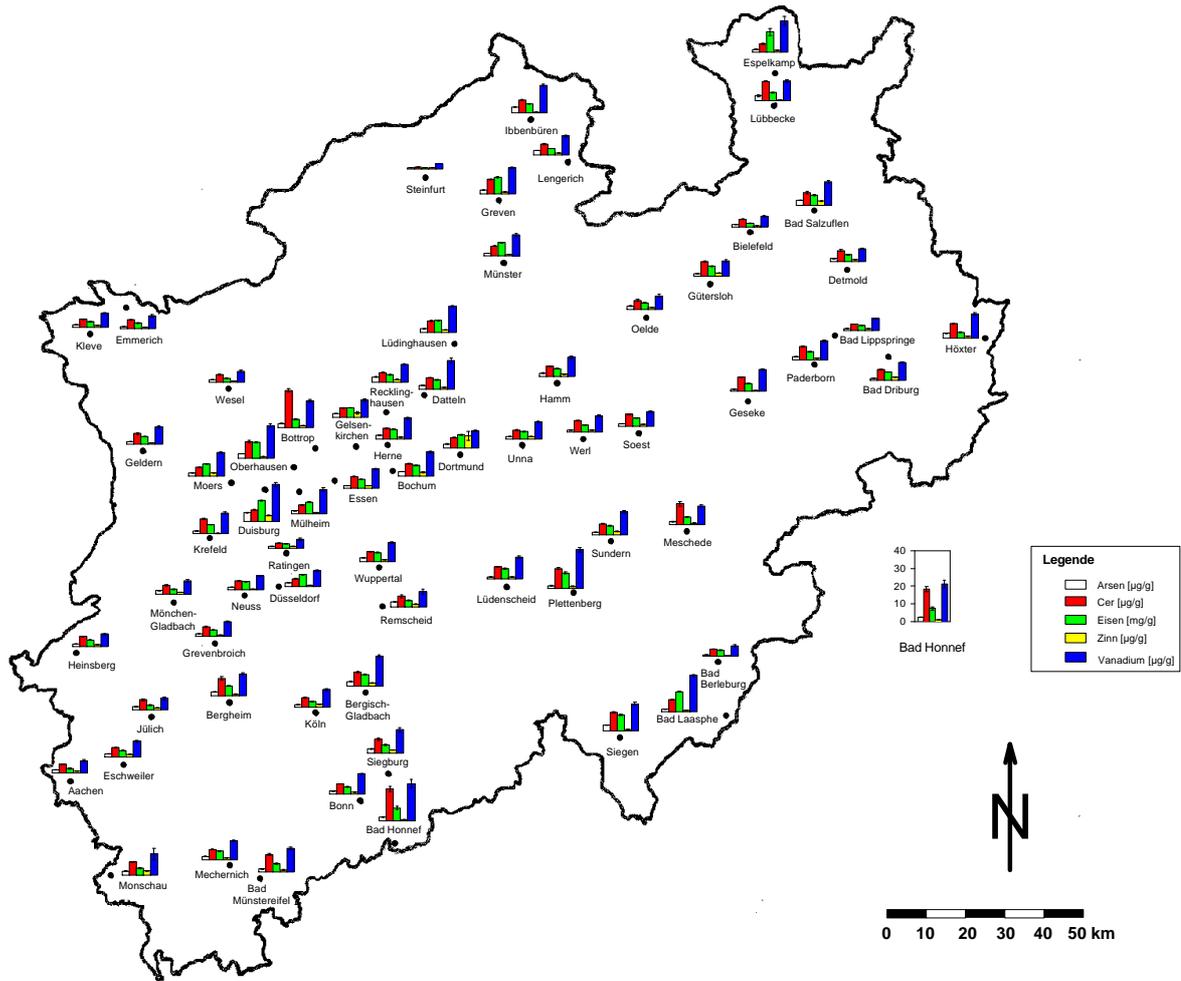


Abb. 4.23. Arsen-, Cer-, Eisen-, Zinn- und Vanadiumgehalte in Flechten aus Nordrhein-Westfalen

In der Literatur angegebene As-Werte weisen Konzentrationsbereiche auf, die näher bei dem der vorliegenden Studie liegen (FREITAS et al. 1999; JAYASEKERA & ROSSBACH 1996; JERAN et al. 1996; NASH III & SOMMERFELD 1981; REIMANN et al. 2000; SLOOF 1993; SLOOF & WOLTERBEEK 1991b).

Sowohl bei Luftanalysen als auch im Flechtenmonitoring NRW werden in Duisburg und Siegen hohe As-Gehalte vorgefunden (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Der höchste As-Wert tritt bei den Luftmessdaten (für die gemeinsam beprobten Städte) in Datteln auf. In *L. muralis* wird hier nur der siebthöchste Wert festgestellt. Die As-Belastung der Luft ist in Bonn, Soest und Bielefeld am geringsten. In diesen Städten weisen Flechtenproben ebenfalls niedrige Gehalte auf.

Cer. Dieses Element gelangt durch geogene Prozesse in die Umwelt (z.B. Gesteinsverwitterung). Die Verteilung der hohen und niedrigen Gehalte ist für Ce invers zu den bisher besprochenen Elementen (REIMANN & DE CARITAT 1998). Bei diesem Element weisen viele Großstädte niedrige Gehalte auf (Abb. 4.23). Besonders in der westlichen Hälfte von NRW treten geringe Ce-Konzentrationen auf. Cer könnte aus der Verwitterung des anstehenden Gesteins der Ardennenausläufer oder der Nordeifel stammen. Die geringsten Ce-Gehalte werden in Steinfurt (1 µg/g) und in Ratingen (2,8 µg/g) gemessen. Weitere Städte, die Ce-Werte unter 5 µg/g aufweisen, sind: Bad Lippspringe, Bad Berleburg, Wesel, Düsseldorf, Kleve, Bielefeld, Aachen, Espelkamp, Neuss und Unna. Die höchsten Konzentrationen treten in Bad Honnef (18 µg/g) und Bottrop (21 µg/g) auf. Darüber hinaus kommen in den Städten Höxter, Krefeld, Gütersloh, Oberhausen, Bad Müstereifel, Bergheim, Siegen, Lübbecke, Plettenberg und Meschede Ce-Gehalte von größer 8 µg/g vor.

Die Ce-Werte in *L. muralis* aus dem gesamten Bundesgebiet weisen aufgrund des größeren Probennahmegebietes einen größeren Konzentrationsbereich auf (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). In Slowenien wurde in *Hypogymnia physodes* ein ähnlicher Konzentrationsbereich ermittelt (JERAN et al. 1996).

Vergleichswerte von Luftmessungen oder aus dem Moosmonitoring liegen nicht vor.

Eisen. Die Gehalte streuen von 0,7 mg/g in Steinfurt bis 12 mg/g in Duisburg (Abb. 4.23). Eisenwerte geringer als 3 mg/g werden in den Städten Steinfurt, Bielefeld, Ratingen, Wesel, Aachen, Jülich, Mönchengladbach und Bad Lippspringe gefunden. Die Städte Siegen, Greven, Espelkamp, Bad Laasphe und Duisburg weisen dagegen Eisenkonzentrationen größer 9 mg/g auf. Eisen wird bei der Stahl- und Eisenproduktion freigesetzt, kann aber auch durch

Gesteinsverwitterung als geogener Staub in die Umwelt gelangen (REIMANN & DE CARITAT 1998). In Städten wie Dortmund, Bochum, Mülheim, Oberhausen, Duisburg, Düsseldorf, Moers, Plettenberg, Siegen, (Ausnahmen: Neuss; Remscheid), in denen Industrien zur Eisen- und Stahlerzeugung und/oder metallverarbeitende Industrien angesiedelt sind, treten Fe-Gehalte größer als 6 mg/g auf. Ebenfalls hohe Fe-Werte wurden für die Städte Bergisch-Gladbach, Lüdinghausen, Bad Honnef, Münster, Greven, Espelkamp und Bad Laasphe ermittelt. Da dort keine der oben genannten Industrien vorkommt, trägt vermutlich der geogene Einfluss (Ruhrgebiet und Siegerland) zu den hohen Fe-Konzentrationen bei (WALTHER & DILL 1995). Beim Moosmonitoring sowie bei der vorliegenden Studie treten in Duisburg, Dortmund und Münster hohe Fe-Gehalte auf (SIEWERS & HERPIN 1998). In Duisburg und Dortmund wurden in der Luft ebenfalls hohe Eisenkonzentrationen gemessen; in Münster dagegen nur mittelhohe Werte (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Für die Stadt Siegen wurde in Moosen das Minimum für Fe festgestellt, wohingegen in den analysierten Flechten ein hoher Wert ermittelt wurde (SIEWERS & HERPIN 1998). Die Luftuntersuchungen haben eine mittelhohe Konzentration ergeben (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Generell können derartige Unterschiede zwischen den Ergebnissen des Moos- und Flechtenmonitorings dadurch erklärt werden, dass die Moosproben außerhalb der Städte gesammelt wurden, während Flechten auf Friedhöfen in den Städten beprobt wurden. Vor diesem Hintergrund können beim Moosmonitoring durchaus niedrige Gehalte auftreten bzw. wenig belastete Standorte beprobt worden sein. Im Fall der Stadt Siegen können die hohen Gehalte auf Fe-Vorkommen im Siegerland zurückgeführt werden sowie auf die in Siegen angesiedelte Eisen- und Stahlindustrie angesiedelt ist (WALTHER & DILL 1995). Niedrige Fe-Werte treten in Aachen auf. Dies trifft sowohl für Luftuntersuchungen als auch für *L. muralis* aus NRW zu (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999).

Andere Flechtenarten weisen ähnliche Konzentrationsbereiche für Fe auf (GARTY et al. 1977; GARTY et al. 1995; JERAN et al. 1996; LANGE & ZIEGLER 1963; NIEBOER et al. 1972; REIMANN et al. 2000; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998; SEAWARD et al. 1981; SLOOF 1993; SLOOF & WOLTERBEEK 1991b). Lediglich auf Erzschlacken des Harzes werden in der Flechtenart *Acarospora sinopica* deutlich höhere Eisenkonzentrationen gefunden (LANGE & ZIEGLER 1963). Geringere Fe-Gehalte werden in Flechtenarten ermittelt, die aus unbelasteten Gebieten stammen (BARGAGLI et al. 1999; GARTY et al. 1995).

Vergleichswerte aus dem Flechtenmonitoring für das Bundesgebiet liegen nicht vor.

Zinn. Das Minimum wird in Krefeld mit 0,1 µg/g gefunden (Abb 4.23). In Dortmund tritt das Maximum mit 6,9 µg/g Sn auf. Geringe Sn-Konzentrationen (kleiner 0,5 µg/g) kommen in den Städten Krefeld, Geseke, Lübbecke, Neuss, Bad Berleburg und Ibbenbüren vor. 60 der 66 Probennahmestandorte weisen Sn-Werte unter 2 µg/g auf. Lediglich die Sn-Gehalte der Städte Bad Salzuflen, Bochum, Monschau, Gelsenkirchen, Duisburg und Dortmund liegen darüber. Zinn wird hauptsächlich durch Kohle-, Holz- oder Müllverbrennung in die Umwelt eingetragen (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Zudem kann es auf landwirtschaftlichen Flächen durch die Ausbringung von Klärschlamm angereichert werden (REIMANN & DE CARITAT 1998). Im Ruhrgebiet (Ausnahmen: Oberhausen, Wesel und Mülheim) und südlich des Ruhrgebietes in den Städten Ratingen, Wuppertal, Remscheid, Sundern, Plettenberg, Mönchengladbach, Heinsberg, Eschweiler, Köln, Bergisch-Gladbach, Siegburg und Bonn werden Sn-Gehalte von über 1,1 µg/g gemessen, während nördlich und östlich des Ruhrgebietes meistens geringere Sn-Konzentrationen (kleiner 1,0 µg/g) auftreten. Die hohen Sn-Gehalte in Bad Münstereifel und Monschau könnten auf Bergbau zurückgeführt werden, der in der Nähe dieser Probennahmeorte stattfindet (WALTHER & DILL 1995). Allerdings handelt es sich in der Eifel um Ba-, Cu-, Pb- und Zn-Bergbau. Zinn könnte als Begleitkomponente in den genannten Erze enthalten sein. In Gütersloh, Bad Salzuflen und Bad Driburg kommen ebenfalls hohe Sn-Konzentrationen vor, die nur durch Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen erklärt werden können.

Luftuntersuchungen haben für Dortmund die höchsten Sn-Gehalte ergeben (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Dies stimmt mit den Resultaten der vorliegenden Studie überein. In Gelsenkirchen treten bei beiden Untersuchungsmethoden hohe Sn-Werte auf, in Münster niedrige (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999).

Die für das Deutschlandkollektiv ermittelten Sn-Konzentrationen liegen sowohl für das Minimum als auch für das Maximum um mehr als eine Größenordnung höher als die entsprechenden Werte in *L. muralis* aus NRW (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Die Mediane beider Untersuchungen sind recht ähnlich. Dies deutet daraufhin, dass beide Probenkollektive eine Art Schnittmenge aufweisen, die die Mehrheit der Sn-Gehalte beinhaltet. Damit wären die Konzentrationsbereiche beider Untersuchungen miteinander vergleichbar.

Vergleichswerte aus dem Moosmonitoring für NRW oder andere Werte aus der Literatur liegen für Sn nicht vor.

Vanadium. Die Konzentrationen streuen von 3 µg/g in Steinfurt bis 22 µg/g in Plettenberg (Abb. 4.23). Entlang einer Nord-Süd-Achse mit den Städten Bad Honnef, Bonn, Siegburg, Bergisch-Gladbach, Wuppertal, Bochum, Herne, Essen, Mülheim, Duisburg, Oberhausen, Bottrop, Datteln, Lüdinghausen, Münster, Greven und Ibbenbüren treten V-Konzentrationen von größer als 10,7 µg/g auf. Die drei niedrigsten Konzentrationen (kleiner 6 µg/g) kommen in den Städten Steinfurt, Ratingen und Bad Berleburg vor. Vanadium wird bei der Stahlproduktion, Öl- und Kohleverbrennung sowie durch Kraftfahrzeugverkehr freigesetzt (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; JUICHANG et al. 1995; LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999; REIMANN & DE CARITAT 1998). Es kann aber auch durch Gesteinsverwitterung als geogener Staub in die Umwelt gelangen (REIMANN & DE CARITAT 1998).

L. muralis weist im gesamten Bundesgebiet Konzentrationen in vergleichbarer Höhe wie in NRW auf (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Untersuchungen an *Parmelia sulcata* aus den Niederlanden und aus Portugal sowie an *Cladonia spp.* von der Kola-Halbinsel ergeben ähnliche Konzentrationsbereiche (FREITAS et al. 1999; REIMANN et al. 2000; SLOOF 1993; SLOOF & WOLTERBEEK 1991b).

Zwischen den Moosanalysen und dem Flechtenmonitoring in NRW liegt nur eine Übereinstimmung für die Stadt Detmold vor (SIEWERS & HERPIN 1998). Dort wird in den Moosproben das Minimum festgestellt; in den Flechten wird ein niedriger Gehalt gemessen.

Barium. Das Minimum beträgt 6,5 µg/g (Steinfurt; Abb. 4.24). Das Maximum, das fast den 50fachen Wert davon aufweist (312 µg/g), tritt in Gütersloh auf. Hohe und niedrige Ba-Konzentrationen kommen in enger räumlicher Nähe vor. Ein Verteilungsmuster ist nicht zu erkennen. Barium zählt zu den Elementen, die geogen – durch Verwitterungsprozesse – verbreitet werden (REIMANN & DE CARITAT 1998). Gehalte geringer als 14 µg/g Ba treten in den Städten Steinfurt, Wesel, Ratingen und Heinsberg auf. In Plettenberg, Geldern, Bad Honnef und Gütersloh kommen Gehalte größer 100 µg/g vor.

Sowohl Proben von *L. muralis* aus dem gesamten Bundesgebiet als auch von *Xanthoria elegans* aus Kanada weisen einen ähnlichen Konzentrationsbereich für Ba auf wie das Untersuchungsobjekt aus NRW (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Für andere Flechtenarten (*Parmelia carperata*, *Hypogymnia physodes* und *Cladonia spp.*) aus Italien, Slowenien und der Kola-Halbinsel werden niedrigere Ba-Konzentrationen ermittelt (JERAN et al. 1996; MONACI et al. 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Vergleichswerte von Luftmessungen oder aus dem Moosmonitoring liegen für Ba nicht vor.

Kupfer. Die Gehalte streuen zwischen 5,5 µg/g (Bad Berleburg) und 55 µg/g (Monschau; Abb. 4.24). Es treten im Ruhrgebiet (Duisburg, Bochum, Dortmund, Essen, Mülheim, Moers, Oberhausen, Bottrop, Gelsenkirchen und Recklinghausen) und in einigen Städten (Krefeld, Mönchengladbach, Düsseldorf, Wuppertal, Remscheid, Bergheim, Köln, Eschweiler, Monschau, Siegburg und Bad Honnef) südlich des Ruhrgebietes eher höhere Elementkonzentrationen auf (höher als 18 µg/g). Jedoch werden auch in vielen benachbarten Städten geringere Cu-Gehalte vorgefunden, so dass kein Verteilungsmuster zu erkennen ist.

Kupfer kann durch Stahlproduktion, durch Bergbauprozesse, durch Kraftfahrzeugverkehr, durch Düngemittel aus der Landwirtschaft, durch Klärschlamm sowie durch Gesteinsverwitterung als geogener Staub in die Umwelt eingetragen werden (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Geogene Vorkommen gibt es im Siegerland (Meggen und Marsberg), im Ruhrgebiet und in der Eifel (Mechernich, Aachen; WALTHER & DILL 1995). Die Konzentrationsbereiche für Cu stimmen für *L. muralis* aus NRW, aus Deutschland sowie für das Moosmonitoring überein (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998; SIEWERS & HERPIN 1998). In Bad Driburg wird für die Moosproben das Minimum mit 8 µg/g ermittelt (SIEWERS & HERPIN 1998), der Wert für *L. muralis* aus NRW liegt bei 9 µg/g. Höhere Gehalte werden für beide Probenarten in Dortmund festgestellt.

Andere in der Literatur aufgeführten Cu-Konzentrationen stehen in Einklang mit den für NRW analysierten Gehalten (BARGAGLI et al. 1999; GARTY et al. 1995; GARTY & AMMANN 1987; LANGE & ZIEGLER 1963; LOPPI et al. 1994; MONACI et al. 1997; NASH III & SOMMERFELD 1981; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998; SEAWARD et al. 1981; SLOOF 1993). Höhere Cu-Gehalte werden auf Erzsclacken im Harz, in Israel, in Kanada und auf der Kola-Halbinsel gefunden (GARTY et al. 1977; LANGE & ZIEGLER 1963; NIEBOER et al. 1972; REIMANN et al. 2000). Die untersuchten Standorte befinden sich in der Nähe von Cu-Hütten oder kupferverarbeitender Industrie, so dass die erhöhten Konzentrationen auf diese Prozesse zurückgeführt werden können. In unbelasteten Gebieten (Antarktis, montaner Regenwald in Sri Lanka) weisen weniger toxtolerante Flechten (WIRTH 1995) niedrigere Gehalte auf (BARGAGLI et al. 1999; JAYASEKERA & ROSSBACH 1996).

Es liegen keine Vergleichsdaten aus Luftmessungen vor.

Mangan. Die geringste Konzentration wurde in Bad Berleburg mit 20 µg/g gemessen (Abb. 4.24). Weitere Gehalte unter 30 µg/g wurden in Lüdenscheid und Steinfurt gefunden. Die höchste Konzentration weist die Stadt Siegen mit 400 µg/g auf. Dieser Wert ist um den Faktor 20 größer als das Minimum. Weitere Werte über 200 µg/g Mn treten in Ibbenbüren und Duisburg auf. Im Ruhrgebiet kommen hohe und niedrige Mn-Konzentrationen in Proben benachbarter Standorte vor. Bochum, Bottrop, Dortmund, Duisburg, Moers und Oberhausen weisen Gehalte zwischen 100 und 300 µg/g auf. In den übrigen Städten (Datteln, Essen, Gelsenkirchen, Hamm, Herne, Mülheim, Recklinghausen, Unna und Wesel) werden Gehalte von nur 40 bis 90 µg/g vorgefunden. Im Süden und Osten treten Mn-Konzentrationen von bis zu 60 µg/g auf (Ausnahmen: Bad Honnef, Bad Laasphe, Düsseldorf, Espelkamp, Lübbecke und Siegen). Mangan wird bei Verwitterungsprozessen freigesetzt (REIMANN & DE CARITAT 1998). Mn-Erze kommen im Ruhrgebiet vor (WALTHER & DILL 1995). Es kann aber auch durch industrielle Prozesse (z.B. Bergbau, Verhüttung, Stahlproduktion) oder durch Verkehr in die Umwelt gelangen, jedoch spielen diese Quellen eine untergeordnete Rolle (REIMANN & DE CARITAT 1998).

Die Mn-Konzentrationen, die in *L. muralis* für Deutschland bestimmt wurden, weisen einen größeren Konzentrationsbereich auf als diejenigen der Untersuchungsobjekte aus NRW (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Die Minima beider Kollektive liegen relativ nah beieinander (Faktor 1,5), die Maxima unterscheiden sich jedoch um den Faktor 4. Der Median ist für das Deutschlandkollektiv um den Faktor 3 höher.

Für *Lobaria pulmonaria*, *Caloplaca aurantia* und *Cladonia spp.* (von der Kola-Halbinsel) wurde ein ähnlicher Konzentrationsbereich wie für *L. muralis* aus NRW ermittelt (GARTY et al. 1977; REIMANN et al. 2000; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998). In den Flechtenarten *Anaptychia ciliaris*, *Ramalina farinacea*, *Umbilicaria spp.*, *Ramalina maciformis*, *Umbilicaria decussata*, *Parmelia carperata*, *Cladonia spp.* (aus Kanada) und *Pseudovernia furfuracea* treten niedrigere Mn-Gehalte auf (BARGAGLI et al. 1999; GARTY et al. 1995; GARTY & AMMANN 1987; MONACI et al. 1997; NIEBOER et al. 1972; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998; SEAWARD et al. 1981).

Vergleichswerte von Luftmessungen oder aus dem Moosmonitoring liegen für Mn nicht vor.

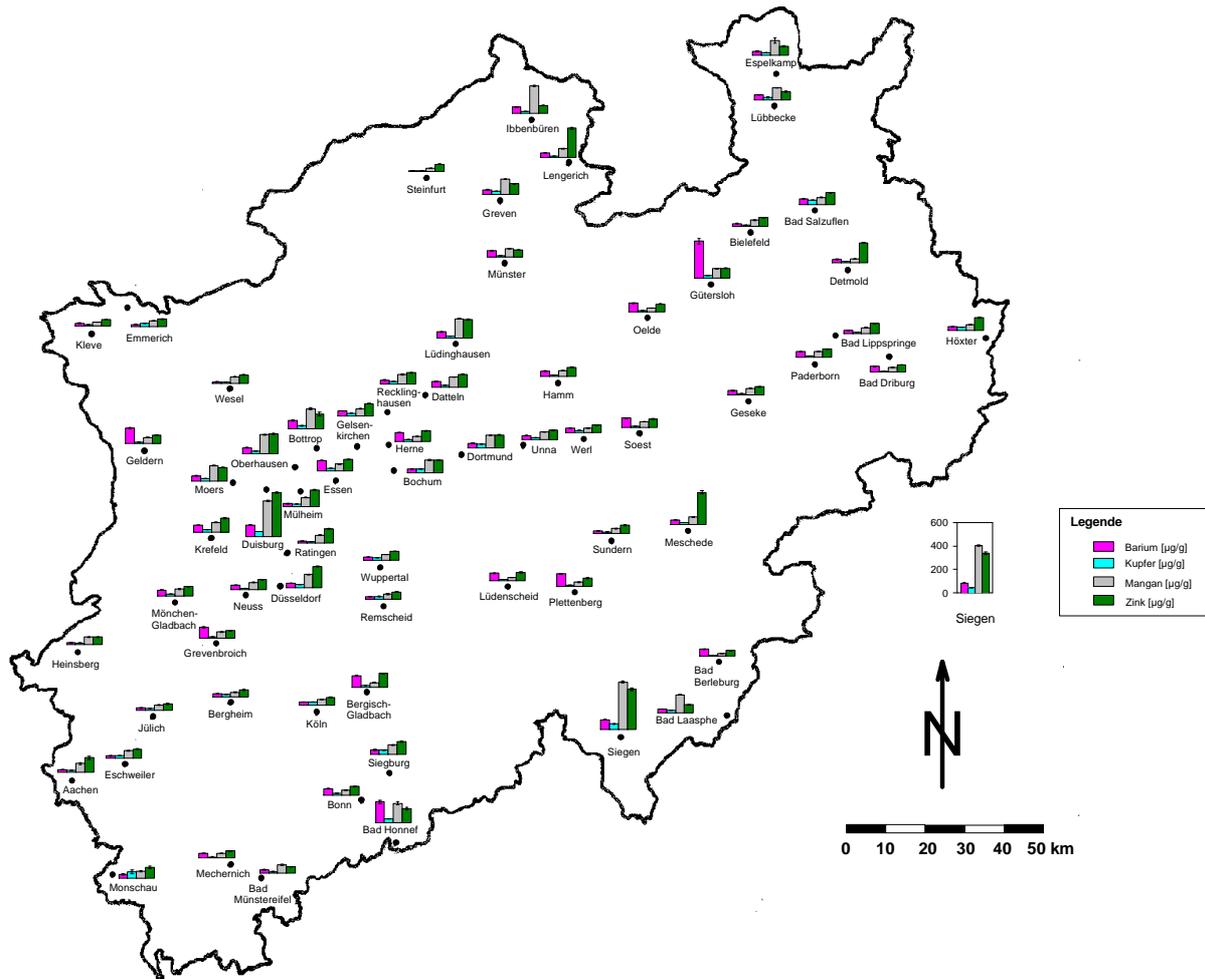


Abb. 4.24. Barium-, Kupfer-, Mangan- und Zinkkonzentrationen in Flechten aus Nordrhein-Westfalen

Zink. Die Konzentrationen streuen zwischen 50 µg/g in Bad Berleburg und 370 µg/g in Duisburg (Abb. 4.24). In Lengerich, Meschede, Siegen und Duisburg treten Zn-Gehalte von über 200 µg/g auf. Zink wird vor allem durch die Eisen- und Stahlindustrie, durch Verbrennungsprozesse und durch Verkehr freigesetzt (HEINRICHS & BRUMSACK 1997; REIMANN & DE CARITAT 1998). Weitere Emissionsquellen sind Abwasser, Klärschlamm und geogener Staub (REIMANN & DE CARITAT 1998). Bei Meggen, Soest, Mechernich, Aachen und im Ruhrgebiet befinden sich Zn-Lagerstätten (WALTHER & DILL 1995). Dementsprechend kommen im Ruhrgebiet (Ausnahmen: Unna, Wesel und Hamm) sowie in manchen (Groß-) Städten außerhalb des Ruhrgebietes (Krefeld, Ratingen, Düsseldorf, Aachen, Bergisch-Gladbach und Siegen) Zn-Gehalte von mindestens 90 µg/g vor. Außerhalb des Ruhrgebietes weisen die meisten Städte Zn-Konzentrationen kleiner 80 µg/g auf. Die hohen Gehalte in den Kurorten Bad Honnef, Bad Lippspringe und Bad Salzuflen sind überraschend. Möglicherweise sind sie auf ein erhöhtes Verkehrsaufkommen zurückzuführen.

Der Konzentrationsbereich des Deutschlandkollektivs ist weiter als derjenige des NRW-Kollektivs (MATSCHULLAT et al. 1997, 1999; SCHARNWEBER 1997; SCHARNWEBER et al. 1998). Die Minima beider Kollektive sind vergleichbar, die Maxima unterscheiden sich um das vierfache. Der Median des Deutschlandkollektivs ist gegenüber dem aus NRW erhöht. Übereinstimmend mit dem Moosmonitoring werden in Duisburg hohe Gehalte in beiden Probenarten gefunden (SIEWERS & HERPIN 1998). Das Maximum wird in den Moosproben für Dortmund bestimmt. Dort wurden in den Flechtenproben ebenfalls hohe Werte festgestellt. In Bad Driburg weisen die Moose den geringsten Wert auf. Die Zn-Konzentrationen in den Flechten sind in diesem Kurort ebenfalls niedrig.

Da nur aus zwei Städten Luftmessungen vorliegen, ist ein Vergleich mit den Analysedaten schwierig (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1999). Es kann jedoch festgehalten werden, dass in Datteln höhere Gehalte vorgefunden werden als in Stolberg (Luftmessdaten) bzw. Eschweiler (Flechtenanalyse).

Die in der Literatur angegebenen Zn-Gehalte in Flechten variieren stark. Untersuchungen in Polen, in Italien, in Israel, in Slowenien und in der Schweiz haben ähnliche Zn-Gehalte ergeben (GARTY et al. 1995; GARTY & AMMANN 1987; JERAN et al. 1996; LOPPI et al. 1994; SEAWARD et al. 1981).

In den Niederlanden und in Israel werden in Flechten höhere Zn-Konzentrationen vorgefunden (GARTY et al. 1977; SLOOF 1993; SLOOF & WOLTERBEEK 1991b). In unbelasteten Gebieten (Regenwald in Sri Lanka; Antarktis), in ausreichender Entfernung zu Kraftwerken und einer Cu-Hütte, in Siena/ Italien sowie auf der Kola-Halbinsel wurden niedrigere Zn-

Gehalte festgestellt (BARGAGLI et al. 1999; JAYASEKERA & ROSSBACH 1996; MONACI et al. 1997; NASH III & SOMMERFELD 1981; NIEBOER et al. 1972; RIGA-KARANDINOS & KARANDINOS 1998; REIMANN et al. 2000).

Zusammenfassung. Die höchsten Elementgehalte treten in den Städten Duisburg und Siegen auf. Weitere hohe Konzentrationen werden vornehmlich in verschiedenen Städten des Ruhrgebietes gefunden, wobei nie das Ruhrgebiet als Ganzes betroffen ist. Ein einheitliches Verteilungsmuster für alle analysierten Elemente ist nicht zu erkennen. Auffällig sind die hohen Gehalte für Ag, As, Pb und Sn im Kurort Bad Salzuflen und im Eifelort Monschau. Letzteres ist auf die dortigen Bergbauaktivitäten zurückzuführen. Die niedrigsten Elementkonzentrationen werden in Bad Berleburg und Steinfurt gefunden.

Ein Vergleich der Elementgehalte in *L. muralis* aus Deutschland und aus NRW zeigt, dass:

- die Minima aller gemeinsam untersuchten Elemente (Ba, Cd, Ce, Cu, Mn, Pb, Sn, Tl, V und Zn; einzige Ausnahme As) bei den ME-Daten geringer sind als für das Deutschlandkollektiv
- die Maxima des Deutschlandkollektivs höher sind als die der ME-Daten (Ausnahme Pb)
- die Mediane der ME-Daten geringer sind als diejenigen des Deutschlandkollektivs

Daraus folgt, dass NRW einschließlich des Ruhrgebietes nicht die am meisten belastete Region innerhalb des Bundesgebietes sein kann. Beim deutschlandweiten Monitoring fällt vor allem der nördliche Teil des Erzgebirges durch hohe Belastungen auf.

Daten des Moosmonitoring (Minima, Maxima und Mediane) sind niedriger als die entsprechenden Werte der ME-Proben. Die geringeren Elementgehalte in den Moosproben sind zum einen auf die Probennahmestandorte außerhalb von Städten zurückzuführen. Zum anderen darauf, dass die untersuchten Moosblättchen nur die Depositionen der letzten 2 bis 3 Jahre widerspiegeln, während Flechtenproben die Deposition mehrerer Jahrzehnte wiedergeben. Dennoch unterscheiden sich die betrachteten Werte (Minima, Maxima und Mediane) beider Probenarten nicht um mehr als eine Größenordnung (Ausnahme Pb Maximum). Neben dem Erzgebirge und dem Ruhrgebiet weist das Moosmonitoring noch das Saarland und Hamburg als Bundesländer mit hohen Emissionen aus.

Ein Vergleich der verschiedenen Elementgehalte in *L. muralis* aus NRW mit Elementgehalten in anderen Flechtenarten aus anderen Gebieten /Ländern zeigt, dass die in *L. muralis* vorgefundenen Elementgehalte denen in anderen Flechtenspezies entsprechen, so dass auch diese epilithische Flechte zum Monitoring geeignet ist.

4.4.3 Depositionskoeffizienten

Wie in Kapitel 4.4.1 ausgeführt wurde, konnten mittels statistischer Methoden (z. B. Korrelationen, Clusteranalysen) keinerlei Korrelationen zwischen verschiedenen Elementen gefunden werden. Ebenso konnte keine fundierte Aussage über die Rangfolge der Belastung von Städten getroffen werden. Durch Berechnung eines sogenannten Depositionskoeffizienten werden nachfolgend auf einer recht groben Skala der Untersuchung Städte mit höheren Depositionsraten von Städten mit niedrigen Depositionsraten abgegrenzt.

Alle Probennahmeorte wurden zur Berechnung dieses Koeffizienten wurden separat für jedes Element nach aufsteigenden Konzentrationen angeordnet. Die Stadt mit dem geringsten Elementgehalt bekam jeweils die Zahl Eins zugewiesen, die Stadt mit dem zweitniedrigsten Gehalt die Zahl Zwei usw.. Der Stadt mit der höchsten Elementkonzentration wurde die Zahl 66 zugeordnet, da insgesamt 66 Städte beprobt wurden. Für jede Stadt liegen 14 Werte (für 14 gemessene Elemente) vor. Nun werden die Elemente in den Gruppen anthropogen (Ag, As, Cd, Pb, Se, Sn, Tl, Zn), anthropogen/geogen (Cu, Fe, V) und geogen (Ba, Ce, Mn) zusammengefasst. Für jede Stadt wird pro Gruppe eine Zwischensumme gebildet. Die Gesamtsumme der drei Gruppen anthropogen, anthropogen/geogen und geogen stellt den Depositionskoeffizienten einer Stadt dar. Der Depositionskoeffizient ist dimensionslos. Je niedriger der Zahlenwert ist, desto geringer ist die durch *L. muralis* angezeigte Deposition am jeweiligen Standort. Die Depositionsgruppen sowie die Gesamtdeposition in *L. muralis* wurden für jede Stadt graphisch dargestellt (Abb. 4.25). Zur Übersicht wurde eine weitere Karte (Abb. 4.26) erstellt, die die Gesamtdeposition in *L. muralis* an den Probennahmestandorten zeigt. Bei dieser Karte wurden die Werte der Gesamtdeposition in 5 Gruppen eingeteilt:

- < 200 sehr geringe Deposition
- ≥ 200 – 400 geringe Deposition
- ≥ 400 – 600 mittlere Deposition
- ≥ 600 – 800 hohe Deposition
- ≥ 800 sehr hohe Deposition.

Auf dieser Skala der Betrachtung lassen sich nun recht klare Aussagen über die Verteilung der Elementgehalte in NRW treffen. Für die Stadt Duisburg wurde die höchste Gesamtdeposition festgestellt (Abb. 4.25 und 4.26). Auch in den Bereichen anthropogene sowie anthropogen/geogene Deposition weist Duisburg die höchsten Gehalte auf (Abb. 4.25). In den Städten des Ruhrgebietes treten Gesamtdepositionen von 600 bis 800 auf. Ausnahmen bilden die Städte Essen, Herne, Unna, Wesel und Hamm, in denen geringere Gehalte festgestellt wurden.

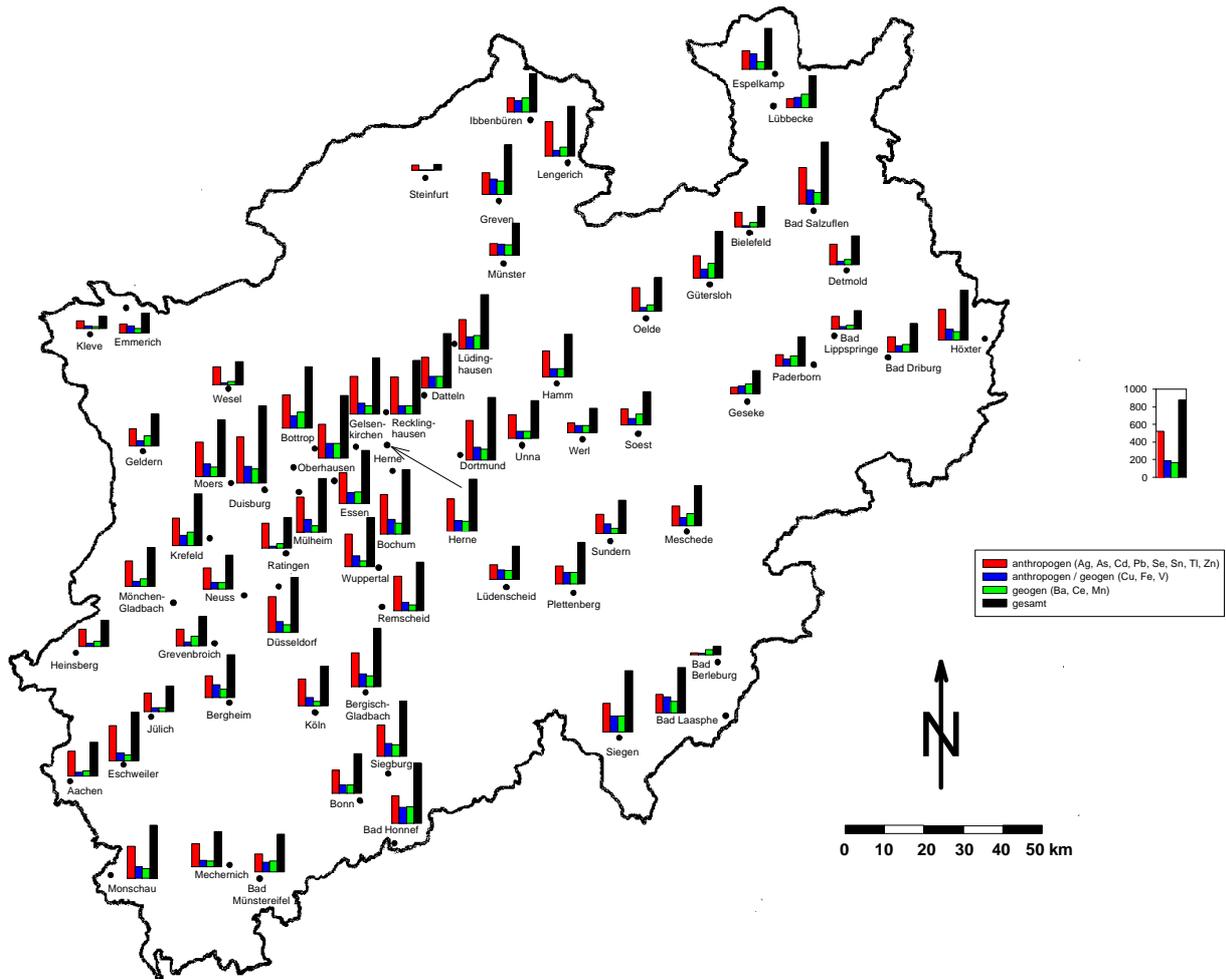


Abb. 4.25. Depositionskoeffizienten in Nordrhein-Westfalen, unterteilt in anthropogene (roter Balken), anthropogen/geogene (blauer Balken) und geogene (grüner Balken) Depositionen. Die Gesamtdeposition ist als schwarzer Balken dargestellt.

gene Anteil ist in Kleve und Steinfurt am höchsten. In Bad Berleburg dagegen bestimmt der geogene Anteil die Gesamtdeposition.

Für die MM-Proben wurden ebenfalls Depositionskoeffizienten berechnet. Die Berechnung erfolgte wie bei den ME-Proben mit der Einschränkung, dass bei den MM-Proben nur 64 Städte beprobt wurden, und deswegen nur Rangfolgen von 1 bis 64 vergeben wurden. Um die Ergebnisse trotzdem vergleichen zu können, wurde der Depositionskoeffizient jeder Stadt durch 64 dividiert und mit 66 multipliziert. Die Zuordnung zu den jeweiligen Gruppen ist Tab. 4.18 zu entnehmen.

Die Hälfte der gemeinsam beprobten Städte werden denselben Gruppen zugeordnet (rot markierte Städte). Wenn die Städte unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden, so sind sie in benachbarten Gruppen. Lediglich die Deposition für den Ort Lübbecke wird für die ME-Proben als gering und für die MM-Proben als hoch klassifiziert. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Bestimmtheitsmaße kann mit Hilfe des Depositionskoeffizienten eine Übereinstimmung zwischen den ME- und MM-Proben gefunden werden.

Tab. 4.18. Vergleich der Depositionskoeffizient bei ME- und MM-Proben

Depositions-Koeffizient	ME-Proben	MM-Proben
< 200	Steinfurt, Kleve	Steinfurt, Jülich, Detmold
> 200- 400	Emmerich, Bielefeld, Geseke, Wesel, Werl, Jülich, Heinsberg, Detmold, Grevenbroich, Paderborn, Ratingen, Geldern, Münster, Lübbecke, Lüdenscheid, Sundern, Soest, Oelde, Neuss, Aachen, Mechernich	Kleve, Geldern, Bielefeld, Emmerich, Paderborn, Meschede, Unna, Geseke, Lengerich, Plettenberg, Lüdenscheid, Münster, Soest, Mechernich, Remscheid, Köln, Aachen
> 400 – 600	Unna, Bad Münstereifel, Ibbenbüren, Mönchengladbach, Bonn, Köln, Meschede, Plettenberg, Bergheim, Hamm, Gütersloh, Remscheid, Eschweiler, Wuppertal, Greven, Höxter, Lengerich, Krefeld, Herne, Essen	Oelde, Mönchengladbach, Neuss, Grevenbroich, Bad Salzuflen, Ratingen, Werl, Krefeld, Bad Münstereifel, Monschau, Bergheim, Heinsberg, Lüdinghausen, Bonn, Sundern, Siegburg, Greven, Gütersloh, Düsseldorf, Essen, Ibbenbüren, Bad Honnef, Wuppertal, Recklinghausen, Wesel, Moers, Hamm
> 600 – 800	Monschau, Mülheim, Recklinghausen, Lüdinghausen, Datteln, Siegburg, Düsseldorf, Gelsenkirchen, Moers, Bergisch-Gladbach, Bad Honnef, Siegen, Bottrop, Oberhausen, Dortmund, Bad Salzuflen, Bochum	Mülheim, Höxter, Bergisch-Gladbach, Bottrop, Eschweiler, Gelsenkirchen, Siegen, Herne, Lübbecke, Dortmund, Oberhausen, Bochum, Datteln
> 800	Duisburg	Duisburg

Legende: Die rot markierten Städtenamen sind für beide Probenarten derselben Gruppe zugeordnet. Für die schwarz geschriebenen Städtenamen liegt keine Übereinstimmung vor.

Fazit. Mit Hilfe des Depositionskoeffizienten kann verdeutlicht werden, dass die höchsten Depositionen im Ruhrgebiet – und dort in der Stadt Duisburg – auftreten. Vor allem südlich des Ruhrgebietes treten weitere Städte mit hohen Depositionskoeffizienten auf. Die niedrigsten Depositionskoeffizienten treten in Steinfurt, Bad Berleburg und Kleve auf.

Beide Probenarten (ME- und MM-Proben) werden denselben oder benachbarten Gruppen zugeteilt, so dass eine gewisse Übereinstimmung der ME- und MM-Proben vorhanden ist, auch wenn mit Hilfe der Bestimmtheitsmaße kein Zusammenhang gefunden werden konnte.

4.4.4 Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996)

Das Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996), das für das Moosmonitoring angewendet wurde, soll nachfolgend auch für das Flechtenmonitoring angewendet werden und mit der Klassifikation Depositionskoeffizient verglichen werden. Dieses Verfahren wurde von KREIMES (1996) entwickelt, der sich der Normalwertberechnung von ERHARDT et al. (1996) bedient. Der Normalwert wird für jedes Element bestimmt, indem der Mittelwert der entsprechenden Daten und die Standardabweichung berechnet wird. Alle Werte, die ober- oder unterhalb der Grenze Mittelwert $\pm 1,96$ fache Standardabweichung liegen, werden von der weiteren Berechnung ausgeschlossen. Von dieser reduzierten Datenmenge werden wiederum Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Werte die außerhalb der Prüfschwelle liegen, werden eliminiert. Diese Schritte werden so lange wiederholt, bis sich alle Werte innerhalb der festgelegten Grenzen befinden. Mit dieser Vorgehensweise ist es möglich, eine Gruppe von vielen relativ niedrigen, ähnlichen Gehalten – wie sie in regionalen Untersuchungen und auch beim Flechtenmonitoring vorliegen – herauszufiltern. Der zuletzt berechnete Mittelwert (bzw. Standardabweichung) stellt den Normalwert (bzw. Normalbereich) für ein bestimmtes Element im Untersuchungsgebiet dar. Um die Konzentrationen verschiedener Elemente in ein Bewertungsmodell einfließen zu lassen, müssen alle Elementgehalte (x_a) mit Hilfe des jeweiligen Normalwertes standardisiert (x_{as}) werden (KREIMES 1996):

- für Gehalte $<$ Normalwert gilt:
$$x_{as} = \frac{\text{Elementgehalt}(x_a) - \text{Normalwert}(x_a)}{(\text{Minimum}(x_a) - \text{Normalwert}(x_a)) * 10}$$

- für Gehalte $>$ Normalwert gilt:
$$x_{as} = \frac{\text{Elementgehalt}(x_a) - \text{Normalwert}(x_a)}{(\text{Maximum}(x_a) - \text{Normalwert}(x_a)) * 10}$$

Nach der Standardisierung liegen alle Werte in einem Bereich von -10 bis $+10$. Gehalte, die vor der Standardisierung größer als der Normalwert sind, nehmen durch die Standardisierung Werte kleiner Null an. Das Vorzeichen soll bereits den negativen Einfluss implizieren (KREIMES 1996). Die Summe der standardierten Werte für jeden Probennahmestandort ergibt den Gütewert. Dieser kann wie folgt klassifiziert werden: Man ermittelt den Betrag zwischen dem niedrigsten und höchsten Gütewert und teilt diesen durch die Anzahl der gewünschten Klassen (hier 5). Das Ergebnis entspricht der Klassenbreite. Nun können die Daten den einzelnen Klassen zugeteilt werden.

Das Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996) wurde sowohl für die Ergebnisse des Flechten- als auch des Moosmonitorings¹⁴ angewendet. Die Ergebnisse werden mit der Klassifikation durch den Depositionskoeffizienten verglichen (Tab 4.19). Als Resultat wird eine sehr gute Übereinstimmung für das Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996) für Flechten und den Depositionskoeffizienten gefunden.

Die Klasseninhalte 1 und 5 sind identisch, wenn man von der Rangfolge absieht (die Probenahmeorte sind nach absteigenden Gütewerten bzw. Depositionskoeffizienten in der Tabelle angeordnet). Für die übrigen Klassen kann festgehalten werden, dass die Mehrheit der Standorte bei beiden Bewertungsverfahren den gleichen Klassen zugeteilt wird.

Die Daten des Moosmonitorings wurden ebenfalls nach KREIMES (1996) bewertet, allerdings nur für die gemeinsamen Elemente des Flechten- und Moosmonitorings (As, Cd, Cu, Fe, Pb, V und Zn). Von den klassifizierten Moosdaten werden nur wenige Probennahmestandorte denselben Klassen zugeordnet wie bei den Bewertungsverfahren über den Depositionskoeffizienten und nach KREIMES (1996) für die Flechten. Da für das Flechtenmonitoring insgesamt 14 Elemente berücksichtigt wurden, kann die unterschiedliche Klassifizierung darauf zurückgeführt werden.

Beide Verfahren vereinfachen den Umgang mit einer komplexen Matrix von Daten recht grob und führen für Flechten mehr oder weniger zum gleichen Ergebnis. Dabei ist das Bewertungsmodell auf der Basis der Depositionskoeffizienten transparenter und einfacher zu handhaben. Eine ökologische als auch eine methodische Gewichtung der verschiedenen Elementgehalte wie sie für das Verfahren nach KREIMES (1996) vorgesehen ist, wurde seit der Einführung dieser Beurteilungsmethode nicht durchgeführt.

¹⁴ Das Bewertungsverfahren nach KREIMES (1996) wurde von den Autoren des Moosmonitorings für den gesamten Datensatz angewendet und in graphischer Form dargestellt, eine Zuordnung der Probenahmeorte zu den Klassen fehlt. Für den Vergleich der Moosdaten mit der vorliegenden Arbeit wurde eine erneute Bewertung von der Autorin durchgeführt, die nur die gemeinsamen Elemente und Standorte einschließt.

Tab. 4.19. Vergleich zwischen dem Depositionskoeffizienten sowie dem Bewertungsverfahren nach Kreimes (1996) für Flechten und Moose

Klasse	Depositionskoeffizient (Flechten)	Bewertung nach Kreimes (Flechten)	Bewertung nach Kreimes (Moose)
1	Duisburg	Duisburg	Dortmund, Jülich, Bochum, Neuss, Duisburg, Lengerich
2	Bochum, Bad Salzuflen, Dortmund, Oberhausen, Bottrop, Siegen, Bad Honnef, Bergisch-Gladbach, Moers, Gelsenkirchen, Düsseldorf, Siegburg, Datteln, Lüdinghausen, Recklinghausen, Mülheim, Monschau	Siegen, Bad Honnef, Bottrop, Dortmund, Bad Salzuflen, Oberhausen, Bochum, Düsseldorf, Siegburg, Recklinghausen, Lengerich, Monschau, Datteln	Hamm, Herne, Eschweiler, Remscheid, Köln, Datteln, Aachen, Bottrop, Mechernich, Ratingen, Moers, Grevenbroich, Gütersloh, Münster, Mönchengladbach
3	Essen, Herne, Krefeld, Höxter, Lengerich, Greven, Wuppertal, Eschweiler, Remscheid, Gütersloh, Bad Laasphe, Hamm, Bergheim, Plettenberg, Espelkamp, Meschede, Köln, Bonn, Mönchengladbach, Ibbenbüren, Bad Münstereifel, Unna	Bergisch-Gladbach, Gelsenkirchen, Moers, Lüdinghausen, Remscheid, Mülheim, Essen, Höxter, Herne, Bad Laasphe, Greven, Wuppertal, Eschweiler, Gütersloh, Hamm, Krefeld, Bergheim, Bonn, Meschede, Unna, Espelkamp, Köln, Mönchengladbach, Neuss, Geldern, Plettenberg, Ibbenbüren, Bad Münstereifel, Aachen, Grevenbroich, Mechernich, Soest, Paderborn, Sundern, Oelde	Wuppertal, Bonn, Monschau, Meschede, Soest, Geldern, Kleve, Steinfurt, Paderborn, Bad Berleburg, Sundern, Lübbecke, Bergisch-Gladbach, Siegburg
4	Mechernich, Aachen, Neuss, Oelde, Soest, Sundern, Lüdenscheid, Lübbecke, Münster, Geldern, Ratingen, Paderborn, Grevenbroich, Bad Driburg, Detmold, Heinsberg, Jülich, Werl, Geseke, Wesel, Bielefeld, Emmerich, Bad Lippspringe	Lüdenscheid, Münster, Bad Driburg, Detmold, Heinsberg, Ratingen, Jülich, Werl, Wesel, Lübbecke, Bielefeld, Emmerich, Geseke, Bad Lippspringe	Lüdenscheid, Geseke, Wesel, Ibbenbüren, Bielefeld, Espelkamp, Bad Driburg
5	Kleve, Bad Berleburg, Steinfurt	Kleve, Steinfurt, Bad Berleburg	Detmold, Siegen, Bad Lippspringe, Bad Laasphe, Höxter

Legende: Die Berechnung des Depositionskoeffizienten ist in Kapitel 4.4.3 beschrieben, die des Bewertungsverfahrens nach Kreimes in Kapitel 4.4.4 und vgl. Fußnote 14. Die Anordnung der Städtenamen in den Spalten erfolgt nach absteigenden Depositionskoeffizienten bzw. Gütewerten. Die rot markierten Probennahmestandorte werden bei allen drei Bewertungsverfahren derselben Klasse zugeordnet.

Fazit. Zwischen den Bewertungsverfahren nach Kreimes sowie auf der Basis der Depositionskoeffizienten besteht für die Daten der vorliegenden Arbeit eine gute Übereinstimmung. Beim letztgenannten handelt es sich um das transparentere und einfachere Verfahren. Die klassifi-

zierten Daten des Moosmonitoring stimmen allerdings für die gemeinsamen Elemente sowie Probennahmestandorte kaum mit den beiden anderen Bewertungsmodellen überein.

4.4.5 Vergleich der Elementgehalte in *L. muralis* in Großstädten und Kurorten

Es wurden 26 von 30 Großstädten in NRW beprobt: Aachen, Bergisch-Gladbach, Bielefeld, Bochum, Bonn, Bottrop, Dortmund, Düsseldorf, Duisburg, Essen, Gelsenkirchen, Hamm, Herne, Köln, Krefeld, Mönchengladbach, Moers, Mülheim/Ruhr, Münster, Neuss, Oberhausen, Paderborn, Recklinghausen, Remscheid, Siegen, Wuppertal. Die Großstädte Hagen, Leverkusen, Solingen und Witten konnten aus zeitlichen Gründen nicht beprobt werden. Die Elementkonzentrationen in den verschiedenen Großstädten sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Elemente mit ähnlichen Konzentrationsbereichen wurden in einem Diagramm zusammengefasst. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass in Duisburg die höchsten Konzentrationen für die Elemente Ag, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Tl, V und Zn auftreten. Remscheid weist hohe Pb- und Tl-Gehalte auf. Die As-, Ba-, Cd-, Cu-, Fe-, Mn- und Zn-Werte sind in Siegen erhöht. Bei den Elementen Cd, Ce, Se, Tl und Zn treten 2 Extremwerte, meistens in Duisburg und Siegen auf, ansonsten liegen die Elementgehalte in den verschiedenen Städten eher in einem niedrigen Konzentrationsbereich. Ein sehr unregelmäßiger Verlauf mit abwechselnd hohen und niedrigen Werten ist bei den übrigen Elementen (Ag, As, Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn und V) gegeben. Einen ähnlichen Verlauf der Elementgehalte weisen die Gehalte von Cd und Zn, Mn und Zn sowie Pb und Tl auf. Die genannten Elementpaare korrelieren miteinander. Die Bestimmtheitsmaße (nach Pearson) können mit $r^2 \geq 0,8$ angegeben werden. Dies trifft nur für das Teilkollektiv Großstädte zu. Für die ME- bzw. MM-Daten konnten keine Korrelationen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.4.1).

Von den folgenden 7 Kurorten liegen Messdaten der ME-Proben vor: Bad Berleburg, Bad Driburg, Bad Honnef, Bad Laasphe, Bad Lippspringe, Bad Münstereifel, Bad Salzuflen. Bei den Kurorten fallen vor allem Bad Honnef mit $180 \mu\text{g/g}$ Ba (Abb. 4.28; zweithöchster Ba-Gehalt von allen ME-Proben) und Bad Laasphe mit 12 mg/g Fe (ebenfalls zweithöchster Fe-Wert von allen ME-Proben) auf. Bad Salzuflen weist für die meisten Elemente (Ag, As, Cd, Cu, Pb, Se und Sn) die höchsten Gehalte – bezogen auf die Kurorte – auf. Die höchsten Ba-, Ce-, Mn-, V- und Zn-Konzentrationen – bezogen auf die Kurorte – treten in Bad Honnef auf. In Bad Laasphe kommen bei den Elementen Fe und Tl die höchsten Gehalte – bezogen auf die Kurorte – vor.

Ein Vergleich zwischen den Elementgehalten in den Kurorten und den Großstädten zeigt, dass die Minima und Maxima der Kurorte für die Elemente Ag, As, Cd, Pb, Se, Sn, Tl und Zn näher beisammen liegen oder niedriger sind als die entsprechenden Werten der Großstädte (Abb. 4.29). Bei den übrigen Elementen Ba, Ce, Cu, Fe, Mn und V weist das Kollektiv Großstädte einen engeren Bereich für Minimum und Maximum auf als das Probenkollektiv Kurorte. Dies überrascht, da in Kurorten allgemein niedrigere Gehalte an Elementen, die durch anthropogene Prozesse in die Umwelt eingebracht werden, erwartet werden als in Großstädten. Die höheren Ba-, Cu- und Fe-Gehalte lassen sich durch entsprechende Lagerstätten in der Nähe der beprobten Kurorte erklären (WALTHER & DILL 1995). Kupferkiesgänge kommen bei Bad Honnef vor, in Meggen (ca. 30 km nordwestlich von Bad Laasphe) und in Mechenich (ca. 15 km westlich von Bad Münstereifel) wurden bis vor wenigen Jahren Ba-, Cu-, Pb und Zn-Erze abgebaut. Eisenerzgänge sind aus dem Siegerland bekannt (Bad Laasphe; WALTHER & DILL 1995). Cer gelangt hauptsächlich durch geogene Prozesse in die Umwelt (REIMANN & DE CARITAT 1998). Die hohen Mn- und V-Gehalte in Bad Laasphe und Bad Honnef können nicht durch geogene Gegebenheiten erklärt werden. Diese Werte müssen auf industrielle Prozesse oder auf Verkehr zurückgeführt werden, da für V die zweit- und dritthöchste Konzentration gemessen wurde und die Mn-Gehalte der beiden Kurorte zu den acht höchsten Werten des Gesamtkollektives zählen. Die Nähe von Bad Honnef zur Autobahn A3 könnte die hohen V-Konzentrationen durch den Verkehr erklären. Für die hohen Werte für Mn und V in Bad Laasphe bzw. Cu in Bad Salzuflen kann keine Erklärung gefunden werden. Kupfer-, Mangan- und Vanadiumgehalte für verschiedene Flechtenarten aus unbelasteten Gebieten liegen deutlich niedriger als die in der vorliegenden Studie (CALLIARI et al. 1995; CANIGLIA et al. 1994; GARTY et al. 1997a, 1997b)

Fazit. Die beprobten Kurorte weisen in der Regel geringere Konzentrationen auf als die Großstädte. Bei einigen Elementen (Ba, Ce, Fe), bei denen die Gehalte in den Kurorten gegenüber denen in den Großstädten erhöht sind, ist die Ursache geogener Natur. Die Konzentrationen der anderen Elemente Cu, Mn und V werden vermutlich durch anthropogene Einflüsse erhöht. Generell kann nicht davon ausgegangen werden, dass Kurorte grundsätzlich niedrigere Elementgehalte aufweisen als Großstädte.

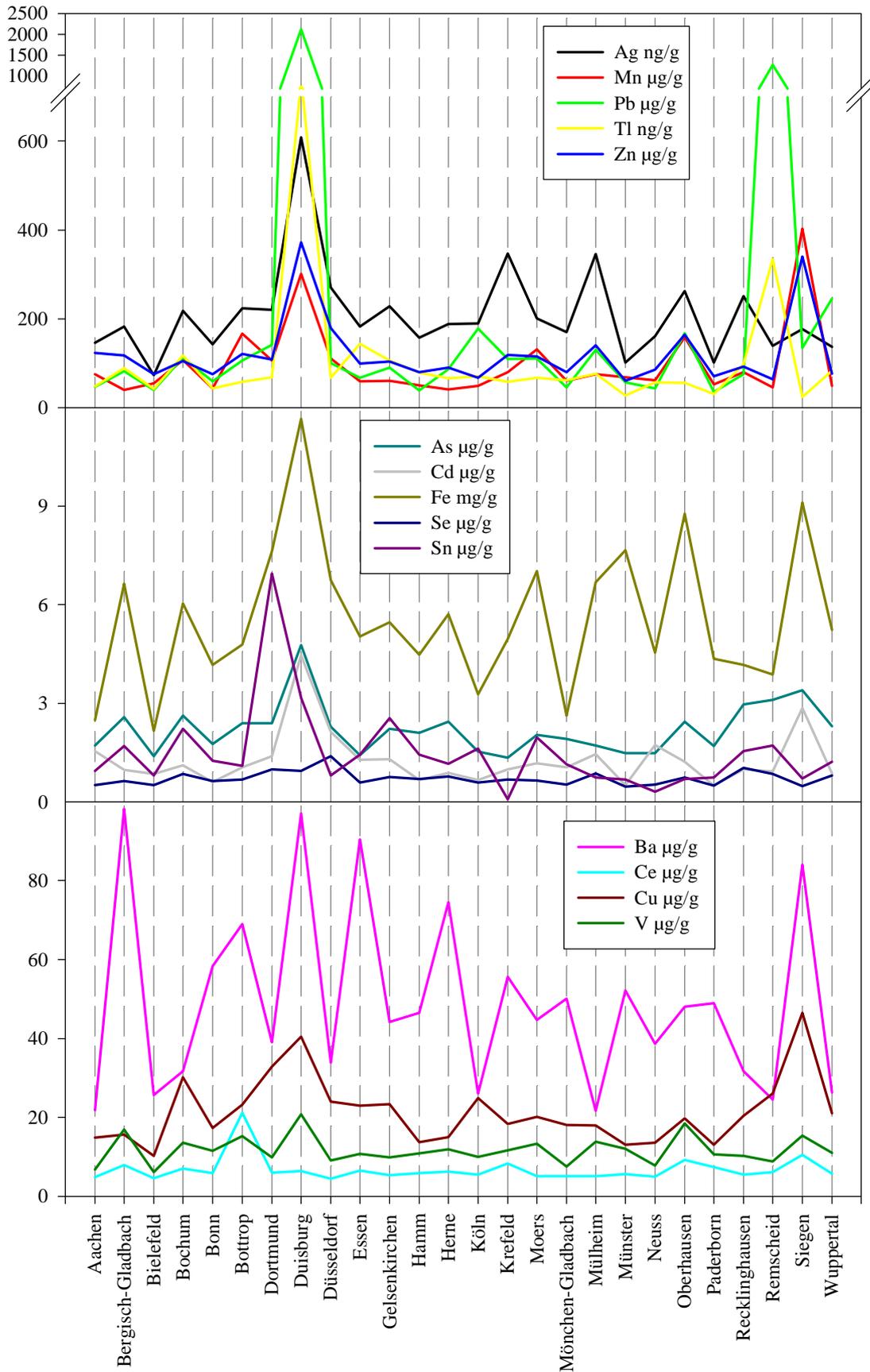


Abb. 4.27. Verschiedene Elementgehalte in *L. muralis* in den beprobten Großstädten von Nordrhein-Westfalen

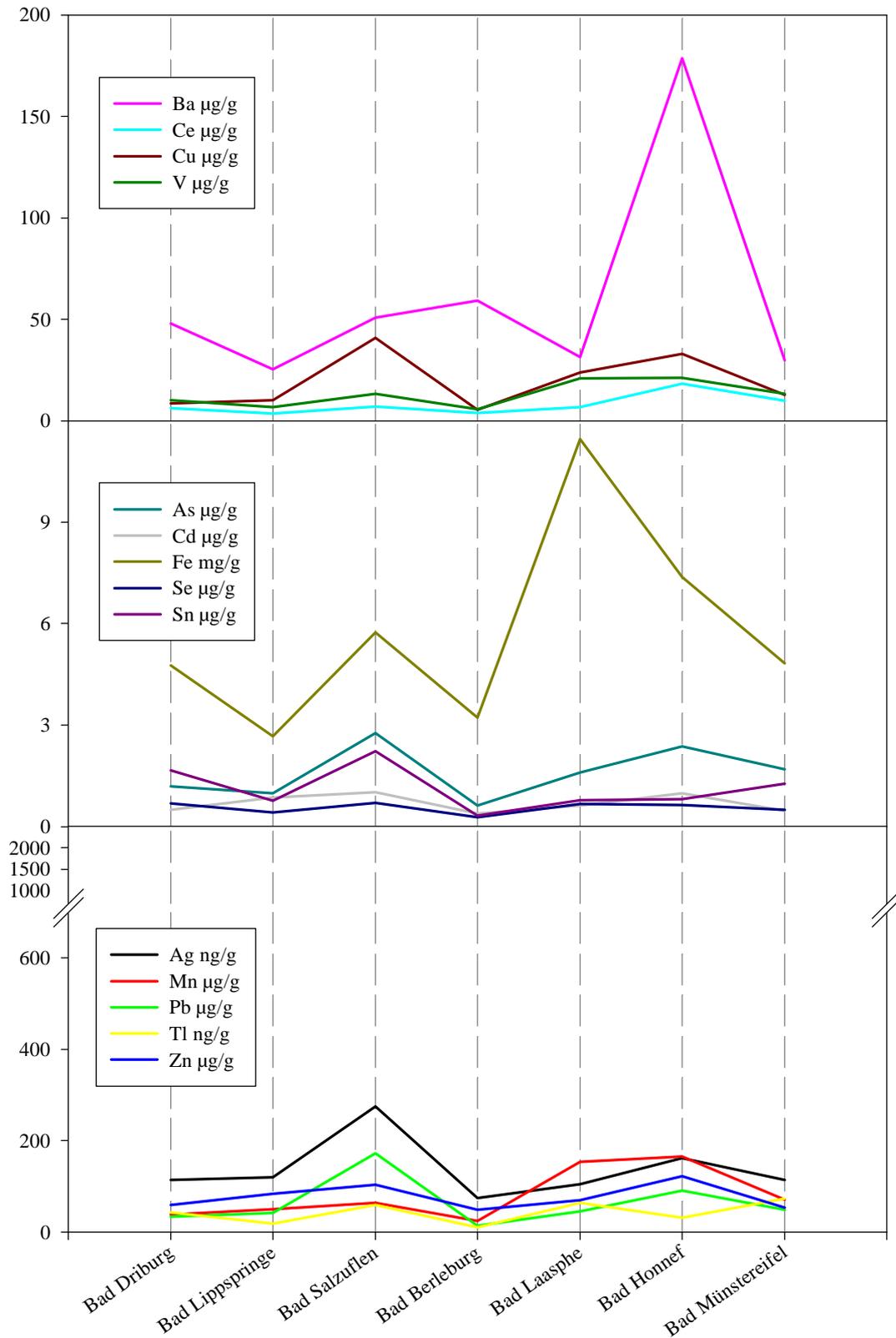


Abb. 4.28. Verschiedene Elementkonzentrationen in *L. muralis* in den Kurorten von Nordrhein-Westfalen

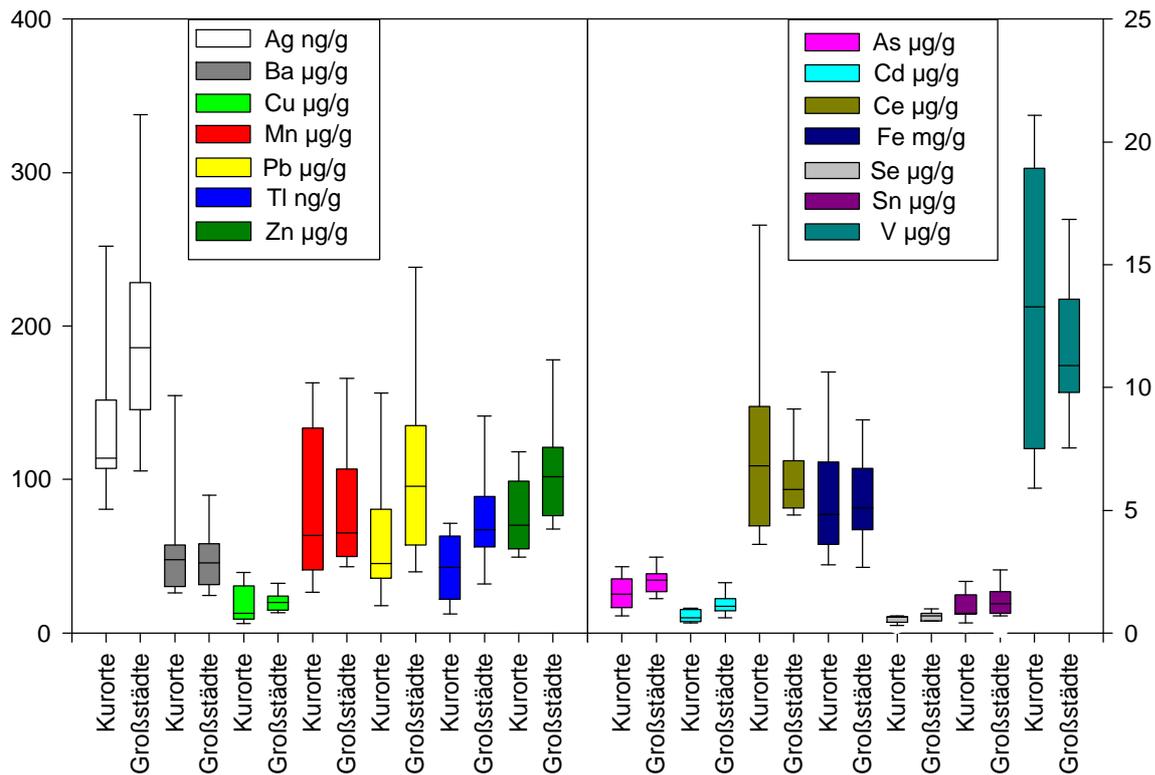


Abb. 4.29. Vergleich der Elementgehalte in Kurorten und Großstädten

4.4.6 Ruhrgebiet, Transekt West-Ost und Südwest

Die folgenden 15 Städte wurden im Ruhrgebiet beprobt: Bochum, Bottrop, Datteln, Dortmund, Duisburg, Essen, Gelsenkirchen, Hamm, Herne, Moers, Mülheim, Oberhausen, Recklinghausen, Unna und Wesel. In Duisburg werden die Maxima für Ag, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Tl, V und Zn gefunden (Abb. 4.30). Die Se- und Sn-Konzentrationen sind in Dortmund am höchsten. Bottrop weist den Spitzenwert für Ce auf. Selen ist das einzige Element, das einen „geradlinigen“ Verlauf ohne Extrema zeigt, die sich deutlich von den anderen Gehalten unterscheiden. Die übrigen Elemente weisen mindestens einen Spitzenwert – meistens in Duisburg – auf. Treten mehrere hohe Gehalte auf, dann kommen in Oberhausen oft die zweithöchsten Konzentrationen (nach Duisburg) vor. Die Elementgehalte sind im Westen des Ruhrgebietes am höchsten (Ausnahme Wesel) und nehmen nach Osten hin ab (Ausnahmen: Ba-, Fe und Sn in Dortmund). Trotz verbesserter Technik und Stilllegungen von Industriebetrieben in den letzten Jahrzehnten können im Ruhrgebiet erhöhte Elementkonzentrationen in Flechten, Moosen und in der Luft festgestellt werden (LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1998; SIEWERS & HERPIN 1998).

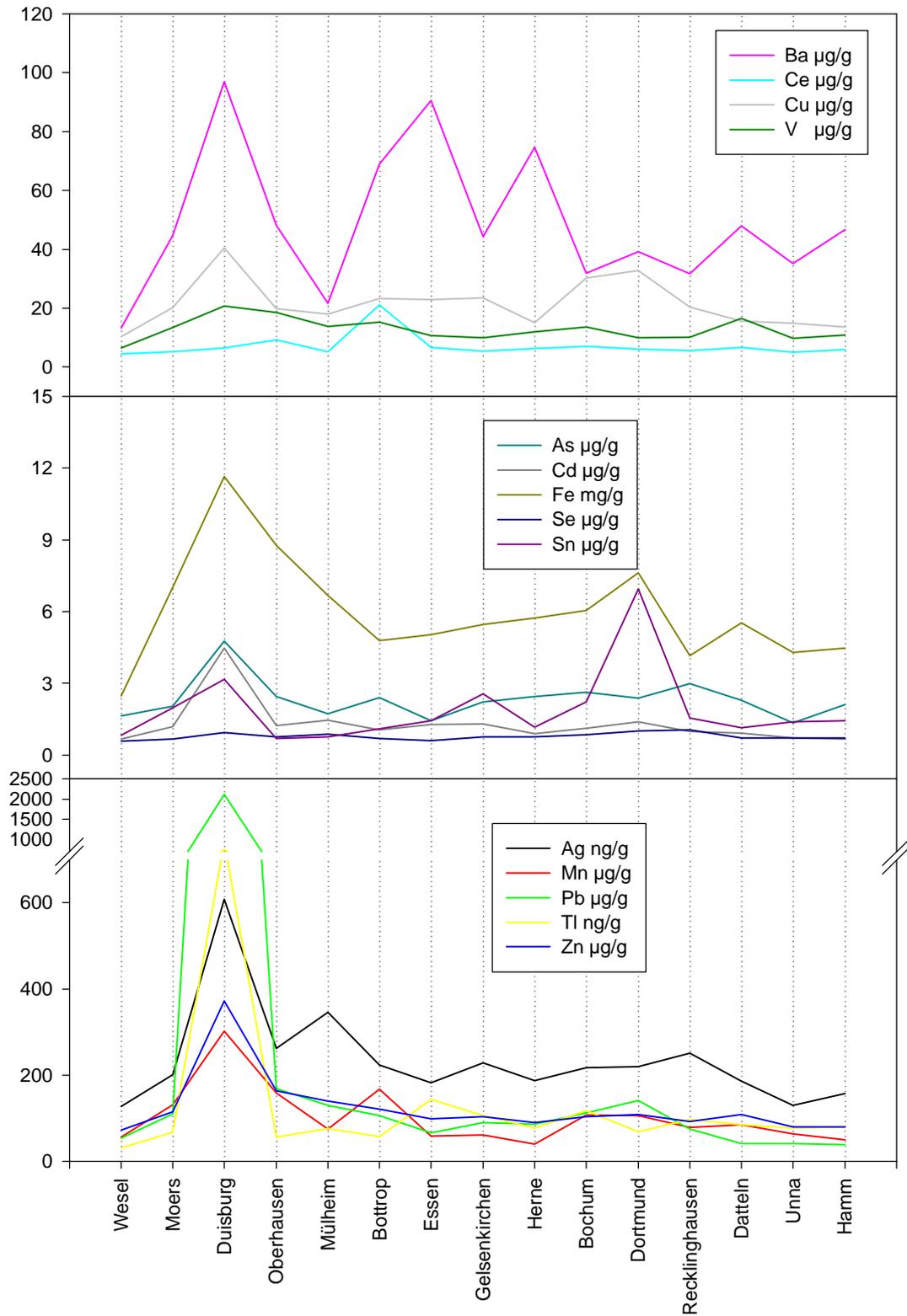


Abb. 4.30. Verschiedene Elementgehalte in *L. muralis* im Ruhrgebiet

Das Transekt West-Ost umfasst die folgenden 17 Probenahmestandorte: Bad Driburg, Bochum, Bottrop, Dortmund, Duisburg, Essen, Gelsenkirchen, Geseke, Herne, Höxter, Moers, Mülheim, Oberhausen, Paderborn, Soest, Unna und Werl. Die Städte sind in der Abb. 4.31 so angeordnet, dass sich ganz links die Stadt befindet, die am weitesten westlich

liegt, und ganz rechts die östlichste Stadt. Dieses Transekt beginnt im Ruhrgebiet und reicht bis an die östliche Grenze von NRW. Für die Elemente Ag, As, Cd, Ce, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Tl, V und Zn gilt, dass deren Konzentrationen im Ruhrgebiet Spitzenwerte aufweisen und nach Osten hin abnehmen (Ausnahmen bilden die Ag- und As-Konzentrationen, die in Höxter nochmals ansteigen.). Ba zeigt einen sehr unregelmäßigen Verlauf mit hohen Werten östlich des Ruhrgebietes. Einen einheitlich niedrigen Verlauf ohne auffällige Extremwerte kommt bei den Se-Konzentrationen vor.

Das Transekt Südwest-Nordost beinhaltet die 18 Städte: Aachen, Bergheim, Datteln, Düsseldorf, Eschweiler, Essen, Gelsenkirchen, Greven, Grevenbroich, Ibbenbüren, Jülich, Lengerich, Lüdinghausen, Mülheim, Münster, Neuss, Ratingen und Recklinghausen. Im Vergleich zum Transekt West-Ost sind bei diesem Transekt die Gehalte niedriger (Abb. 4.32). Das Transekt Südwest-Nordost verläuft zwar mitten durch das Ruhrgebiet, jedoch kommen in diesen Städten keine besonders hohen Konzentrationen vor. Eine Stadt, die für annähernd alle untersuchten Elemente die höchsten Elementgehalte aufweist, gibt es bei diesem Transekt nicht. Spitzenwerte treten in den folgenden Städten auf:

- In Lengerich werden die höchsten Tl- und Zn-Konzentrationen gefunden.
- Das Maximum für Fe wurde in Greven ermittelt.
- Spitzenwerte für Pb- und Ag-Gehalte kommen in Mülheim vor.
- Grevenbroich und Essen weisen hohe Ba-Gehalte auf.

Es kann nicht festgestellt werden, dass die Städte des Ruhrgebietes, die in dem Transekt Südwest-Nordost enthalten sind, deutlich höhere Elementkonzentrationen aufweisen als die Städte südlich oder nördlich des Ruhrgebietes.

In den Städten des Transektes Südwest-Nordost kommen bei der Hälfte der Elemente kleinere Minima und Maxima sowie Mediane vor als diejenigen des Transektes West-Ost (Ag, Ce, Cu, Mn, Pb, Sn und V; Abb. 4.33). Für die anderen Elemente sind Minima und Maxima sowie die Mediane der beiden Transekte etwa gleich hoch. Dies kann damit begründet werden, dass in Städten südlich und nördlich des Ruhrgebietes bezogen auf das Transekt Südwest-Nordost Bergbau (z.B. Bergheim, Eschweiler, Ibbenbüren) betrieben wird und verschiedene Industrien (z.B. Maschinenbau, Leichtmetallverhüttung, chemische Industrie) angesiedelt sind (HAAS & SCHARRER 1998; WALTHER & DILL 1995).

Die Elementgehalte des Transekts West-Ost und des Ruhrgebietes unterscheiden sich minimal. Dies ist darauf zurückzuführen, dass 11 gemeinsame Städte bei beiden Betrachtungen berücksichtigt werden.

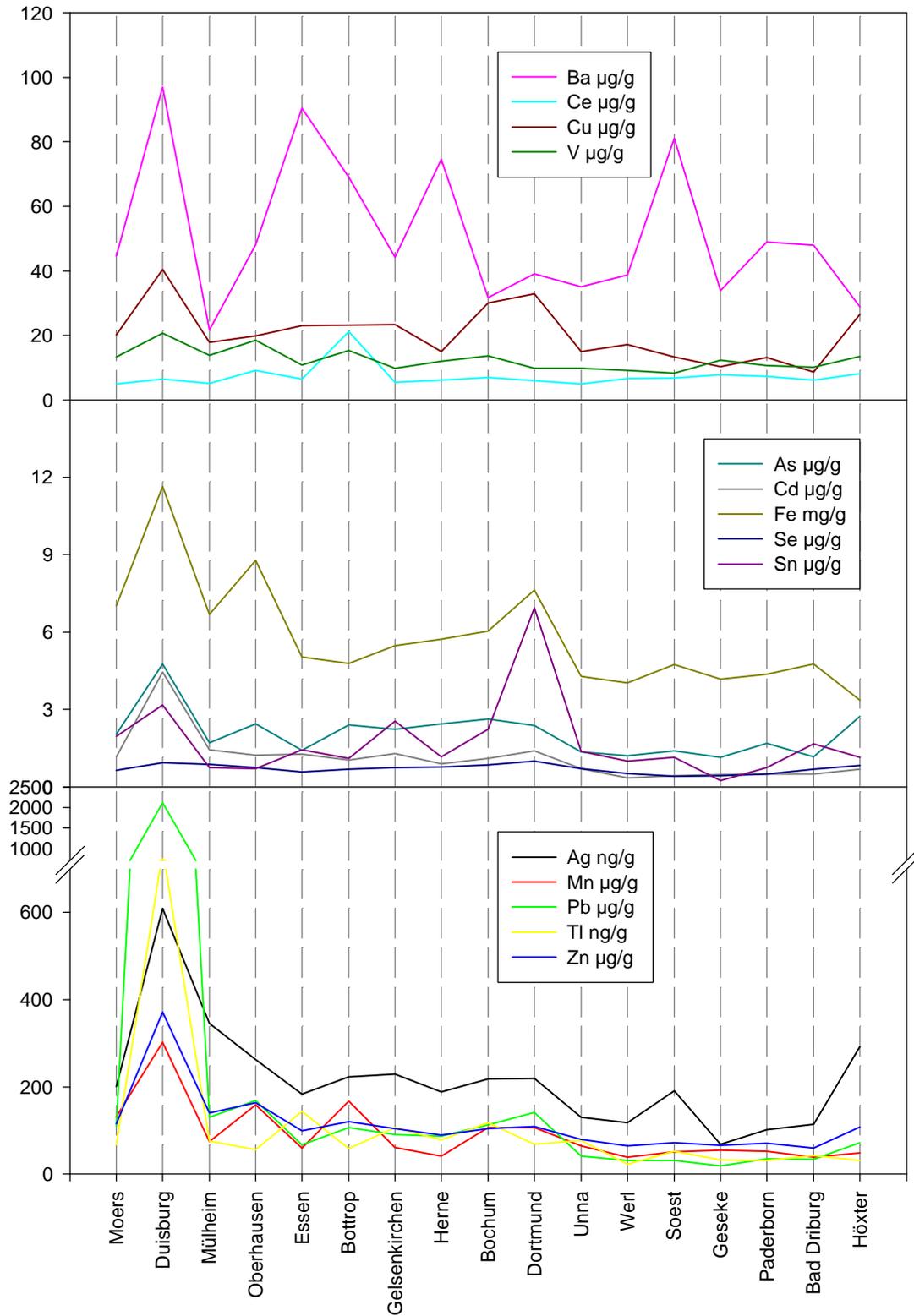


Abb. 4.31. Verschiedene Elementgehalte in *L. muralis* des Transektes West-Ost

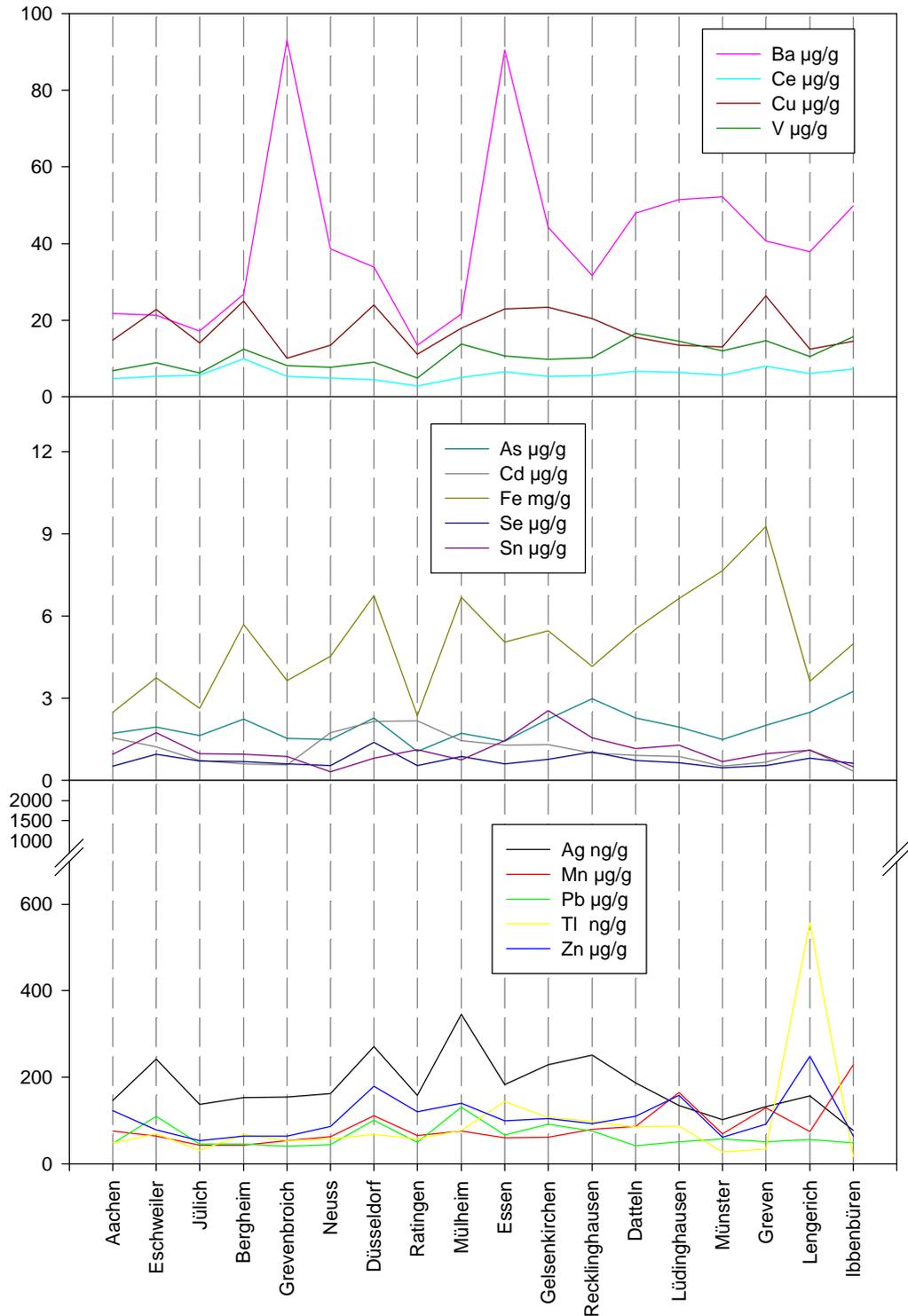


Abb. 4.32. Verschiedene Elementgehalte in *L. muralis* des Transektes Südwest-Nordost

Der Vergleich des Transektes Südwest-Nordost mit dem Ruhrgebiet zeigt, dass das Ruhrgebiet als Industriestandort mit erhöhten Emissionen anhand der Elementkonzentrationen in Flechten ausfindig gemacht werden kann. Es muss aber auch betont werden, dass Spitzenwerte nur in wenigen Städten des Ruhrgebietes auftreten. Generell haben die Emissionen im Ruhrgebiet in den letzten Jahrzehnten abgenommen (BAADE 1999; LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN 1998; STRUCK et al.1997).

Fazit. Die meisten Elemente weisen in Duisburg Spitzenwerte auf (Ausnahmen: Ce, Se, Sn). Im Westen des Ruhrgebietes sind die Elementgehalte am höchsten (Ausnahme: Wesel) und nehmen nach Osten hin ab (Ausnahmen: Ba, Fe und Sn). Für das Transekt West-Ost trifft dasselbe zu (Ausnahme Ag, As, Ba, Fe und Sn). Anhand des Transekt Südwest-Nordost kann nicht festgestellt werden, dass die Städte des Ruhrgebietes, die in diesem Transekt liegen, höhere Elementkonzentrationen aufweisen als die Städte, die südlich und nördlich des Ruhrgebietes liegen.

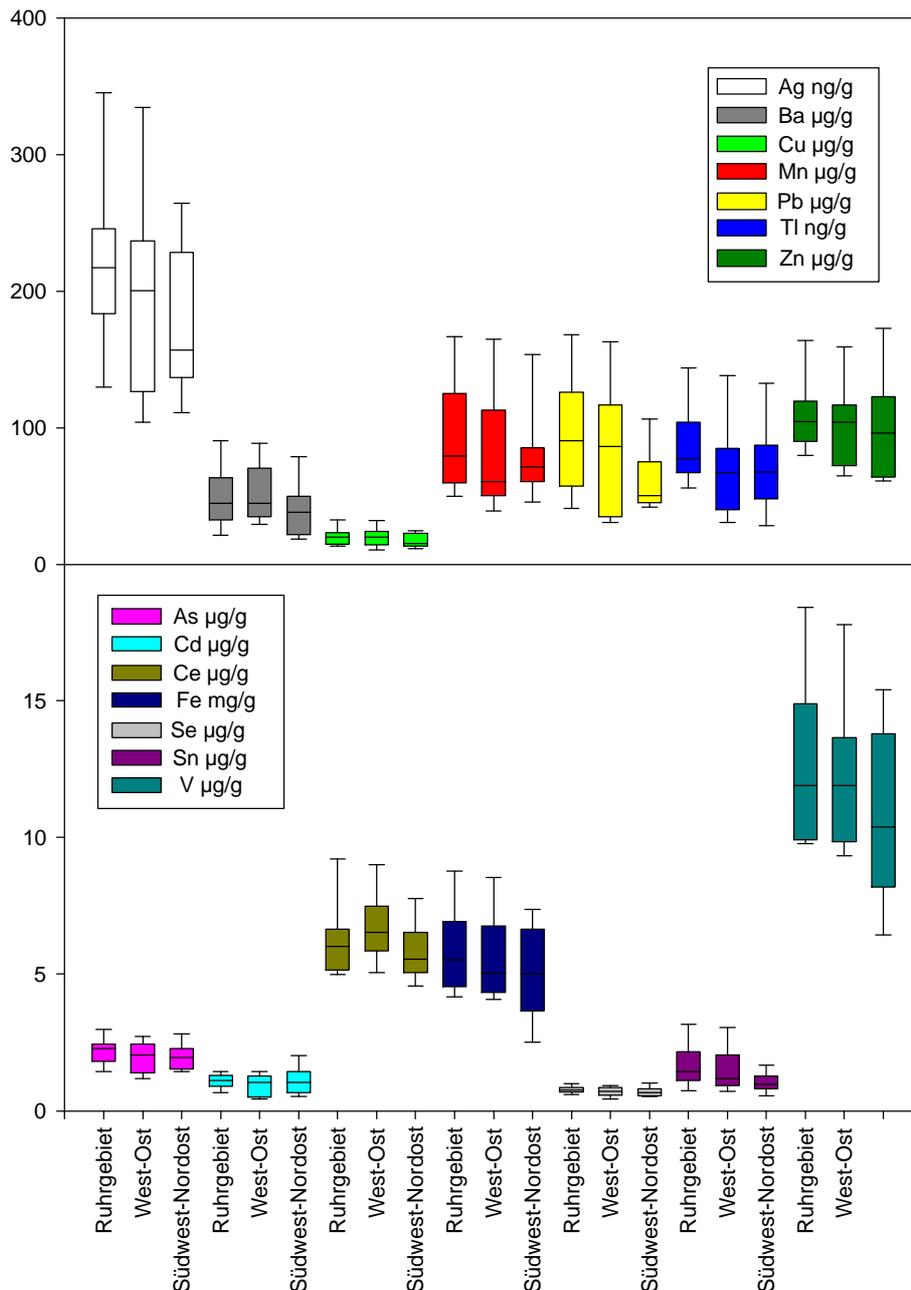


Abb. 4.33. Vergleich zwischen dem Ruhrgebiet sowie den Transekten West-Ost und Südwest-Nordost

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eignung von Flechten als Biomonitor für die retrospektive Ermittlung der Luftqualität im Hinblick auf Spurenstoffe systematisch zu untersuchen. Dazu wurde die ubiquitär verbreitete, epilithische Krustenflechte *Lecanora muralis* ausgewählt und mit ihrer Hilfe der Einfluss von Lokalität, Probennahmehöhe und –position, Sammelmethodik, Präparationsmethodik, Wachstum etc. eingehend bearbeitet. Die Luftqualität in Nordrhein-Westfalen (NRW) galt es, als regionales Beispiel mit hochdifferenzierten Einflüssen zu charakterisieren. Hierfür wurden Flechten an ihren natürlichen Standorten gesammelt und auf folgende Elementgehalte analysiert (sog. passives Biomonitoring): Ag, As, Ba, Ce, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Tl, V und Zn.

Eine Biomonitoring-Studie mit epilithischen Flechten ist besonders aussagekräftig, da diese Organismen oft sehr prominent exponiert sind, Nähr- und Schadstoffe aus der Luft ganzjährig und über viele Jahre aufnehmen. Somit stellen ihre Elementgehalte ein über längere Zeiträume hinweg integriertes Maß der Luftqualität dar. Im Gegensatz zu Moosen werden Flechten, die in ausreichender Höhe wachsen, nicht durch Spritzwasser bzw. springende Bodenpartikel beeinflusst. Im Vergleich zu epiphytischen Flechten werden die Elementgehalte in epilithischen Flechten nicht durch Kronentraufe oder Blatt- und Ast- bzw. Stammabfluss beeinträchtigt, wenn sich der Probennahmestandort in ausreichender Entfernung zu Bäumen befindet.

Da epilithische Flechten bislang dennoch nur in geringem Umfang in Biomonitoring-Studien eingesetzt wurden, nahm die Entwicklung des Monitoring-Verfahren von der Probennahme bis zur chemischen Analytik einen relativ großen Teil der Arbeit ein.

Probennahmetechnik. Im sogenannten Depositionsversuch konnte durch Abspritzen einer Flechtenhälfte mit Wasser festgestellt werden, dass möglicherweise anhaftende Partikel keinen Einfluss auf die gemessenen Elementgehalte nehmen. Vermutlich werden auf Flechten deponierte Partikel sehr rasch in den Flechtenkörper aufgenommen. Einzelne Niederschlagsereignisse, die mit dem durchgeführten Abspritzen von Flechten vergleichbar sind, sollten demzufolge keine Auswirkungen auf die Elementkonzentrationen in Flechten haben.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass kein Zusammenhang zwischen den Elementgehalten im unlöslichen Rückstand und den Flechteninhaltsstoffen besteht. Aus diesem Grund wurden die Elementgehalte auf die Gesamteinwaage (Flechten plus unlöslicher Rückstand) bezogen. Daraus resultieren bis zu 30% niedrigere Elementkonzentrationen als dies bei Wahl der Flechtenmasse ohne unlöslichen Rückstand als Bezugsgröße der Fall gewesen wäre.

Um sicherzustellen, dass das hier eingesetzte Probennahmewerkzeug, ein Titanmesser mit Teflongriff, das Elementmuster in den untersuchten Flechtenproben nicht verändert, wurden manche Standorte zusätzlich mit einem Geodreieck aus Polycarbonat beprobt. Konzentrationsunterschiede in den Proben traten aufgrund der verschiedenen Probennahmewerkzeuge nicht auf. Dasselbe trifft für die Verwendung eines Schweizer Messers mit Edelstahlklinge zu. Weiterhin konnte durch Probennahmen in unterschiedlicher Höhe nachgewiesen werden, dass Proben, die oberhalb 0,5 m Geländeoberkante entnommen wurden, entgegen früherer Annahmen durchaus repräsentative Ergebnisse aufweisen.

An Proben eines Standortes sehr homogener Expositionsverhältnisse konnte gezeigt werden, dass die Elementgehalte eines Standortes mit zwei- bis dreifache Standardabweichung um den Mittelwert aller Proben streuen. Darüber hinaus wurde für Proben dieses Standortes festgestellt, dass vertikal exponierte Flechten geringere Elementkonzentrationen aufweisen als horizontal exponierte. Letztere können durch verstärkte atmosphärische Deposition, Stauwasser sowie durch Vögel beeinträchtigt sein.

Probenaufbereitung. Ein Vergleich der Elementgehalte in homogenisierten und nicht homogenisierten Proben zeigte Unterschiede für die Co-, Ni-, Sn- und Tl-Konzentrationen. In einem separaten Versuch (sogenannter Mahlversuch) wurden einige Proben bei unterschiedlichen Bedingungen homogenisiert während ein Teil ungemahlen blieb. Mit Hilfe des Mahlversuches konnte gezeigt werden, dass vermutlich leichtflüchtige Zinnverbindungen bei ungekühlten Mahlvorgängen verloren gehen und dass es hochreiner Mahlwerkzeuge, z.B. Titanmühle, bedarf, um Kontamination z.B. mit Cobalt und Nickel durch einen normalen Mahleinsatz aus Stahl zu verhindern.

Analytik. Angesichts teilweise sehr geringer Analytkonzentrationen ist größte Sauberkeit im Umgang mit der Probe, von der Probennahme bis zur Analytik, wesentlich. Versuche zur optimalen Einwaagemenge haben gezeigt, dass bei gut homogenisierten Proben bereits ab einer Einwaagemenge von 50 mg repräsentative Ergebnisse erwartet werden können. Falls genügend Material vorhanden war, wurden 200 mg eingewogen. Die Aufschlusslösungen wurden mit der Quadrupol-ICP-Massenspektrometrie, dem ICP-Atomemissionsspektrometer sowie am Fließinjektions-Hydrid-Atomabsorptionsspektrometer analysiert.

Pilotstudie. Im Rhein-Neckar-Raum konnten kleinräumige Gradienten festgestellt werden. Hohe Konzentrationen traten in Proben bei Straßennähe; mittlere Konzentrationen in Proben aus Wohngebieten und die geringsten Konzentrationen in Proben aus Waldstandorten auf. Abweichungen von diesem Verteilungsmuster ließen sich durch verschiedene Ursachen erklären.

Ein Vergleich der Elementkonzentrationen (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn) in Einzelproben und Mischproben lieferte weitgehend übereinstimmende Ergebnisse (Ausnahmen Sn und Tl). Daraus wurde für die anschließende Probennahme in NRW als Kriterium abgeleitet, dass mindestens zehn Einzelproben oder zwei Mischproben pro Stadt beprobt werden sollten. Schließlich wurde für das Wachstum von *L. muralis* anhand von wiederholtem Photographieren einiger Flechten in Heidelberg über einen Zeitraum von 22 Monaten hinweg ein relativ konstanter Wert von $2,7 \text{ mm/a} \pm 0,9 \text{ mm/a}$ ermittelt.

Hauptversuch. In NRW wurden in 66 Städten sowohl Einzel- als auch Mischproben gesammelt. Einzel- und Mischproben wurden pro Stadt – unter Befolgung vorher erarbeiteter Richtlinien – zu Mischproben aus Einzelproben (ME) und aus Mischproben (MM) vereinigt. Im Gegensatz zu den Einzel- und Mischproben aus dem Rhein-Neckar-Raum, die eine gute Übereinstimmung aufwiesen, trifft dies für die Proben aus NRW nicht zu. Dennoch weisen beide Probenkollektive gewisse Gemeinsamkeiten auf. Zum Beispiel werden Extremwerte in verschiedenen Städten oft durch beide Probenkollektive bestätigt. Weder die Elemente der ME-Proben noch die der MM-Proben weisen jedoch Korrelationen zwischen den einzelnen Elementen auf, so dass vermutet werden kann, dass die untersuchten Elemente aus unterschiedlichen Emissionsquellen stammen.

Korrelationen zwischen verschiedenen Elementen sowie eine Gruppierung der Städte anhand der verschiedenen gemessenen Konzentrationen wurden mit Hilfe statistischer Methoden (Faktoren-, Cluster- und Diskriminanzanalyse) untersucht. Hierbei wurde berücksichtigt, dass eine Normalverteilung nur bei den wenigsten Elementen angenommen werden kann.

Das Flechtenmonitoring in den 66 beprobten Städten in NRW zeigt, dass in Duisburg die höchsten Konzentrationen der Elemente Ag, As, Cd, Fe, Pb, Se, Tl und Zn auftreten. Diese Maximalwerte sind vor allem auf industrielle Prozesse (Bergbau, Wärmekraftwerke, Verhüttungsprozesse, usw.) zurückzuführen. Die Spitzenwerte der übrigen analysierten Elemente (Ba, Ce, Cu, Mn, Sn, V) verteilen sich auf verschiedene Städte. Die geringsten Gehalte kommen in Bad Berleburg (As, Cu, Mn, Pb und Zn) und Steinfurt (Ba, Ce, Fe, Se und V) vor. Das Ruhrgebiet unterscheidet sich durch höhere Werte von den umliegenden Städten. Für das Ruhrgebiet gilt, dass die Elementgehalte von Westen nach Osten – von wenigen Ausnahmen abgesehen – abnehmen. Innerhalb des Transektes Südwest-Nordost weisen die Städte im Osten des Ruhrgebietes keine höheren Konzentrationen auf als die Städte, die südlich und nördlich des Ruhrgebietes liegen. Außerhalb des Ruhrgebietes fallen neben Industriestandorten (z.B. Aachen, Düsseldorf, Krefeld, Lengerich, Remscheid, Siegen) auch Städte oder

Regionen mit Bergbauaktivitäten (z.B. Mechernich, Monschau, Siegerland) durch erhöhte Werte entsprechender Elemente auf.

Die Gesamtheit aller untersuchten Kurorte sowie diejenige aller untersuchten Großstädte zeigte stark variierende Elementkonzentrationen. Auf der Basis des untersuchten Probenmaterials kann nicht davon ausgegangen werden, dass Kurorte generell niedrigere Elementgehalte aufweisen als Großstädte.

Die zum Vergleich herangezogenen Luftmessdaten, Daten aus dem UBA-Moosmonitoring sowie Konzentrationen in Flechten (*L. muralis*) aus dem gesamten Bundesgebiet stimmen jeweils für die gemeinsam untersuchten Elemente gut mit den Flechtendaten aus NRW überein (Luftmessdaten: As, Cd, Fe, Pb, Se, Sn, Tl; Moosanalysen: As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn und Flechtengehalte aus der BRD: Ba, Cu, Pb, Tl, V). Daher kann die Eignung von *L. muralis* als Biomonitor als erwiesen angesehen werden.

Die Gesamtbelastung einer Stadt konnte mit Hilfe eines in dieser Arbeit eingeführten ‚Depositionskoeffizienten‘ – einer summarischen Größe der verschiedenen untersuchten Elemente – beschrieben und klassifiziert werden. Die höchsten Depositionen wurden für Duisburg ermittelt, die geringsten für Steinfurt. Das westliche Ruhrgebiet sowie Städte südlich des Ruhrgebietes weisen ebenfalls hohe Depositionskoeffizienten auf. Südwestlich des Ruhrgebietes und in der östlichen Hälfte von NRW traten eher geringe bis mittlere Depositionskoeffizienten auf. Obwohl keine Übereinstimmung zwischen den ME- und MM-Proben nachgewiesen werden konnte, zeigt ein Vergleich der Depositionskoeffizienten für beide Probenkollektive, dass die meisten Städte denselben Klassen zugeordnet werden. Mit Hilfe eines komplexeren Bewertungsverfahrens aus der Literatur wurden die ME-Daten ebenfalls in 5 Klassen eingeteilt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denjenigen der Depositionskoeffizienten sehr gut überein.

Mit Hilfe von *L. muralis* konnte gezeigt werden, dass die Metalldeposition in den industriellen Zentren in NRW am höchsten ist. Jedoch traten auch in einigen Kurorten recht hohe Elementgehalte auf. Mit Hilfe der Pilotstudie im Rhein-Neckar-Raum ließ sich nachweisen, dass kleinräumige Verteilungsmuster die auf einer größeren räumlichen Skala beruhenden Belastungsmuster stark überlagern können.

6 Ausblick

Die hier gewählte Methode des passiven Biomonitoring erwies sich als gut geeignet, um ein so großes Gebiet wie Nordrhein-Westfalen zu untersuchen. Die erfolgreiche Probennahme in knapp 70 Städten von NRW ist auf die günstigen Eigenschaften von *Lecanora muralis* (großes Verbreitungsgebiet, toxitolerante Flechte) zurückzuführen. Auch die im Vorfeld festgelegten Probennahmestandorte erwiesen sich als sinnvoll, da die Probennahme hierdurch effizienter gestaltet werden konnte. Die Entwicklung verschiedener Elementkonzentrationen in NRW kann nun anhand der hier erarbeiteten Kriterien in einer Langzeit-Monitoring-Studie verfolgt werden.

Das aktive Biomonitoring wird bevorzugt für kleinere Gebiete, z.B. in Städten, und für das kurzzeitige Monitoring eingesetzt. Mit Hilfe dieser Methode könnte der Einfluss der Windrichtung auf die Elementgehalte in Flechten überprüft werden. Hierfür müssten an einem Standort Flechten in allen atmosphärischen Transportrichtungen einer Emissionsquelle exponiert werden.

Der morphologische Aufbau der untersuchten Krustenflechte *L.muralis* ist sehr kompakt. Das Fehlen des unteren Abschlussgewebes (Untere Rinde) bei Krustenflechten hat zur Folge, dass das Mark – eine Schicht aus locker ineinander verwobenen Pilzhyphen – direkt mit dem Substrat verwachsen ist. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es nahezu unmöglich, Krustenflechten vollständig vom Substrat abzulösen, ohne dabei die Probe mit nennenswerten Mengen des Untergrundes zu verunreinigen. Daher sollte bei weiteren Untersuchungen der unlösliche Rückstand in den Aufschlusslösungen chemisch analysiert werden. Anhand dieser Ergebnisse könnten u.U. Rückschlüsse gezogen werden, was die eigentlichen Bestandteile dieses Rückstandes sind. Neben Gesteinsmehl, das eventuell durch Ablösen der Flechte in die Probe gelangt, könnten auch noch andere Komponenten den unlöslichen Rückstand bilden. Denkbar wären z.B. deponierte Partikel, die von der Flechte eingeschlossen wurden oder Flechtenprodukte, die mittels Salpetersäure nicht aufgeschlossen werden können.

Wie Flechten Schadstoffe aufnehmen, wird in der Literatur bereits diskutiert. Dass Pilz- und Algenpartner verschiedene Akkumulationseigenschaften aufweisen, ist ebenfalls bekannt. Es wäre jedoch von großem Interesse, ob sich die Elementkonzentrationen im Zentrum der Flechte (ältester Teil einer Flechte) von denen in den Randbereichen (Zuwachszone) unterscheiden. Falls große Unterschiede in den Elementgehalten auftreten würden, wäre dies ein wichtiges Kriterium, das bei der Herstellung von Mischproben beachtet werden müsste. Neben der Lokalisierung von Elementen in Flechten wäre es darüber hinaus interessant zu wissen, welche Verbindungen eines Elementes (bevorzugt) aufgenommen werden. In der

vorliegenden Arbeit konnte z.B. nachgewiesen werden, dass leichtflüchtige Zinnverbindungen bei der Probenbearbeitung verloren gingen. Die Zinnspezies in Flechten sollten daher mit weiteren Analysen und einer ausreichenden Probenanzahl, zur statistischen Absicherung der Untersuchungen, bestimmt werden. Weiterhin könnten diese Analysen mit unterschiedlichen Homogenisierungsmethoden (Mahlversuch der vorliegenden Arbeit) kombiniert werden, um festzustellen, wie die Proben bearbeitet werden müssen, um keine Verluste bei den Zinnspezies zu verzeichnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Elementgehalte der Flechten aus NRW hauptsächlich mit Daten des Moosmonitorings, von Luftanalysen sowie des deutschlandweiten Flechtenmonitorings verglichen. Die Übereinstimmung der unterschiedlichen Daten ist zufriedenstellend. Dennoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass Moose als Biomonitore weniger geeignet erscheinen, da sie i.d.R. in größeren Mengen nur außerhalb von Städten wachsen und vornehmlich an geschützten Standorten (z.B. Leelage, im Wald) vorkommen, so dass die Schadstoffkonzentration der Luft aufgrund der topographischen Gegebenheiten oder durch andere Pflanzen bereits reduziert wurde. Außerdem wachsen Moose am Boden, so dass Spritzwasser und Oberboden die Elementkonzentrationen in Moosen verändern. Bei der hier durchgeführten Probennahme wurde darauf geachtet, dass *L. muralis* von Standorten entnommen wurde, die weder durch Kronentraufe noch Blattabfluss oder Spritzwasser beeinflusst werden. Weiterhin wurden bevorzugt Flechten von Vertikalflächen entnommen, da diese im Vergleich zu horizontal wachsenden Flechten weniger durch Vögel beeinträchtigt werden, kein Stauwasser aufweisen und keiner verstärkten atmosphärischen Partikeldeposition ausgesetzt sind.

In zukünftigen Studien wäre ein Vergleich von Luftmessdaten mit Elementgehalten in Flechten, die in unmittelbarer Nähe der Luftmessstationen wachsen, wünschenswert. Dadurch könnte eine Kalibrierung der Elementgehalte in *L. muralis* auf mittlere Schadstoffgehalte der Luft erfolgen.

Eine vergleichende Analyse der Luftqualität verschiedener Städte setzt eine genaue Kenntnis der Varianz und Verteilungsmuster der Elementgehalte in Proben einer Stadt voraus. Die hierfür erforderliche umfangreiche Probennahme sowie die Analyse innerstädtischer kleinräumiger Gradienten der Elementgehalte in *L. muralis* (beispielsweise durch Straßen oder Industriebetriebe) sind daher wichtige Voraussetzungen für spezifischere Untersuchungen. Schließlich wäre es notwendig zu untersuchen, über welche Zeiträume hinweg Flechten Schadstoffe akkumulieren, beziehungsweise, ob einmal aufgenommene Schadstoffe von der Flechte auch wieder ausgeschieden werden können. Diese Fragen sind von entscheidender Bedeutung für die Ermittlung eines Zeithorizontes der Aussagen von Biomonitoring-Studien an Flechten.

7 Literatur

AMER, H. A.; OSTAPCZUK, P. & EMONS, H. (1999): Quality assurance in measuring the elemental composition of the alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Environmental Monitoring* 1: 97-102

BAADE, A. (1999): Entwicklungen zur Spurenanalytik in Mikrovolumina und deren Anwendung bei der Charakterisierung von Niederschlagsereignissen und einzelnen Regentropfen. *Berichte des Forschungszentrum Jülich*. Bd. 3709

BAHRENBERG, G.; GIESE, E. & NIPPER, J. (1990): *Statistische Methoden in der Geographie*.- 3. Aufl. Band 1. Teubner, Stuttgart, 233S.

BARGAGLI, R. (1995): The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. *The Science of the Total Environment* 176: 121-128

BARGAGLI, R.; BROWN, D. H. & NELLI, L. (1995): Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution* 89, 2: 169-175

BARGAGLI, R.; SANCHEZ-HERNANDEZ, J.C. & MONACI, F. (1999): Baseline concentrations of elements in the antarctic macrolichen *Umbilicaria decussata*. *Chemosphere* 38, 3: 475-487

BARTHOLMEß, H. & WÜRZNER, E. (1993): Epiphytische Flechten als Bioindikatoren in der kommunalen Luftreinhaltestrategie. *Staub - Reinhaltung der Luft* 53: 31-35

BATES, J.W.; BELL, N.J.B. & FARMER, A.M. (1991): Epiphytic recolonization of oaks along a gradient of air pollution in south-east England, 1970-1990. *Environmental Pollution* 68: 81-99

BENEDICT, J. B. (1990): Experiments on lichen growth. I. Seasonal patterns and environmental controls. *Arctic and Alpine Research* 22, 3: 244-254

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S. & BIZZARRI, G. (1996): Trace element determination in lichens by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 17, 3: 133-141

- BUCHLEITER, Y. (1992): Schwermetalle in Böden und Pflanzen im Umkreis der Zementwerke in Baden-Württemberg
- CALLIARI, I.; CANIGLIA, G; NARDI, S.; TOLLARDO, A. M. & CALLEGARO, R. (1995): EDXRS study of lichens as biomonitor and effect of washing procedure on element concentrations. X-Ray Spectrometry 24, 3: 143-146
- CANIGLIA, G; CALLIARI, I.; CELIN, L. & TOLLARDO, A. M. (1994): Metal determination by EDXRF in lichens. Biological Trace Element Research 43, 5: 213-221
- DAVID, J. C. & COPPINS, B. J. (1997): Cadmium damage and an attempt to histochemically demonstrate intracellular potassium in *Peltigera*. Lichenologist 29: 295-299
- ECKL, P.; TÜRK, R. & HOFMANN, W. (1984): Natural and man-made radionuclide concentrations in lichens at several locations in Austria. Nordic Journal of Botany 4, 4: 521-524
- EMONS, H. (1997): Umweltprobenbank und Analytische Chemie. Nachr. Chem. Tech. Lab. 45, 9: 896-901
- EMONS, H. (1998): Umweltanalytik und Umweltbeobachtung. Sitzungsbericht Leibniz-Sozietät 24: 61-80
- EMONS, H.; OSTAPCZUK, P.; ROSSBACH, M. & SCHLADOT, J. D. (1998): Reference materials for long-term environmental programs. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 360, 3-4: 398-401
- ERHARDT, W.; HÖPKER, K. A. & FISCHER, I. (1996): Bewertungsverfahren. Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen.- Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 8: 237-240.
- EVANS, C. A. & HUTCHINSON, T. C. (1996): Mercury accumulation in transplanted moss and lichens at high elevation sites in Quebec. Water, Air and Soil Pollution 90, 3-4: 475-488

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (Hrsg; 1998): Environmental Biomonitoring Final Report. Young European Environmental Research

FREITAS, M. C.; REIS, M. A.; ALVES, L. C. & WOLTERBEEK, H. Th. (1999): Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*. *Environmental Pollution* 106: 229-235

FREITAS, M. C.; REIS, M. A.; MARQUES, A. P. & WOLTERBEEK, H. Th. (2000): Dispersion of chemical elements in an industrial environment studied by biomonitoring using *Parmelia sulcata*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 244, 1: 109-113

FRENZEL, R. W.; WITMER, G. W. & STARKEY, E. E. (1990): Heavy metal concentrations in a lichen of Mt. Rainier and Olympic National Parks, Washington, D.C.. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 44: 158-164

GARTY, J.; GALUN, M.; FUCHS, C. & ZISAPEL, N. (1977): Heavy metals in the lichen *Caloplaca aurantia* from urban, suburban and rural regions in Israel (a comparative study). *Water, Air and Soil Pollution* 8: 171-188

GARTY, J. & AMMANN, K. (1987): The amounts of Ni, Cr, Zn, Pb, Cu, Fe and Mn in some lichens growing in Switzerland. *Environmental and Experimental Botany* 27, 2: 127-138

GARTY, J.; HAREL, Y. & STEINBERGER, Y. (1995): The role of lichens in the cycling of metals in the Negev desert. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 29, 2: 247-253

GARTY, J.; KLOOG, N.; COHEN, Y.; WOLFSON, R. & KARNIELI, A. (1997a): The effect of air pollution on the integrity of chlorophyll, spectral reflectance response, and on concentrations of nickel, vanadium, and sulfur in the lichen *Ramalina duriaei* (de not.) Bagl.. *Environmental Research* 74: 174-187

- GARTY, J.; KLOOG, N.; WOLFSON, R.; COHEN, Y.; KARNIELE, A. & AVNI, A. (1997b): The influence of air pollution on the concentration of mineral elements, on the spectral reflectance response and on the production of stress-ethylene in the lichen *Ramalina duriaei*. *New Phytologist* 137: 587-597
- GARTY, J.; COHEN, Y. & KLOOG, N. (1998): Plant and Environment Interactions; Airborne Elements, Cell Membranes, and Chlorophyll in transplanted Lichens. *Journal of Environmental Quality* 27: 973-979
- GILBERT, O. L. (1992): Lichen reinvasion with declining air pollution. In: BATES, J. W. & FARMER, A. M.: *Bryophytes and Lichen in a Changing Environment*. University Press New York, Oxford, S. 159-177
- GLENN, M. G.; GOMEZ-BOLEA, A. & LOBELLO, R. (1995): Metal content and community structure of cryptogam bioindicators in relation to vehicular traffic in Montseny biosphere reserve (Catalonia, Spain). *Lichenologist* 27, 4: 291-304
- GOMBERT, S. & ASTA, J. (1998): The effect of refuse incinerator fumes on the lead and cadmium content of experimentally exposed corticolous lichens. *Water, Air and Soil Pollution* 104: 29-40
- GOOST, U. (2001): Partikel, Aerosole und Ruß auf *Lecanora muralis*. Nutzung von Flechten als Biomonitor für Luftqualität. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Universität Bonn, 63S.
- GOYAL, R. & SEAWARD, M. R. D. (1981): Metal uptake in terricolous lichens. I. Metal localization within the thallus. *New Phytologist* 89: 631-645
- GRINDON, L. H. (1859): *The Manchester Flora*. London. W. White
- GRÖMPING, A. H. J.; OSTAPCZUK, P. & EMONS, H. (1997): Wet deposition in Germany: Long-term trends and the contribution of heavy metals. *Chemosphere* 34, 9-10: 2227-2236

HAAS, H.-D. & SCHARRER, J. (1998): Das Ruhrgebiet. In: KULKE, E. Wirtschaftsgeographie Deutschlands. Justus Perthes Verlag Gotha GmbH, Gotha, S. 66-86

HALE, M. E. (1983): The biology of lichens. In: WILLIS, A. J. & SLEIGH, M. A.: Contemporary Biology. 3. Aufl. Edward Arnold Pty Ltd, London, Victoria, Maryland, S. 74-110

HAWKSWORTH, D. L. & ROSE, F. (1970): Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens. Nature 227: 145-148

HEINRICHS, H. & BRUMSACK, H.-J. (1997): Anreicherung von umweltrelevanten Metallen in atmosphärisch transportierten Schwebstäuben aus Ballungszentren. In: MATSCHULLAT, J.; TOBSCHALL, H. J. & Voigt, H.-J.: Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Podo- und Hydrosphäre. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York S. 25-36

HEINRICHS, H. & HERRMANN, A. G. (1990): Praktikum der Analytischen Geochemie. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 669S.

HENNINGSEN, D. & KATZUNG, G. (1992): Einführung in die Geologie Deutschlands. dtv wissenschaft. 4. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 228 S.

HERPIN, U.; BERLEKAMP, J.; MARKERT, B.; WOLTERBEEK, B.; GRODZINSKA, K.; SIEWERS, U.; LIETH, H. & WECKERT, V. (1996): The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. The Science of the Total Environment 187: 185-198

HERPIN, U.; MARKERT, B.; WECKERT, V.; BERLEKAMP, J.; FRIESE, K.; SIEWERS, U. & LIETH, H. (1997): Retrospective analysis of heavy metal concentrations at selected locations in the Federal Republic of Germany using moss material from a herbarium. The Science of the Total Environment 205: 1-12

JACOB, F.; JÄGER, E. J. & OHMANN, E. (1994): Botanik. 4. Aufl. UTB für Wissenschaft. G.Fischer. Jena, 287S.

- JAYASEKERA, R. & ROSSBACH, M. (1996): Background levels of heavy metals in plants of different taxonomic groups from a montane rain forest in Sri Lanka. *Environmental Geochemistry and Health* 18: 55-62
- JERAN, Z.; JACIMOVIC, R.; BATIC, F.; SMODIS, B. & WOLTERBECK, H. Th. (1996): Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry* 354, 5-6: 681-687
- JUICHANG, R.; FREEDMAN, B.; COLES, C.; ZWICKER, B.; HOLZBECKER, J. & CHATT, A. (1995): Vanadium contamination of lichens and tree foliage in the vicinity of three oil-fired power plants in eastern Canada. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45, 6: 461-464
- KIRSCHBAUM, U.; MARX, A. & SCHIEK, J. E. (1996): Beurteilung der lufthygienischen Situation Gießens und Wetzlars mittels epiphytischer Flechten (1995). *Angewandte Botanik* 70: 78-96
- KIRSCHBAUM, U. & WIRTH, V. (1997): Flechten erkennen - Luftgüte bestimmen. 2. Aufl. Eugen Ulmer Stuttgart, 128S.
- KIRSCHBAUM, U. & HANEWALD, K (1998): Immisionsbezogene Flechtenkartierungen in hessischen Dauerbeobachtungsflächen. *Journal of Applied Botany* 72: 212-227
- KREIMES, K. (1996): Verfahren zur Bewertung und Darstellung von Bioindikationsdaten. *Zeitschrift für umweltchemische Ökotoxikologie* 4: 236-240
- KUIK, P. & WOLTERBEEK, H. T. (1995): Factor analysis of atmospheric trace-element deposition data in the Netherlands obtained by moss monitoring. *Water, Air & Soil Pollution* 84, 3-4: 323-346
- LAAKSOVIRTA, K. & OLKKONEN, H. (1977): Epiphytic lichen vegetation and element contents of *Hypogymnia physodes* and pine needles examined as indicators of air pollution at Kokkola, W Finland. *Annales Botanici Fennici* 14: 112-130

LAAKSOVIRTA, K. & OLKKONEN, H. (1979): Effect of air pollution on epiphytic lichens vegetation and element contents of a lichen and pine needles at Valkeakoski, S Finland. *Annales Botanici Fennici* 16: 285-296

LAMBRECHT, S. (1998): Phytosanierung eines mit Thallium, Cadmium und Zink kontaminierten Bodens durch *Brassica juncea* und *Brassica napus*. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachbereich Geographie/Geowissenschaften Universität Trier, 87S.

LANDESAMT FÜR DATENVERARBEITUNG UND STATISTIK NORDRHEIN-WESTFALEN (1991): Bergbau und verarbeitendes Gewerbe in Nordrhein-Westfalen 1990 Düsseldorf, 165S.

LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg;1998): Luftqualität in Nordrhein-Westfalen. Bericht über die Ergebnisse der Immissionsmessungen 1997. Eigenverlag, Essen, 79S

LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg; 1999): Emissionskataster Luft Nordrhein-Westfalen 1996/97. Eigenverlag Essen, 43S.

LANGE, O. L. & ZIEGLER, H. (1963): Der Schwermetallgehalt von Flechten aus dem *Acarosporium sinopicae* auf Erzschlackenhalde des Harzes. *Mitteilungen der floristisch-soziologischen Arbeitsgemeinschaft* 10: 156-183

LANGE, O. L. & GREEN, T. G. A. (1996): High thallus water content severely limits photosynthetic carbon gain of central European lichens under natural conditions. *Oecologia* 108, 1: 13-20

LAWREY, J. D. & RUDOLPH, E. D. (1975): Lichen accumulation of some heavy metals from acidic surface substrates of coal mine ecosystems in southeastern Ohio. *The Ohio Journal of Science* 75, 3: 113-117

LEHN, H. (1986): Aufnahme und Verteilung von Thallium, Cadmium, Blei und Zink in ausgewählten Nutzpflanzen. Dissertation Universität Heidelberg, 169S.

- LOPPI, S.; CHITI, F.; CORSINI, A. & BERNARDI, L. (1994): Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoia area (central northern Italy). *Environmental Monitoring and Assessment* 29, 1: 17-27
- LOPPI, S.; PUTORTI, E.; SIGNORINI, C.; FOMMEI, S.; PIRINTSOS, S. & DE DOMINICIS, V. (1998): A retrospective study using epiphytic lichens as biomonitors of air quality: 1980 and 1996 (Tuscany, central Italy). *Acta Oecologica* 19, 4: 405-408
- MAIER-REITER, W.; SOMMER, B.; FINKBEINER, M. & PEITZ, P. (1995): Ermittlung der Schwermetallbelastung von Böden und Pflanzen, unter besonderer Berücksichtigung des Schwermetalls Thallium, zur Ableitung von Anbauempfehlungen für das südliche Stadtgebiet von Heidelberg. In: Unternehmensgruppe TÜV Energie und Umwelt GmbH Stuttgart, 87S.
- MARKERT, B. (1994): Biomonitoring - quo vadis. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 6, 3: 145-149
- MARKERT, B.; HERPIN, U.; SIEWERS, U.; BERLEKAMP, J. & LIETH, H. (1996a): The German heavy metal survey by means of mosses. *The Science of the Total Environment* 182: 159-168
- MARKERT, B.; HERPIN, U.; BERLEKAMP, J.; OEHLMANN, J.; GRODZINSKA, K.; MANKOVSKA, B.; SUCHARA, I.; SIEWERS, U.; WECKERT, V. & LIETH, H. (1996b): A comparison of heavy metal deposition in selected eastern European countries using moss monitoring method, with special emphasis on the "Black Triangle". *The Science of the total Environment* 193, 2: 85-100
- MATSCHULLAT, J.; SCHARNWEBER, T.; GARBE-SCHÖNBERG, D.; WALTHER, A. & WIRTH, V. (1997): Epilithic lichen - Atmospheric Deposition Monitors of Trace Elements and Organohalogenes. In: *Emerging Air Issues for the 21st century: The Need for Multidisciplinary Management*. International Specialty Conference, September 22 – 24, 1997. Calgary, Canada.
- MATSCHULLAT, J.; SCHWARNWEBER, T.; GARBE-SCHÖNBERG, D.; WALTHER, A. & WIRTH, V. (1999): Epilithic lichen – atmospheric deposition monitors of trace elements and organohalogenes. *Journal of Air and Waste Management* 49: 1201-1211

MATTHIES, M.; LIETH, H.; MARKERT, B.; WECKERT, V.; WOLTERBEEK, B.; VERBURG, T.; ZIMMER, H.-J. & SIEWERS, U. (1998): Geographic classification of heavy metal concentrations in mosses and stream sediments. *Water, Air & Soil Pollution* 101, 1-4: 177-195

MONACI, F.; BARGAGLI, R. & GASPARO, D. (1997): Air pollution monitoring by lichens in a small medieval town of central Italy. *Acta Botanica Neerlandica* 46, 4: 403-412

NASH III, T. H. (1975): Influence of effluents from a zinc factory on lichens. *Ecological Monographs* 45, 2: 183-198

NASH III, T. H. (1988): Correlating fumigation studies and field effects. In: NASH III, T. H. & WIRTH, V.: *Lichens, Bryophytes and Air Quality; Bibliotheca Lichenologia*. Bd. 30. J. Cramer, Berlin, Stuttgart, S. 201-215

NASH III, T. H. (1989): Metal tolerance in lichens. In: SHAW, A. J.: *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. CRC Press, Boca Raton, Florida, S. 119-131

NASH III, T. H. & SOMMERFELD, M. R. (1981): Elemental concentrations in lichens in the area of the Four Corners power plant, New Mexico. *Environmental and Experimental Botany* 21, 2: 153-162

NEEF, E. (1981): Mitteleuropa. In: NEEF, E. (Hrsg.): *Das Gesicht der Erde*. 5. Aufl. Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M. S. 35-80

NIEBOER, E.; AHMED, H. M.; PUCKETT, K. J. & RICHARDSON, D. H. S. (1972): Heavy metal content of lichens in relation to distance from a nickel smelter in Sudbury, Ontario. *Lichenologist* 5: 292-304

NIEBOER, E.; LAVOIE, P.; SASSEVILLE, R. L. P.; PUCKETT, K. J. & RICHARDSON, D. H.S. (1976a): Cation-exchange equilibrium and mass balance in the lichen *Umbilicaria muhlenbergii*. *Canadian Journal of Botany* 54, 8: 720-723

- NIEBOER, E.; PUCKETT, K. J. & GRACE, B. (1976b): The uptake of nickel by *Umbilicaria muhlenbergii*: a physiological process. *Canadian Journal of Botany* 54, 8: 724-733
- NIEBOER, E.; PUCKETT, K. J.; RICHARDSON, D. H. S.; TOMASSINI, F. D. & GRACE, B. (1977): Ecological and physicochemical aspects of the accumulation of heavy metals and sulphur in lichens. *International Conference on Heavy Metals in the Environment, Symposium Proceedings*. Bd. 2. October 27-31, 1975. Toronto, Ontario, Canada, S. 331-351
- NIEMEYER, R. (1995): Flechten als Instrumentarium zur Begutachtung der Luftgüte im aktiven Biomonitoring. *Berichte der Naturhistorischen Gesellschaft Hannover* 137: 45-70
- NÖLTE, J. (1991): Kontinuierliche Hydridherzeugung mit ICP-AES-Detektion. In: WELZ, B.: 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik. VCH, Weinheim, New York, S. 289-304
- NYLANDER, W. (1866): Les lichens du Jardin du Luxembourg. *Bulletin de la Societé de Botanique de France* 13: 364-372
- PAUMEN, A. (1998): Stuttgarter Luft ist besser geworden. *Stuttgarter Zeitung* 236 13.10.1998, S. 20
- PUCKETT, K. (1988): Bryophytes and Lichens as Monitors of Metal Deposition. In: NASH III, T. H. & WIRTH, V.: *Bibliotheca Lichenologica: Lichens, Bryophytes and Air Quality*. J. Cramer, Berlin, Stuttgart S. 231-267
- QUEVAUVILLER, P.; HERZIG, R. & MUNTAU, H. (1996): Certified reference material of lichen (CRM 482) for the quality control of trace element biomonitoring. *The Science of the Total Environment* 187: 143-152
- RABE, R. & WIEGEL, H. (1985): Wiederbesiedlung des Ruhrgebietes durch Flechten zeigt Verbesserung der Luft an. *Staub - Reinhaltung der Luft* 45: 124-126
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F. & CURTIS, H. (1998): *Biologie der Pflanzen*.-2. Aufl. de Gruyter. Berlin, 256S.

RAHLENBECK, S. I. (1991): Use of plants in monitoring air quality. Air Hygiene Report 5. WHO collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control at the Institute for Water, Soil and Air Hygiene of the Federal Health Office. Federal Health Office, Berlin.46S.

REIMANN, C. & DE CARITAT, P. (1998): Chemical elements in the environment: Factsheets for the geochemist and environmental chemist. Springer Verlag, Berlin

REIMANN, C.; HALLERAKER, J. H.; KASHULINA, G. & BOGATYREV, I. (2000): Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia. Eingereicht bei The Science of the Total Environment

REIS, M. A.; ALVES, L. C.; WOLTERBEEK, H. Th.; VERBURG, T.; FREITAS, M. C. & GOUVEIA, A. (1996): Main atmospheric heavy metal sources in Portugal by biomonitor analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110: 493-497

RICHARDSON, D. H. S. (1992): Pollution monitoring with lichens. In: CORBET, S. A. & DISNEY, R. H. L.: Naturalists' Handbook. Bd. 19. The Richmond Publishing Co. Ltd., Slough, Great Britain, 76 S.

RICHARDSON, D. H. S. (1995): Metal uptake in lichens. Symbiosis 18: 119-127

RICHARDSON, D. H. S. & NIEBOER, E. (1981): Lichens and pollution monitoring. Endeavour 5, 3: 127-133

RICHARDSON, D. H. S.; KIANG, S.; AHMADJIAN, V. & NIEBOR, E. (1985): Lead and uranium uptake by lichens. In: BROWN, D. H.: Lichen physiology and cell biology. Plenum Publishing Corporation, New York, London, S. 227-246

RIGA-KARANDINOS, A. N. & KARANDINOS, M. G. (1998): Assessment of air pollution from a lignite power plant in the Plain of Megalopolis (Greece) using as biomonitors three species of lichens; impacts on some biochemical parameters of lichens. The Science of the Total Environment 215: 167-183

- RIGET, F.; ASMUND, G. & AASTRUP, P. (2000): The use of lichen (*Cetraria nivalis*) and moss (*Rhacomitrium lanuginosum*) as monitors for atmospheric deposition in Greenland. *The Science of the Total Environment* 245: 137-148
- ROSSBACH, M.; EMONS, H.; HOPPSTOCK, K.; OSTAPCZUK, P. & SCHLADOT, J. D. (1997): Intermethod comparison for quality control at the Environmental Specimen Bank (ESB) of the Federal Republic of Germany. *Acta Chim. Slov.* 44, 2: 213-223
- ROSSBACH, M.; JAYASEKERA, R.; KNIEWALD, G. & THANG NGUYEN, H. (1999): Large scale air monitoring: Lichen vs. air particulate matter analysis. *The Science of the Total Environment* 232, 1-2: 59-66
- RUPPERT, H. (1987): Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns. In: BAYERISCHES GEOLOGISCHES LANDESAMT: GLA-Fachberichte. Bd. 2. München, 96S.
- SARRET, G.; MANCEAU, A.; CUNY, D.; VAN HALUWYN, C.; HAZEMAN, J.-L.; SOLDI, Y.; EYBERT-BERARD, L. & MENTHONNEX, J.-J. (1998): Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science and Technology* 32: 3325-3330
- SCHARNWEBER, T. (1997): Krustenflechten als Biomonitore für Umweltbelastungen durch Organohalogenverbindungen und Spurenelemente. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Fakultät für Chemie Universität Heidelberg, 113 S.
- SCHARNWEBER, T.; PEITER, G. & MATSCHULLAT, J. (1998): Krustenflechten als Indikatoren für Umweltbelastungen durch Organohalogenverbindungen und Spurenelemente. In Kluge, A. & Beuge, P. (Hrsg): „Tagung junger Geochemiker“. Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg.
- SCHÖLLER, H (Hrsg; 1997): Flechten - Geschichte, Biologie, Systematik, Ökologie, Naturschutz und kulturelle Bedeutung. Kleine Senckenberg-Reihe, Nr.27. Kramer Verlag, Frankfurt a.M.

SCHRAMMEL, P.; BEGEROW, J. & EMONS, H. (1999): The use of ICP-MS for human biomonitoring. In: Angerer, J. & Schaller, K.-H. (Hrsg.) „Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials“. DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft. Wiley -VCH, Weinheim, S. 1-45

SCHUBERT, R. & WAGNER, G. (1991): Botanisches Wörterbuch. 10. Auflage, UTB für Wissenschaft, Eugen Ulmer Verlag Stuttgart, 582S.

SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie Stuttgart. Thieme, New York, S. 20-47

SCHWEIZER, V. (1982): Kraichgau und südlicher Odenwald. In: GEWINNER: Sammlung geologischer Führer. Bd. 72. Gebrüder Bornetraeger, Berlin, Stuttgart

SEAWARD, M. R. D. (1980): The use and abuse of heavy metal bioassays of lichens for environmental monitoring. In: SPALENY, J.: III. Internat Conf Bioindicat Deteriorisations Regions, Sept 1977. Liblice, Czechoslovakia, Prag: Academia, S. 375-384

SEAWARD, M. R. D. (1994): Measuring up to Disaster: The Necessity for valid baseline Data. Disaster Prevention and Management 3:17-26

SEAWARD, M. R. D.; BYLINSKA, E.A. & GOYAL, R. (1981): Heavy metal content in *Umbilicaria species* from the Sudety region of SW Poland. Oikos 36: 107-113

SIEWERS, U. & HERPIN, U. (1998): Schwermetalleinträge in Deutschland. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologische Dienste der BRD (Hrsg.). Geologisches Jahrbuch (Sonderheft, Reihe D). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, Hannover

SKYE, E. (1958): Luftforeningars inverkan pa pusk - och bladlavfloran kring skifferoljeverket i Narakes Kvarntorp. In: Svensk Botanische Tidtschrift 52: 133-190

SLOOF, J. E. (1993): Environmental lichenology: biomonitoring trace-element air pollution. Promotionschrift, Technische Universität Delft, Niederlande, 191 S.

- SLOOF, J. E. (1995): Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants. *Atmospheric Environment* 29: 11-20
- SLOOF, J. E. & WOLTERBECK, H. TH. (1991a): National trace-element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist* 23: 139-165
- SLOOF, J. E. & WOLTERBEEK, H. TH. (1991b): Patterns in trace elements in lichens. *Water, Air & Soil Pollution* 57-58: 785-795
- STEINNES, E. (1993): Some aspects of biomonitoring of air pollutants using mosses as illustrated by the 1976 Norwegian survey. In: MARKERT, B.: *Plants as biomonitors/ Indicators for heavy metals in terrestrial environment*. VCH Publisher, Weinheim, S. 381-394
- STEINNES, E. & KROG, H. (1977): Mercury, arsenic and selenium fall-out from an industrial complex studied by means of lichen transplants. *Oikos* 28, 2-3: 160-164
- STRUCK, B. D.; FRONING, M.; PELZER, R.; SISTEMICH, I. & OSTAPCZUK, P. (1996): Atmospheric dispersion and physicochemical behaviour of Cd and Pb in rainwater after emission by lead works. *The Science of the Total Environment* 182: 85-91
- STRUCK, B. D.; PELZER, R.; FRONING, M.; EICKER, V. & Ostapczuk, P. (1997): Determination of regional influences on the deposition of Pb, Cd and H⁺ ion in a network of rain samplers. *The Science of the Total Environment* 196: 69-72
- THROM, G. (1993): *Grundlagen der Botanik*. Quelle & Meyer, Heidelberg. UTB für Wissenschaft: Uni-Taschenbücher, 174 S.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the Elements in some major units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin* 72: 175-192
- TÜRK, R.; WIRTH, V. & LANGE, O. L. (1974): CO₂-Gaswechsel-Untersuchungen zur SO₂-Resistenz von Flechten. *Oecologia* 15: 33-64

- TÜRK, R. & WIRTH, V. (1975): The pH dependence of SO₂ damage to lichens. *Oecologia* 19: 285-291
- VALLADARES, F.; WIERZCHOS, J. & ASCASO, C. (1993): Porosimetric study of the lichen family *Umbilicariaeae*: anatomical interpretation and implications for water storage capacity of the thallus. *American Journal of Botany* 80, 3: 263-272
- VILLENEUVE, J.-P.; FOGELQVIST, E. & CATTINI, C. (1988): Lichens as bioindicators for atmospheric pollution by chlorinated hydrocarbons. *Chemosphere* 17, 2: 399-403
- WALTHER, H. W. & DILL, H. G. (1995): Bodenschätze und Wirtschaft. In: WALTER, R.: *Geologie von Mitteleuropa*. 6. Aufl. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S. 410-466
- WERNER, A. & NIEMEYER, R. (1994): Aktives Biomonitoring mit der Flechte *Hypogymnia physodes*. *Staub-Reinhaltung der Luft* 54: 313-320
- WIRTH, V. (1995): *Die Flechten Baden-Württembergs*. 2 Bände. 2. Aufl. Eugen Ulmer, Stuttgart
- Wirth, V. & Türk, R. (1974): Über die SO₂-Resistenz von Flechten und die mit ihr interferierenden Faktoren. *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie*: 173-179
- WIRTH, V. & TÜRK, R. (1975): Zur SO₂-Resistenz von Flechten verschiedener Wuchsformen. *Flora* 164: 133-143

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. J. Matschullat** für die Überlassung des Themas und die Betreuung dieser Arbeit. Die offene Tür zu seinem Zimmer (in Heidelberg) und der heiße Draht nach Freiberg hat viele fruchtbare Diskussionen ermöglicht.

Ebenso möchte ich mich bei **Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Emons** für die fortwährende Unterstützung bei dieser Arbeit und die Gewährleistung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen bedanken.

Weiterhin danke ich **Herrn Prof. Dr. V. Wirth** für die mühevollen Bestimmung der Flechten und die Übernahme des Drittgutachtens.

Herrn Dr. M. Rossbach bin ich für zahlreiche Diskussionen, Anregungen und Tipps dankbar sowie für seine tatkräftige Unterstützung bei der Probennahme.

C. Mohl, H. Schüssler, M. Burrow und B. Süßenbach danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei allen analytischen Angelegenheiten. Ausserdem möchte ich ihnen sowie **allen anderen Mitarbeitern der UPB** für die vielen Diskussionen danken.

Mein herzlicher Dank gilt **Inge und Fritz Backhaus sowie Elke Engering**, die sehr dazu beitragen haben, dass ich mich in Jülich heimisch gefühlt habe.

Dem **Forschungszentrum Jülich** danke ich für die Ermöglichung und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Silvia und Stefan Rheinberger möchte ich für hilfreiche Tipps im Labor, interessante Gespräche sowie die Lösung sämtlicher Computer- und Druckerprobleme danken.

Bei **Herrn Perizonius** (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) bedanke ich mich für die Überlassung der Luftmessdaten.

Bei **Uwe Roggatz** möchte ich mich für seine große Hilfsbereitschaft und Geduld in Sachen Statistik bedanken.

Meinen treuen Begleitern während der Probennahme (**roter R4 und grünes Zelt**) möchte ich an dieser Stelle ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Weiterhin möchte ich **all meinen Freunden und meiner Familie** im weiteren Sinne für jegliche Unterstützung an dieser Arbeit und im sonstigen Leben bedanken.

Last but not least danke ich ganz herzlich **meinem lieben Mann Achim und meiner Tochter Hanna**, für alles was so zum Leben gehört.

Anhang

A Glossar

B Abbildungen

C Tabellen

Glossar

(Diese Erläuterungen aus RAVEN et al. (1988), SCHUBERT & WAGNER (1991), THROM (1993) und WIRTH (1995) zusammengestellt.)

Algenschicht. Bei den meisten Flechten liegen die Algen in einer \pm durchgehenden Schicht nahe der Oberfläche.

Bonitierung/ Begutachtung. In der Pflanzenzüchtung und im Versuchswesen laufende Beobachtung und Beurteilung von Einzelpflanzen oder Pflanzenbeständen in morphologischer, physiologischer und resistenzmäßiger Hinsicht. Im allgemeinen wird dabei eine von 9 bis 0 abgestufte Klassifizierung benutzt.

Cyphelle. Scharf abgegrenzte grubige Höhlung der Flechten auf der Thallusunterseite, mit sehr aufgelockerter Berindung. Sie dient dem Gasaustausch.

Cytoplasma. Grundsubstanz der Zelle, die elektronenmikroskopisch nicht weiter auflösbar ist und die Organellen umgibt.

Diasporen. Verbreitungseinheiten von Pflanzen

Epidermis. Äußeres Abschlußgewebe, das von einer Kutikula überzogen ist.

Epilithisch. Flechtenlager, das sich auf Gestein entwickelt hat.

Epiphytisch. Bezeichnet Organismen, die auf anderen Pflanzen, z.B. Bäumen wachsen.

Flechtensäuren. Viele Flechten enthalten bestimmte sekundäre Stoffwechselprodukte, sogenannte Inhaltsstoffe. Ein Großteil dieser Stoffe sind Säuren. Diese kommen hauptsächlich bei Flechten vor.

Hyphen. fädige Organe, aus denen die Pilze bzw. größtenteils die Flechten aufgebaut sind, bilden im Flechtenlager bzw. in den Pilzfruchtkörpern dichte Geflechte aus

Kutikula. Kutinhäutchen, verläuft als äußerste Membranlamelle über die Außenwände der Epidermiszellen. Die Kutikula schützt vor schädlichen Wasserverlusten des Gewebekörpers und erhöht zugleich die mechanische Festigkeit der Oberhautzellen. Der Kutikula ist häufig noch Wachs aufgelagert.

Lager. vgl. Thallus

Lobe. Lappen

Mark. vgl. Medulla

Medulla/ Mark. Schicht aus locker angeordneten Hyphen im Zentrum des Thallus

Membran. Plasmatische Grenzschicht, z.B. Plasmalemma. Früher auch für Zellwand benutzt, was heute unbedingt vermieden werden soll.

Mycobiont. Pilzpartner einer Flechte

Organellen. Lebende, vom übrigen Cytoplasma abgegrenzte Teile einer Zelle, die besonderen physiologischen Leistungen dienen.

Photobiont. Der zur Photosynthese fähige Partner in der Symbiose i.d.R. Grün- oder Blaualge.

Photosynthese. Physiologischer Prozeß, bei dem aus anorganischen Stoffen unter katalytischer Mitwirkung des Chlorophylls und unter Ausnutzung der Sonnenenergie organische Stoffe (Kohlenhydrate) aufgebaut werden, oft auch als Assimilation im engeren Sinne bezeichnet.

Phycobiont. Algenpartner einer Flechte

Pigment. Körniger Farbstoff

Plasmalemma. Äußere Plasmahaut, dünne Rand- oder Grenzschicht, die das Zellplasma gegen die Zellwand abgrenzt.

Protoplasma. Gesamtheit der lebenden Bestandteile der Zelle, bestehend aus Cytoplasma und den Organellen.

Protoplast. vgl. Protoplasma

Pseudocyphellen. Punkt-, fleck- bis strichförmige Durchbrechungen oder Auflockerungen der Rindenschicht bei Flechten. Sie lassen häufig das freiliegende, helle Mark erkennen und dienen vermutlich der Förderung des Gasaustausches.

Rhizine. Aus Hyphen gebildete Faser oder Faserbüschel, einfach oder verzweigt, meist der Befestigung des Flechtenlagers dienend.

Rinde. Das Flechtenlager nach außen begrenzende Schicht aus dicht verbackenen Pilzhypen

Sukzession. Die fortlaufende Ablösung einer Organismengesellschaft durch eine andere, von der ersten Besiedlung eines Gebietes an bis hin zum Klimaxstadium, das für dieses spezielle geographische Gebiet typisch ist.

Thallus. Pflanzenkörper, der sich nicht aus den Grundorganen Sproßachse, Blatt und Wurzel aufbaut und durch geringe Zelldifferenzierung auszeichnet. Vorkommen bei Blaualgen, Algen, Pilzen, Flechten und Moospflanzen. So bezeichnet der Thallus z.B. von Flechten die Gesamtheit der vegetativen Struktur, in der Algen und Pilze in engem Kontakt stehen.

Zellmembran. vgl. Membran

Zellwand. den lebenden Protoplasten allseits umschließendes, dem Plasmalemma außen dicht anliegendes, als hochorganisiertes Sekret entstehendes totes Organell, das anfangs im wesentlichen aus Zellulose besteht, später durch andere Stoffe inkrustiert wird.

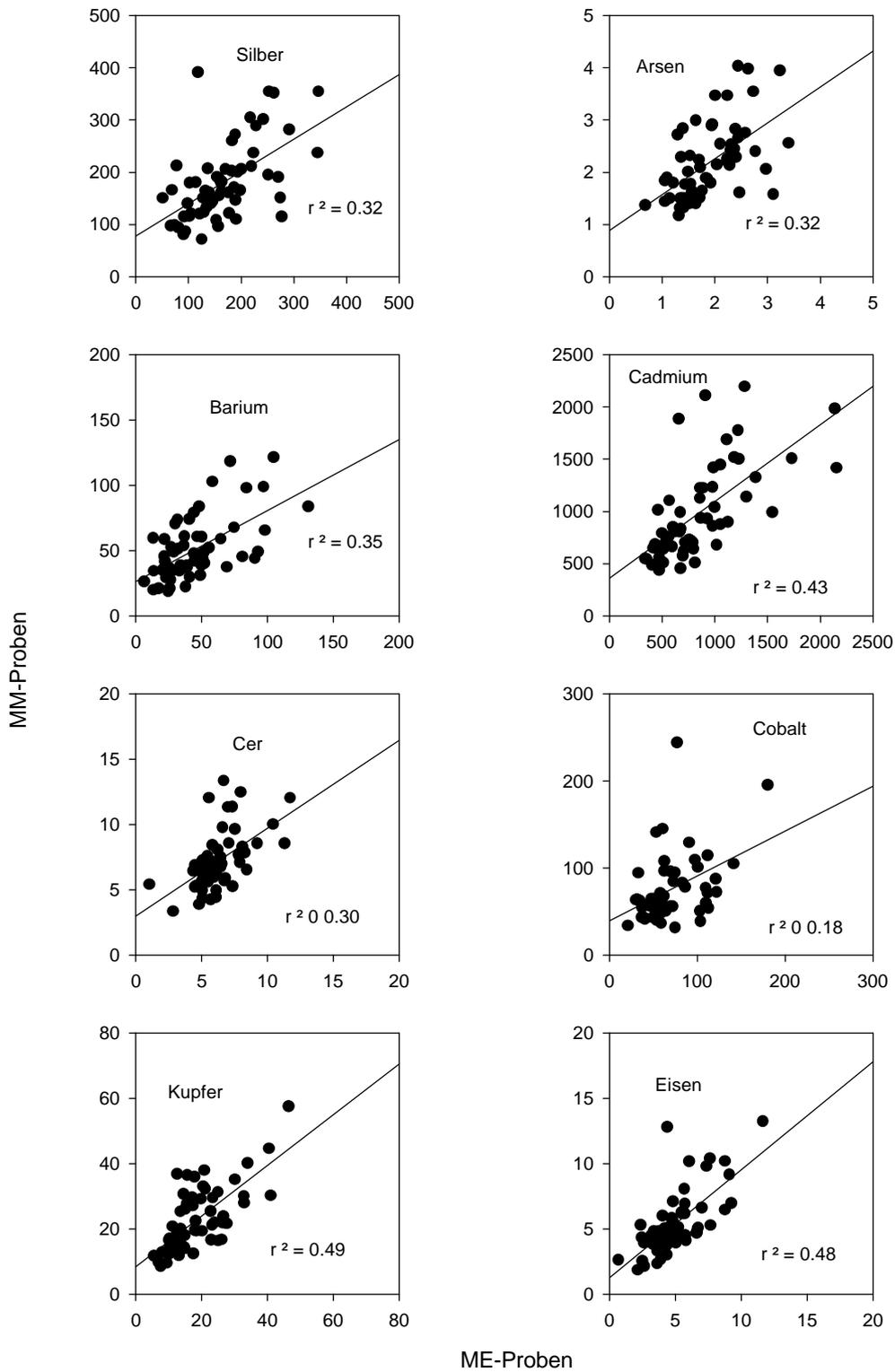


Abb. 1. Korrelation zwischen ME- und MM-Proben (ohne Ausreisser)

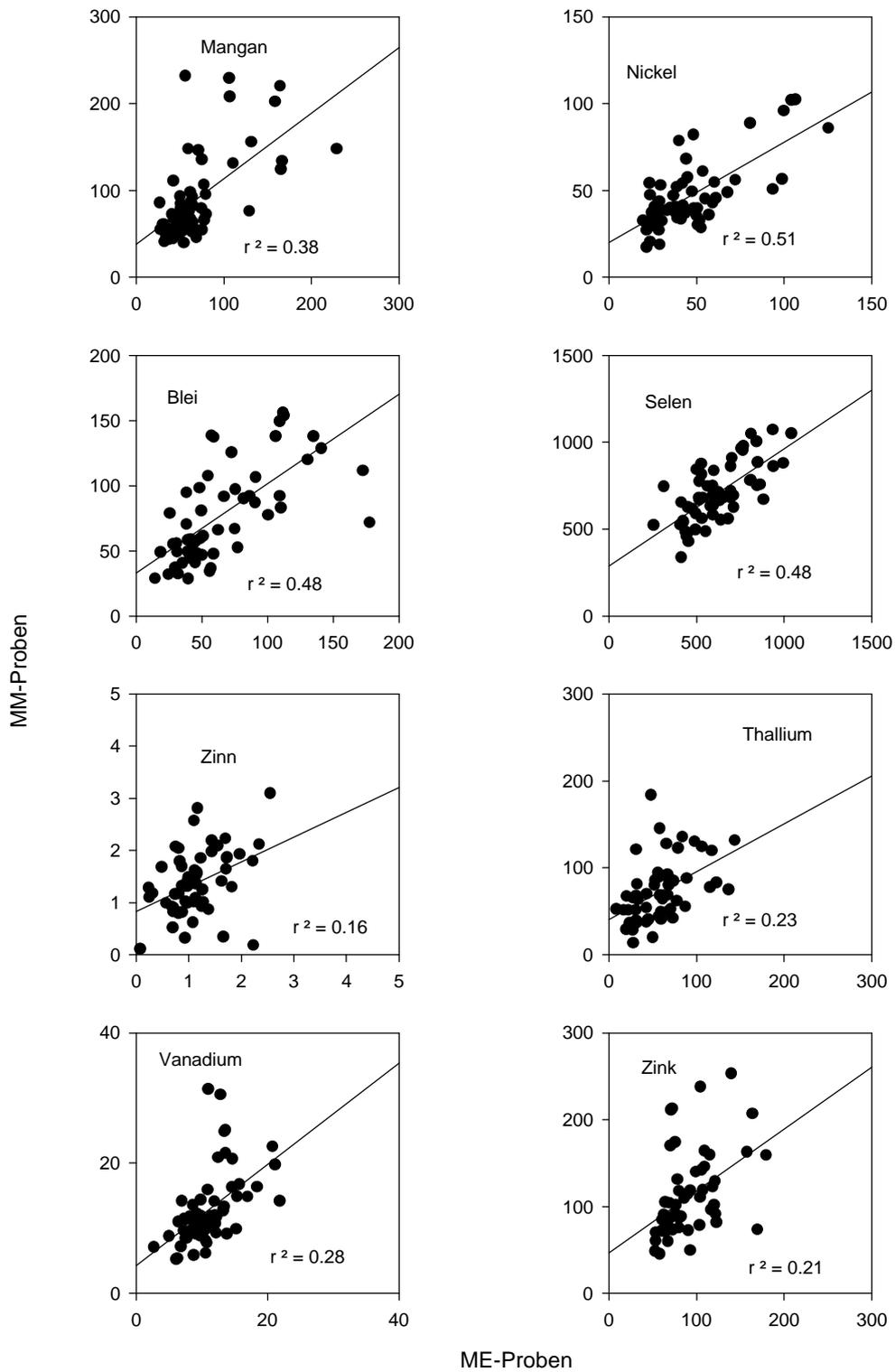


Abb. 2. Fortsetzung Korrelation zwischen ME- und MM-Proben (ohne Ausreisser)

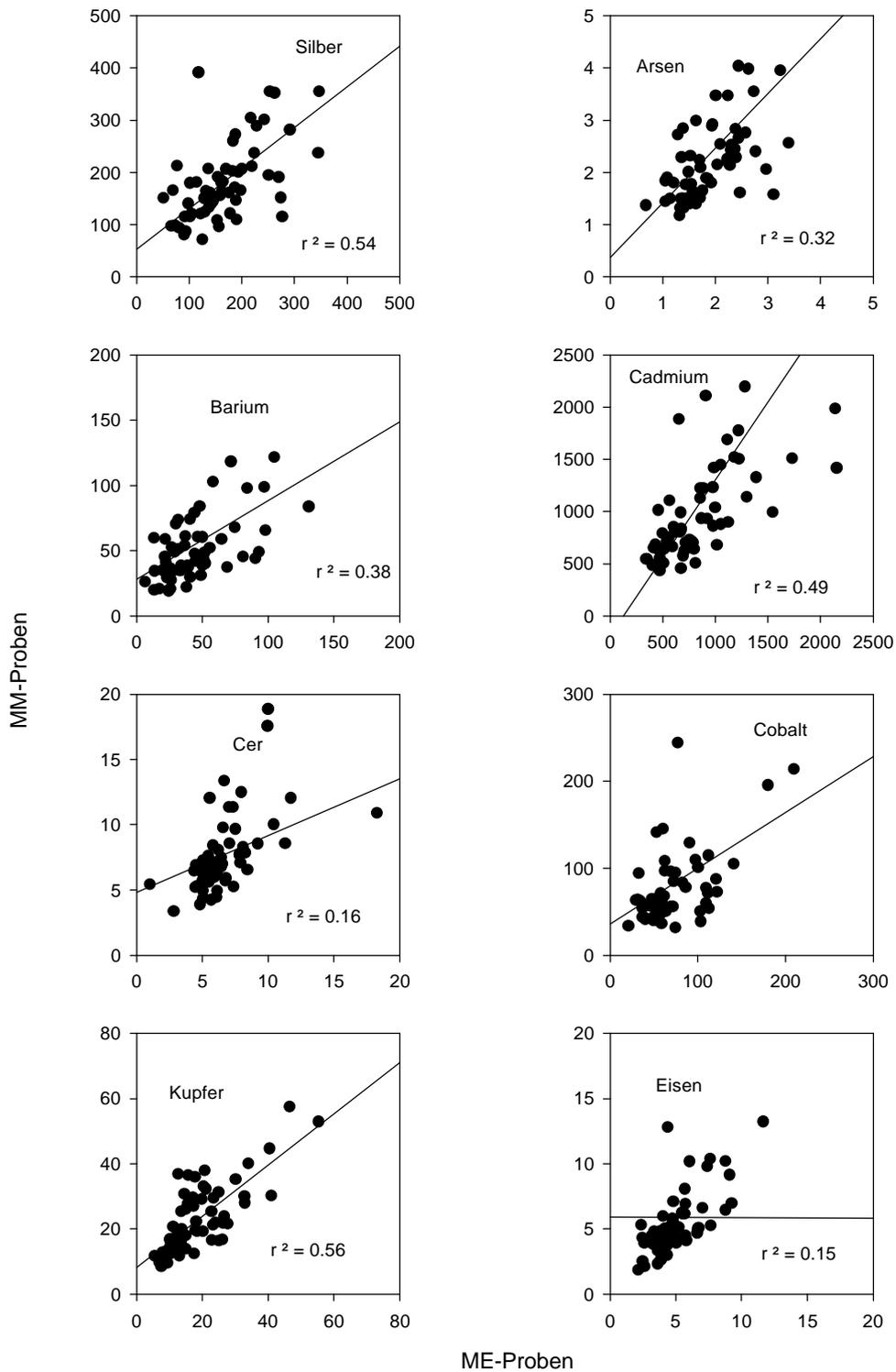


Abb. 3. Korrelation zwischen ME- und MM-Proben (mit Ausreisser)

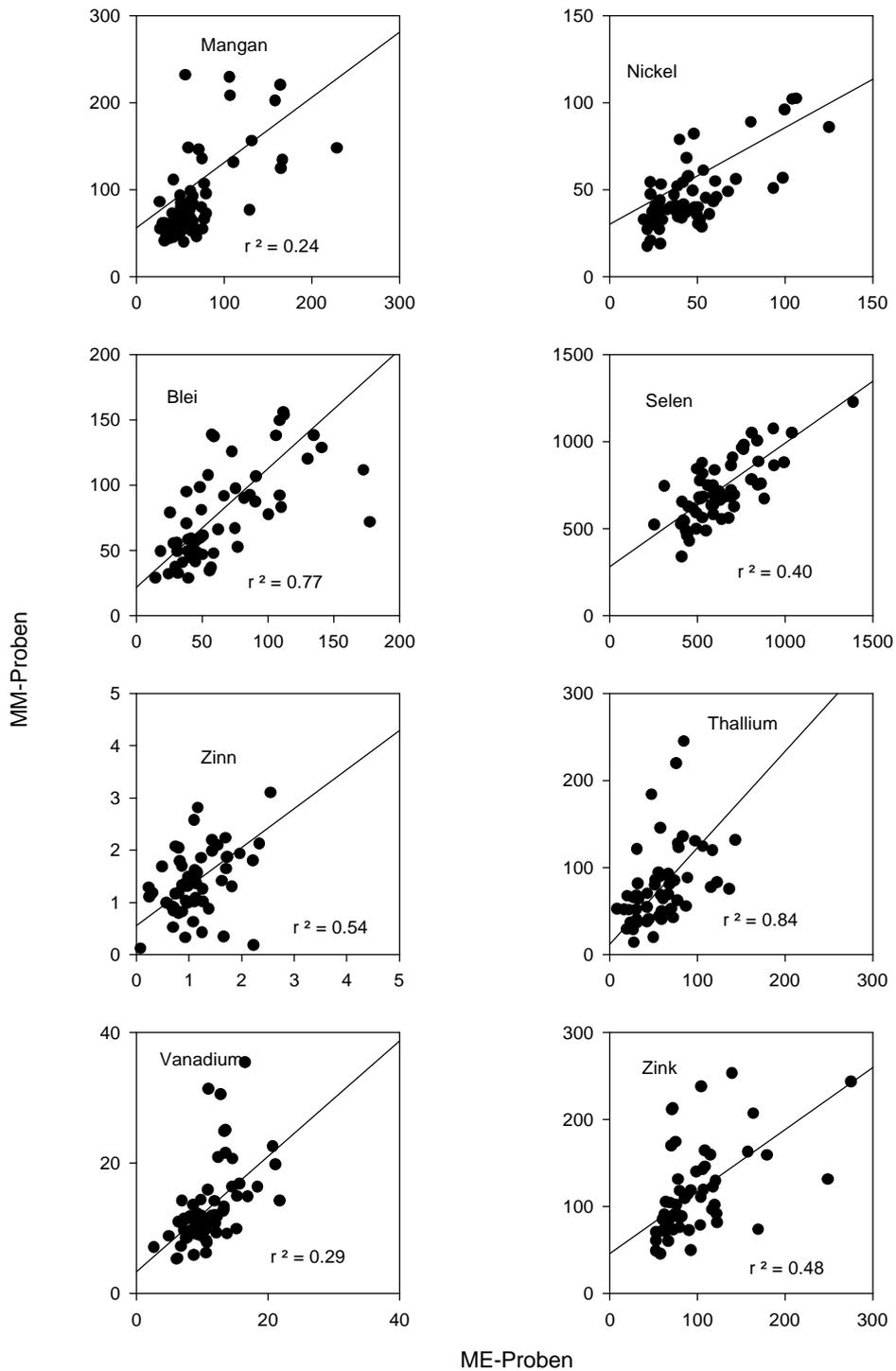


Abb. 4. Fortsetzung Korrelation zwischen ME- und MM-Proben mit Ausreisser

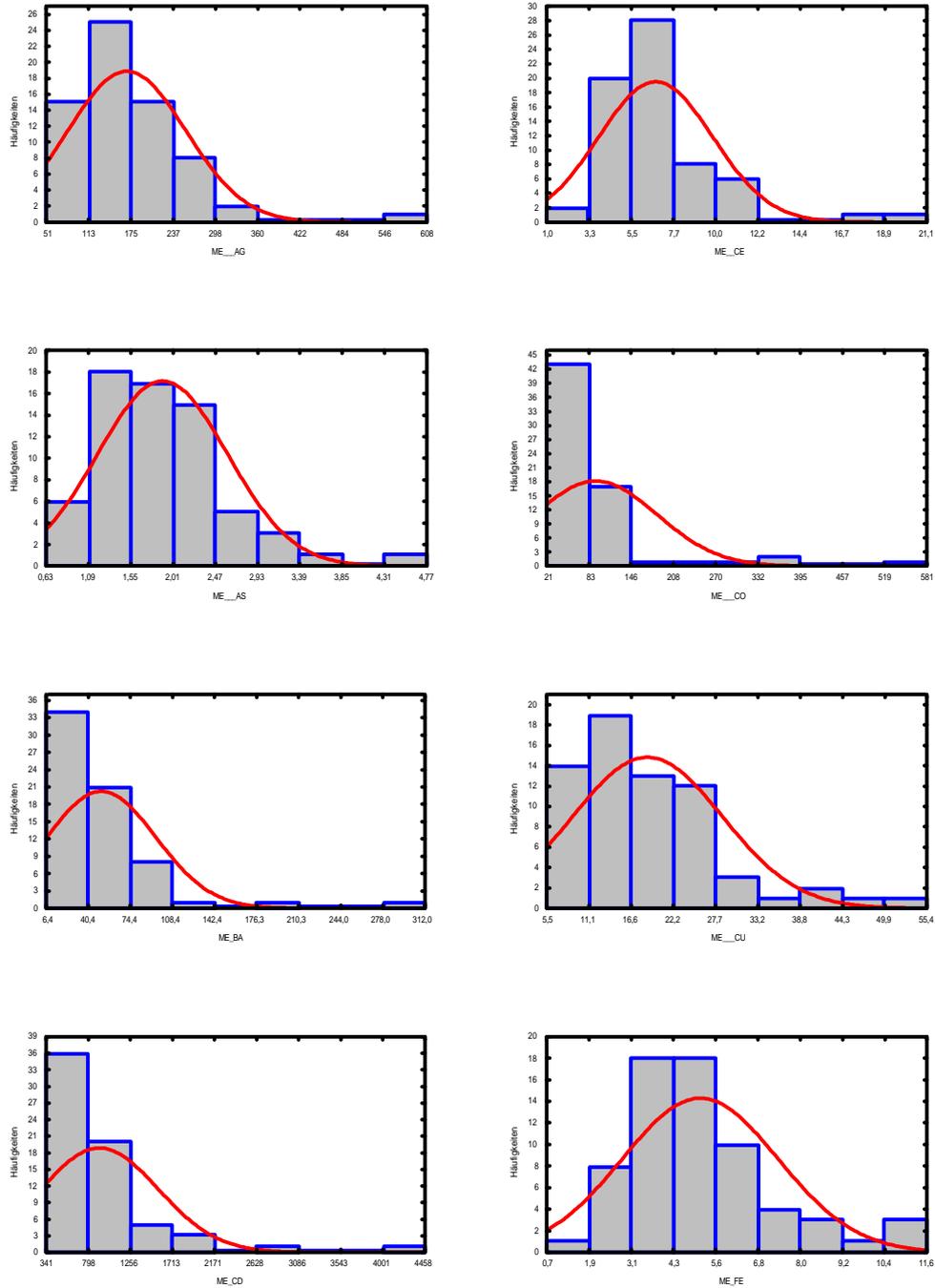


Abb. 5. Häufigkeitsverteilung bei den ME-Proben (alle Werte berücksichtigt)

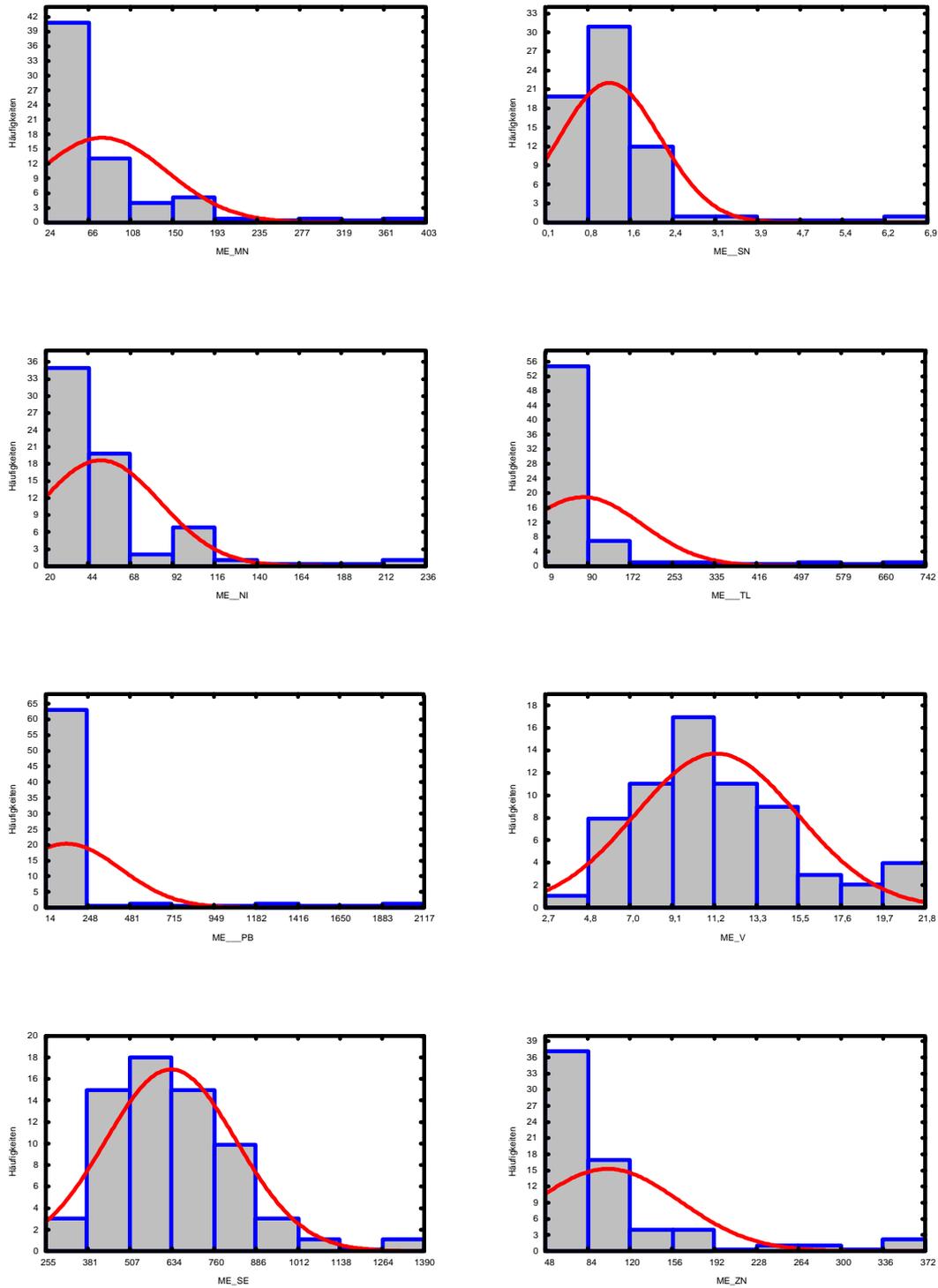


Abb. 6. Häufigkeitsverteilung bei den ME-Proben (alle Werte berücksichtigt)

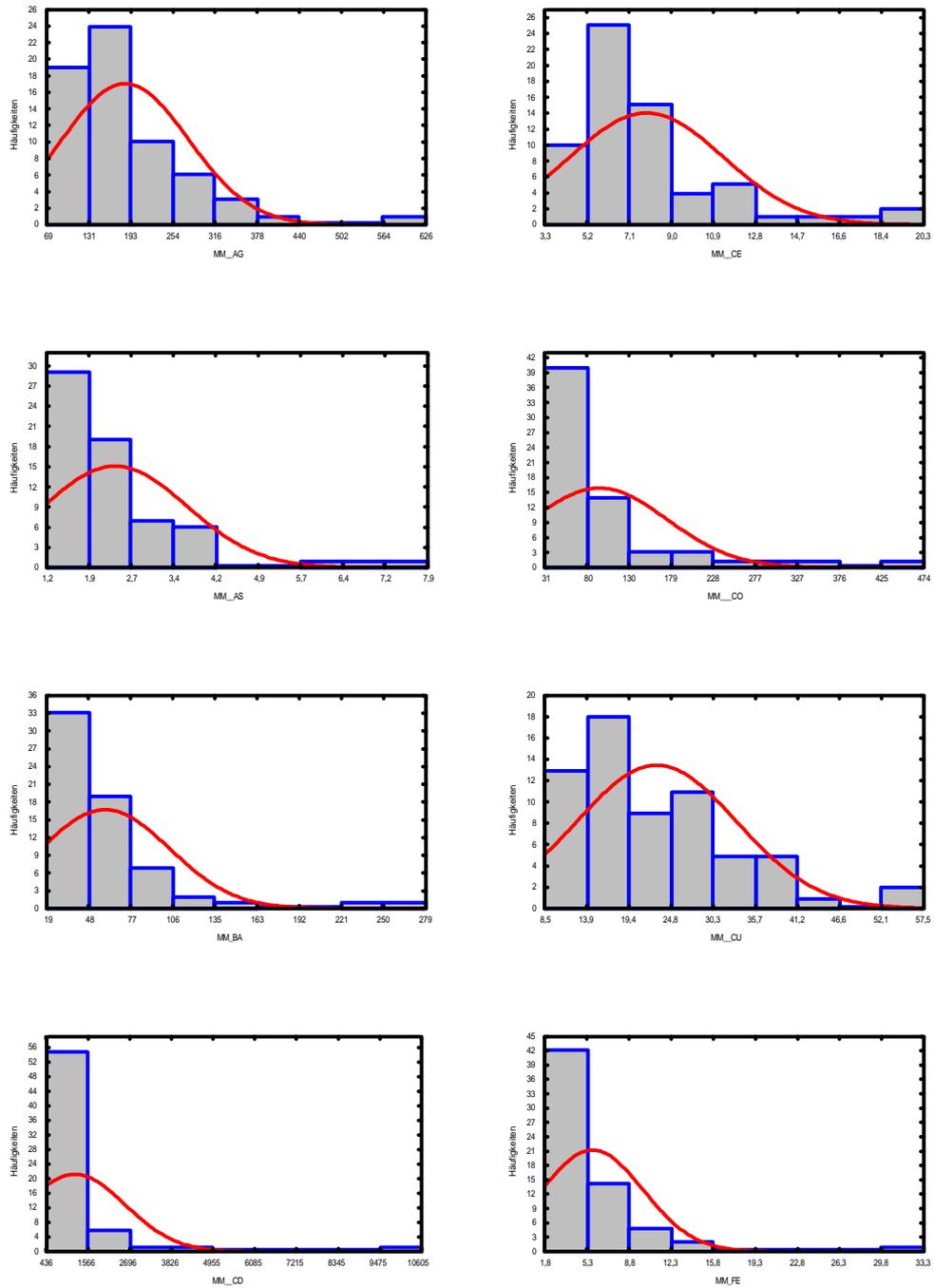


Abb. 7. Häufigkeitsverteilung der MM-Proben (alle Werte berücksichtigt)

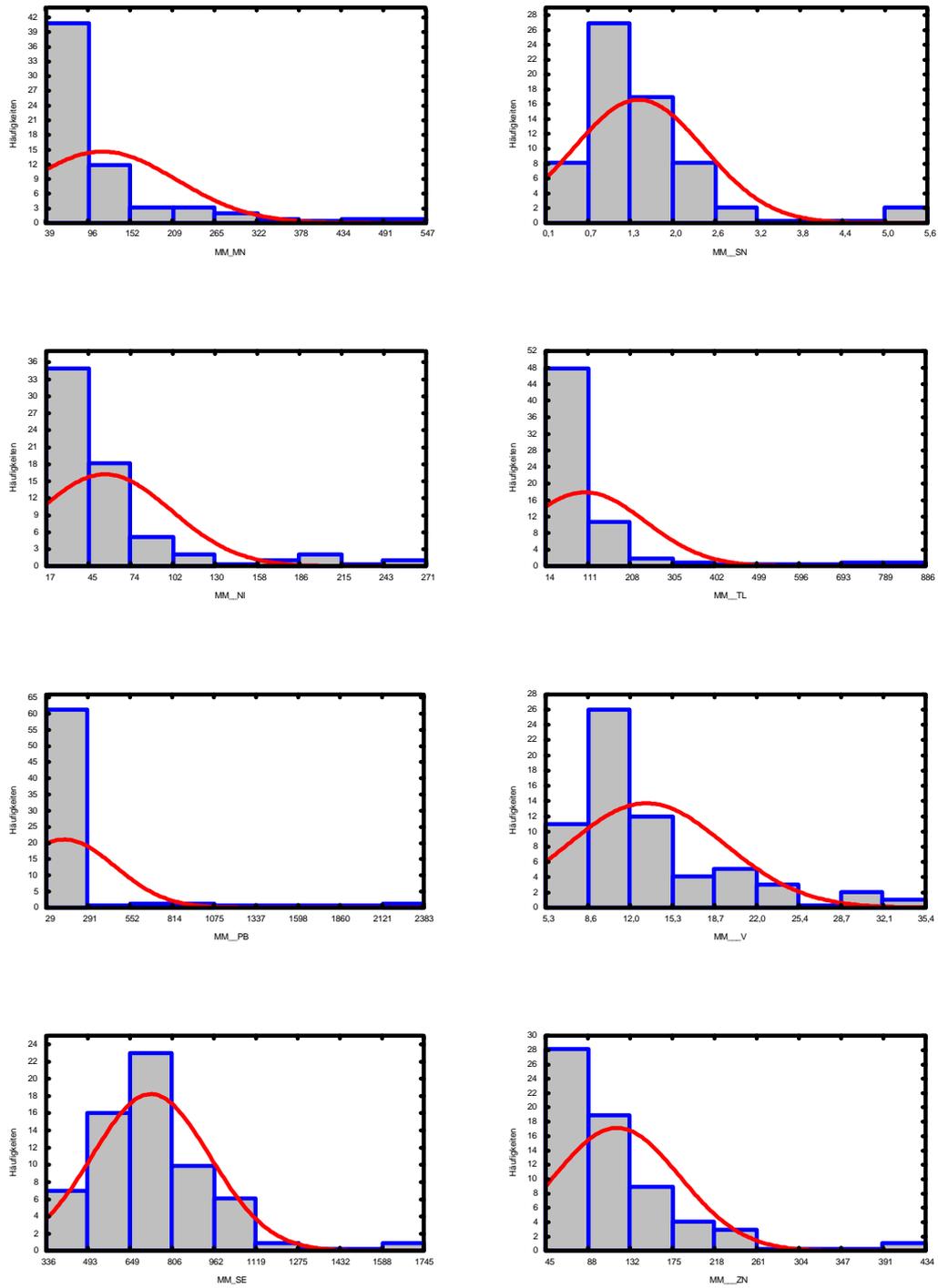


Abb. 8. Häufigkeitsverteilung bei den MM-Proben (alle Werte berücksichtigt)

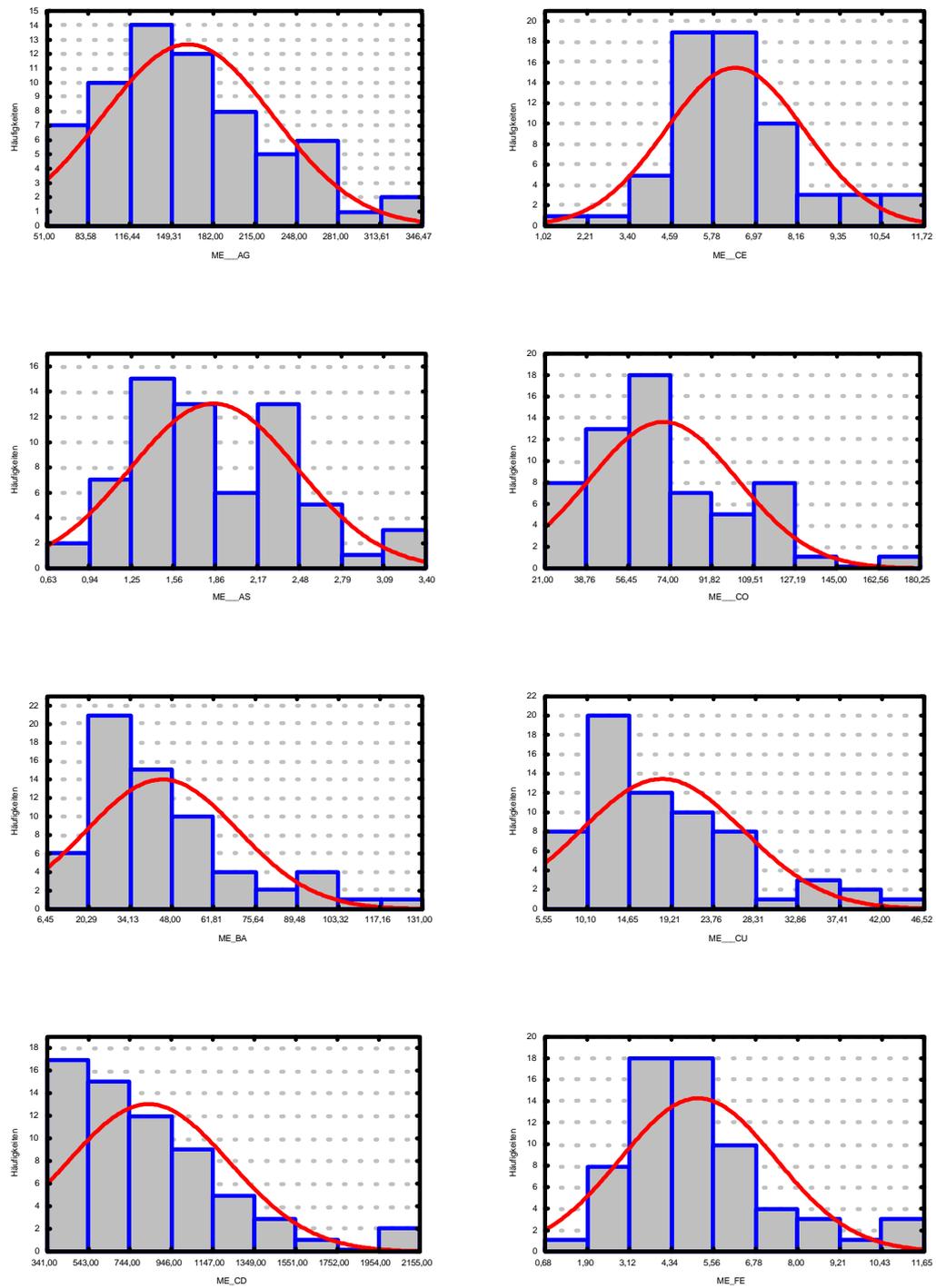


Abb. 9. Häufigkeitsverteilung der ME-Proben (ohne Berücksichtigung der Ausreisser)

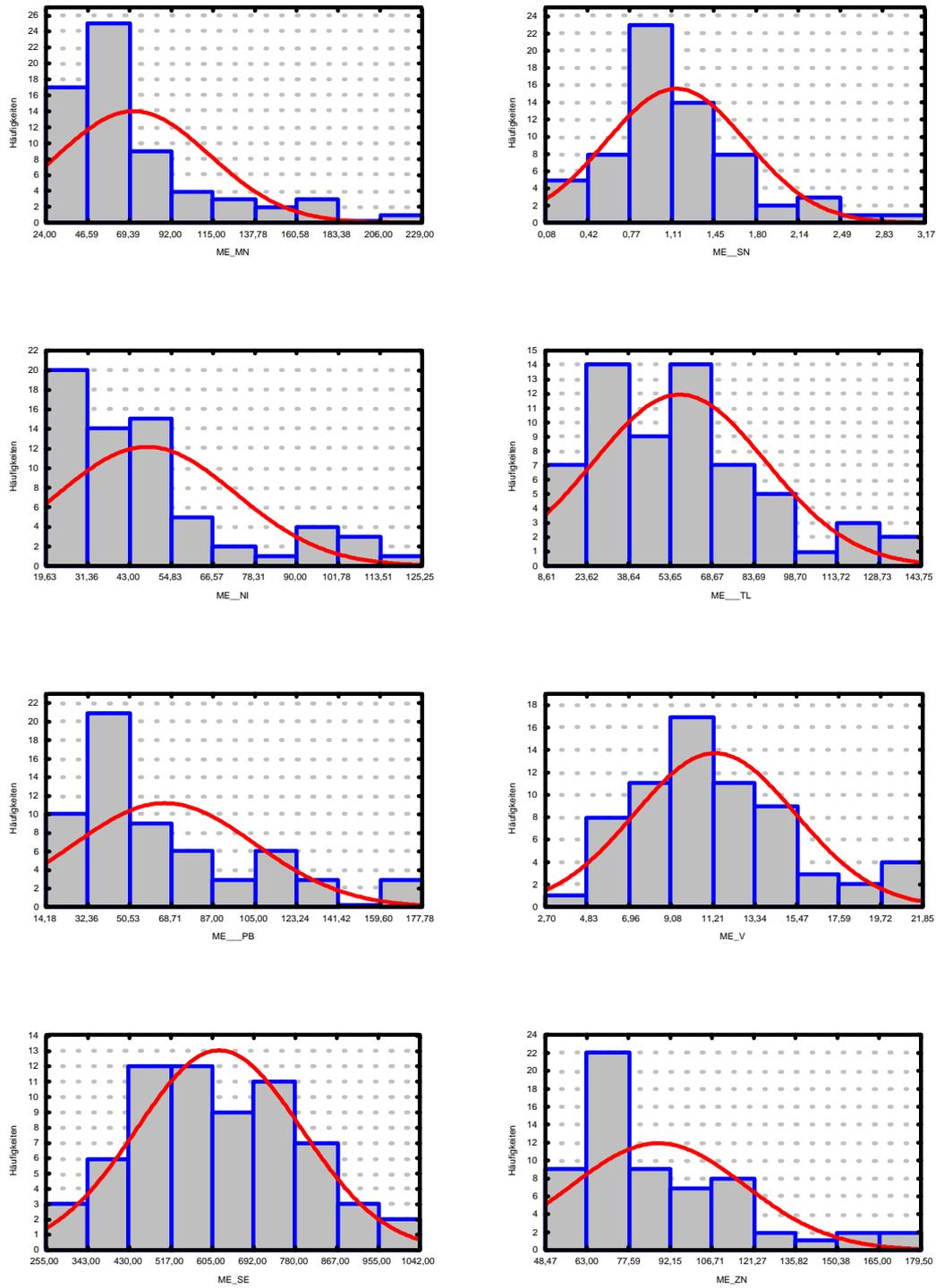


Abb. 10. Häufigkeitsverteilung bei den ME-Proben (ohne Berücksichtigung der Ausreisser)

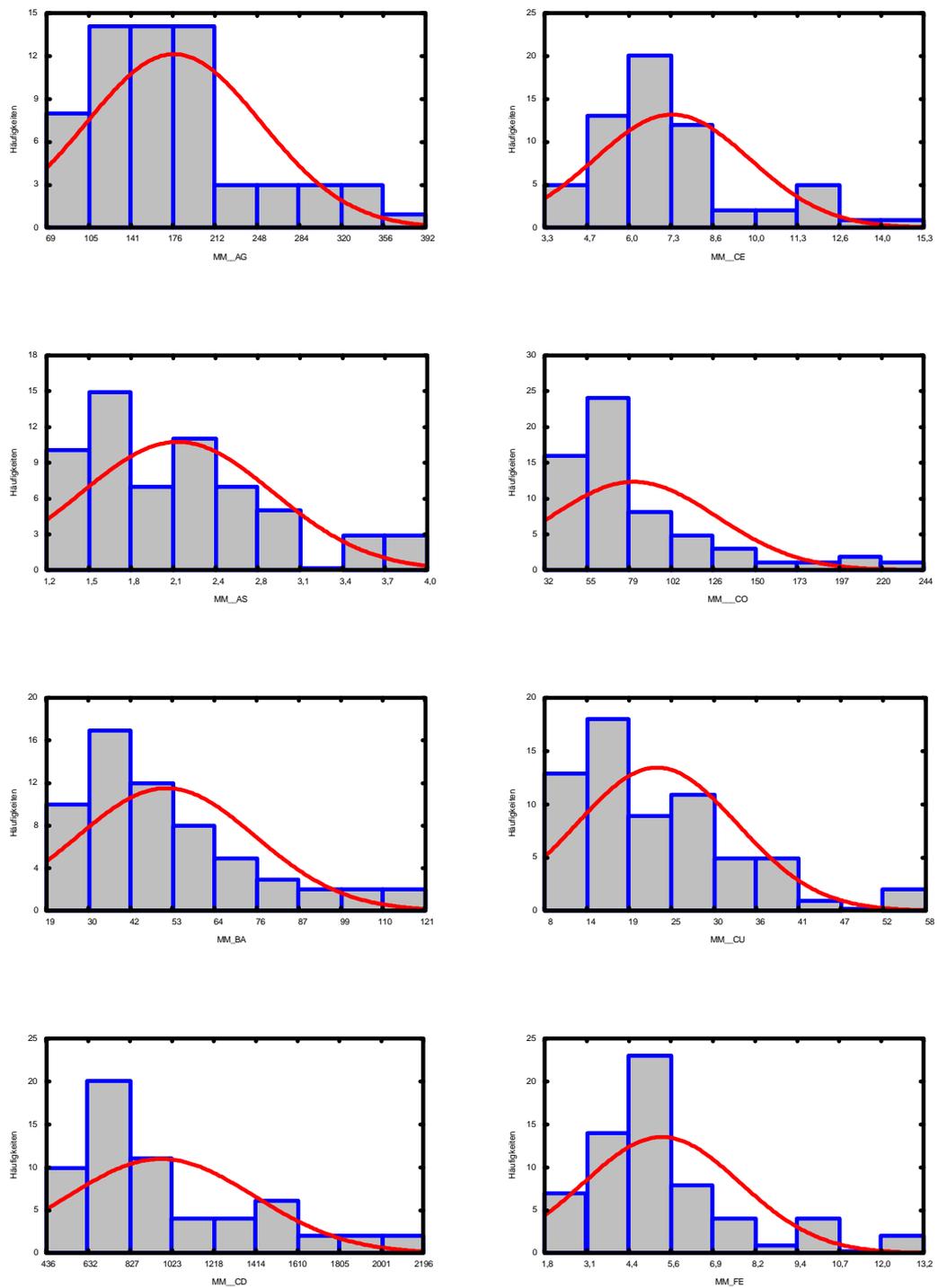


Abb. 11. Häufigkeitsverteilung bei den MM-Proben (ohne Ausreisser)

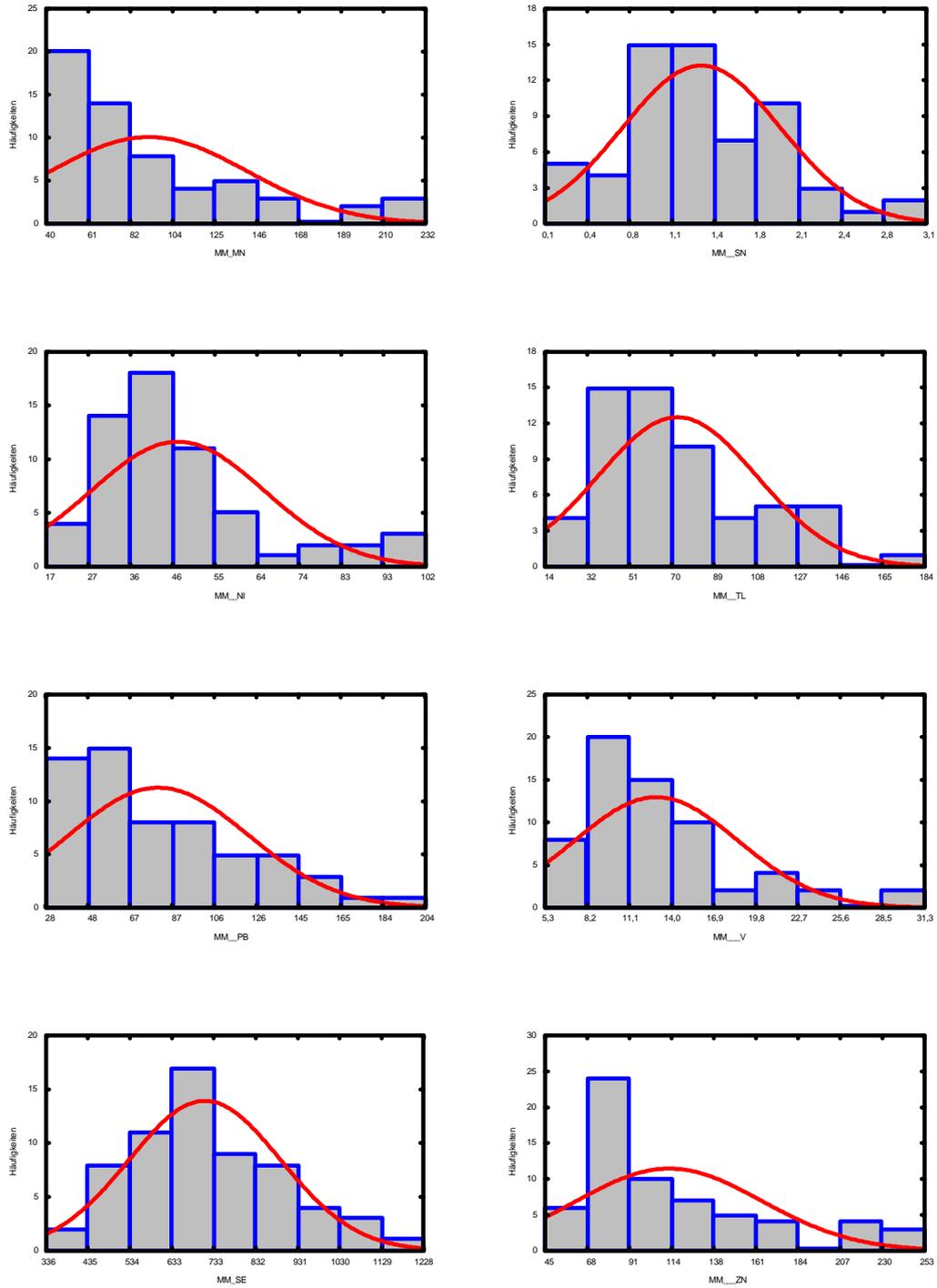


Abb. 12. Häufigkeitsverteilung bei den MM-Proben (ohne Ausreisser)

Tab. 1. Probenkollektiv Rhein-Neckar

		Anzahl der	Anzahl der	Probennummer	Probennummer
		Einzelprobe	Mischprobe	Einzelprobe	Mischprobe
				analysiert	analysiert
	Handschuhsheim	9+6*	2	10-17, 32; 22*, 24*, 26-29*	177,178
	Neuenheim	3		65-67	
	Kirchheim	1	2	155	159a, 159b
Wohngebiet	Rohrbach		2		160, 161
	Ladenburg		3		168-170
	Dossenheim		2		179, 180
	Schriesheim		2		182, 183
	Bergfriedhof	2+4**	1	40, 54; 121, 125, 127, 128**	43
Straßennähe	Stephanskloster	3+4**		87-89; 111-114**	
	Mannheim	3		103, 105, 110	
	Neckarhausen		3		165-167
	Thingstätte	3		90-92	
Wald	Michaelsbasilika	3		95, 97, 117	
	Bismarcksäule	14*		68-81*	

* Diese Proben wurden als Höhenprofil entnommen

** Diese Proben wurden für den Depositionsversuch entnommen

Tab. 2. Probennahmestandorte in Nordrhein-Westfalen

Stadt	Einwohner	Anzahl der	Einzelprobe	Mischprobe	Xanthoria	Andere
			Standorte	L.m.	L.m.	Arten
Aachen	300.000	4	x	x	x	x
Bad Berleburg	7075	1	x			x
Bad Driburg	1750	1	x		x	x
Bad Honnef	23.000	3	x	x		x
Bad Laasphe		1	x			x
Bad Lippspringe		4	x	x	x	x
Bad Münstereifel		1	x	x	x	x
Bad Oeynhausen		1		x		
Bad Salzuflen		2	x	x		
Bergheim	62.000	2	x	x	x	x
Bergisch-Gladbach	105.122	3	x	x	x	
Bielefeld	324.067	7	x	x		
Blankenheim		2			x	x
Bochum	401.129	4	x	x	x	x
Bonn	293.072	4	x	x	x	x
Borken		1		x	x	x
Bottrop	119.669	4	x	x		x
Dahlem		1			x	x
Datteln		2	x	x		
Detmold	72.607	3	x	x		x
Dortmund	600.918	5	x	x	x	x
Duisburg	536.106	4	x	x	x	
Düsseldorf	572.638	5	x	x	x	x
Emmerich		2	x	x	x	
Eschweiler		2	x	x	x	
Espelkamp		2	x	x	x	x
Essen	617.955	5	x	x		
Geldern		2	x	x	x	x
Gelsenkirchen	293.542	4	x	x	x	x
Geseke		2	x	x	x	
Greven		2	x	x	x	x
Grevenbroich		2	x	x	x	x
Gütersloh	95.000	4	x	x	x	
Hamm	184.020	4	x	x	x	
Heinsberg		2	x	x	x	
Herne	180.029	4	x	x	x	
Holzheim		1			x	x

Fortsetzung Tab. 2. Probennahmestandorte in Nordrhein-Westfalen

Stadt	Einwohner	Anzahl der	Einzelprobe	Mischprobe	Xanthoria	Andere
		Standorte	L.m.	L.m.	Arten	Flechtenarten
Höxter	ca. 35000	3	x	x		x
Ibbenbüren		2	x	x	x	
Jülich		2	x	x		
Kleve		2	x	x	x	
Köln	1.000.000	5	x	x	x	x
Krefeld	249.662	3	x	x	x	x
Lengerich		2	x	x		x
Lübbecke		2	x	x		
Lüdenscheid		2	x	x		x
Lüdinghausen		2	x	x		
Marsberg		2			x	x
Mechernich		1	x	x	x	x
Meschede		4	x		x	x
Moers	107.011	4	x	x	x	
Mönchen- Gladbach	266.073	4	x	x	x	
Monschau		2	x	x		x
Mülheim	176.513	4	x	x		
Münster	264.887	7	x	x		x
Neuss	148.870	4	x	x		
Oberhausen	225.443	5	x	x	x	x
Oelde	30.000	1	x	x	x	
Olpe	25.528	1				x
Paderborn	131.513	3	x	x	x	x
Plettenberg		2	x	x		x
Ratingen		4	x	x	x	x
Recklinghausen	127.139	4	x	x		
Remscheid	123.069	3	x	x		
Siegburg		2	x	x		
Siegen	111.541	3	x			
Soest	50.000	3	x	x	x	x
Steinfurt		2	x	x		
Sundern		2	x	x		
Thum		1		x	x	
Unna		2	x	x		
Werl		2	x	x		
Wesel		2	x	x		
Wuppertal	383.776	3	x	x		

Tab. 3. Auflistung der Probennahmestandorte in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
1	Siegen	x	
2	Olpe		
3	Meschede	x	
4	Marsberg		
5	Höxter	x	x
6	Bad Driburg	x	
7	Paderborn	x	x
8	Bad Lippspringe	x	x
9	Detmold	x	x
10	Bad Salzuflen	x	x
11	Bad Oeynhausen		x
12	Espelkamp	x	x
13	Lübbecke	x	x
14	Bielefeld	x	x
15	Gütersloh	x	x
16	Oelde	x	x
17	Hamm	x	x
18	Unna	x	x
19	Werl	x	x
20	Soest	x	x
21	Geseke	x	x
22	Bad Berleburg	x	
23	Bad Laasphe	x	
24	Bad HonHSf	x	x
25	Siegburg	x	x
26	Aachen	x	x
27	Eschweiler	x	x
28	Jülich	x	x
29	Köln	x	x
30	Bergheim	x	x
31	Grevenbroich	x	x
32	Heinsberg	x	x
33	Mönchen-Gladbach	x	x
34	Düsseldorf	x	x
35	HSuss	x	x
36	Duisburg	x	x
37	Geldern	x	x
38	Moers	x	x
39	Krefeld	x	x
40	Ratingen	x	x
41	Mülheim	x	x
42	Bochum	x	x
43	Dortmund	x	x
44	HerHS	x	x
45	Recklinghausen	x	x
46	Datteln	x	x
47	Gelsenkirchen	x	x
48	Oberhausen	x	x
49	Essen	x	x

Tab. 4. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Aachen	26	x	x
Bad Berleburg	22	x	
Bad Driburg	6	x	
Bad HonHSf	24	x	x
Bad Laasphe	23	x	
Bad Lippspringe	8	x	x
Bad Münstereifel	63	x	x
Bad Oeynhausen	11		x
Bad Salzuflen	10	x	x
Bergheim	30	x	x
Bergisch-Gladbach	70	x	x
Bielefeld	14	x	x
Blankenheim	66		
Bochum	42	x	x
Bonn	62	x	x
Borken	54		x
Bottrop	50	x	x
Dahlem	67		
Datteln	46	x	x
Detmold	9	x	x
Dortmund	43	x	x
Duisburg	36	x	x
Düsseldorf	34	x	x
Emmerich	53	x	x
Eschweiler	27	x	x
Espelkamp	12	x	x
Essen	49	x	x
Geldern	37	x	x
Gelsenkirchen	47	x	x
Geseke	21	x	x
Greven	56	x	x
Grevenbroich	31	x	x
Gütersloh	15	x	x
Hamm	17	x	x
Heinsberg	32	x	x
HerHS	44	x	x
Holzheim	64		
Höxter	5	x	x
Ibbenbüren	58	x	x
Jülich	28	x	x
Kleve	52	x	x
Köln	29	x	x
Krefeld	39	x	x
Lengerich	57	x	x
Lübbecke	13	x	x
Lüdenscheid	74	x	x
Lüdinghausen	60	x	x
Marsberg	4		
Mechernich	65	x	x

Fortsetzung Tab. 3

50	Bottrop	x	x
51	Wesel	x	x
52	Kleve	x	x
53	Emmerich	x	x
54	Borken		x
55	Münster	x	x
56	Greven	x	x
57	Lengerich	x	x
58	Ibbenbüren	x	x
59	Steinfurt	x	x
60	Lüdinghausen	x	x
61	Remscheid	x	x
62	Bonn	x	x
63	Bad Münstereifel	x	x
64	Holzheim		
65	Mechernich	x	x
66	Blankenheim		
67	Dahlem		
68	Monschau	x	x
69	Thum		x
70	Bergisch-Gladbach	x	x
71	Wuppertal	x	x
72	Sundern	x	x
73	Plettenberg	x	x
74	Lüdenscheid	x	x

Fortsetzung Tab. 4

Meschede	3	x	
Moers	38	x	x
Mönchen-Gladbach	33	x	x
Monschau	68	x	x
Mülheim	41	x	x
Münster	55	x	x
HSuss	35	x	x
Oberhausen	48	x	x
Oelde	16	x	x
Olpe	2		
Paderborn	7	x	x
Plettenberg	73	x	x
Ratingen	40	x	x
Recklinghausen	45	x	x
Remscheid	61	x	x
Siegburg	25	x	x
Siegen	1	x	
Soest	20	x	x
Steinfurt	59	x	x
Sundern	72	x	x
Thum	69		x
Unna	18	x	x
Werl	19	x	x
Wesel	51	x	x
Wuppertal	71	x	x

Tab. 5. Auflistung der Probennahmestandorte im Ruhrgebiet in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
17	Hamm	x	x
18	Unna	x	x
36	Duisburg	x	x
38	Moers	x	x
41	Mülheim	x	x
42	Bochum	x	x
43	Dortmund	x	x
44	HerHS	x	x
45	Recklinghausen	x	x
46	Datteln	x	x
47	Gelsenkirchen	x	x
48	Oberhausen	x	x
49	Essen	x	x
50	Bottrop	x	x
51	Wesel	x	x

Tab. 6. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte des Ruhrgebietes

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Bochum	42	x	x
Bottrop	50	x	x
Datteln	46	x	x
Dortmund	43	x	x
Duisburg	36	x	x
Essen	49	x	x
Gelsenkirchen	47	x	x
Hamm	17	x	x
HerHS	44	x	x
Moers	38	x	x
Mülheim	41	x	x
Oberhausen	48	x	x
Recklinghausen	45	x	x
Unna	18	x	x
Wesel	51	x	x

Tab. 7. Auflistung der Probennahmestandorte des Transektes West-Ost in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
5	Höxter	x	x
6	Bad Driburg	x	
7	Paderborn	x	x
18	Unna	x	x
19	Werl	x	x
20	Soest	x	x
21	Geseke	x	x
36	Duisburg	x	x
38	Moers	x	x
41	Mülheim	x	x
42	Bochum	x	x
43	Dortmund	x	x
44	HerHS	x	x
47	Gelsenkirchen	x	x
48	Oberhausen	x	x
49	Essen	x	x
50	Bottrop	x	x

Tab. 8. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte des Transektes West-Ost

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Bad Driburg	6	x	
Bochum	42	x	x
Bottrop	50	x	x
Dortmund	43	x	x
Duisburg	36	x	x
Essen	49	x	x
Gelsenkirchen	47	x	x
Geseke	21	x	x
HerHS	44	x	x
Höxter	5	x	x
Moers	38	x	x
Mülheim	41	x	x
Oberhausen	48	x	x
Paderborn	7	x	x
Soest	20	x	x
Unna	18	x	x
Werl	19	x	x

Tab. 9. Auflistung der Probennahmestandorte des Transektes Südwest-Nordost in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
26	Aachen	x	x
27	Eschweiler	x	x
28	Jülich	x	x
30	Bergheim	x	x
31	Grevenbroich	x	x
34	Düsseldorf	x	x
35	HSuss	x	x
40	Ratingen	x	x
41	Mülheim	x	x
45	Recklinghausen	x	x
46	Datteln	x	x
47	Gelsenkirchen	x	x
49	Essen	x	x
55	Münster	x	x
56	Greven	x	x
57	Lengerich	x	x
60	Lüdinghausen	x	x

Tab. 10. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte des Transektes Südwest-Nordost

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Aachen	26	x	x
Bergheim	30	x	x
Datteln	46	x	x
Düsseldorf	34	x	x
Eschweiler	27	x	x
Essen	49	x	x
Gelsenkirchen	47	x	x
Greven	56	x	x
Grevenbroich	31	x	x
Jülich	28	x	x
Lengerich	57	x	x
Lüdinghausen	60	x	x
Mülheim	41	x	x
Münster	55	x	x
HSuss	35	x	x
Ratingen	40	x	x
Recklinghausen	45	x	x

Tab. 11. Auflistung der Probennahmestandorte Großstädte in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
1	Siegen	x	
7	Paderborn	x	x
14	Bielefeld	x	x
17	Hamm	x	x
26	Aachen	x	x
29	Köln	x	x
33	Mönchen-Gladbach	x	x
34	Düsseldorf	x	x
35	HSuss	x	x
36	Duisburg	x	x
38	Moers	x	x
39	Krefeld	x	x
41	Mülheim	x	x
42	Bochum	x	x
43	Dortmund	x	x
44	HerHS	x	x
45	Recklinghausen	x	x
47	Gelsenkirchen	x	x
48	Oberhausen	x	x
49	Essen	x	x
50	Bottrop	x	x
55	Münster	x	x
61	Remscheid	x	x
62	Bonn	x	x
70	Bergisch-Gladbach	x	x
71	Wuppertal	x	x

Tab. 12. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte Großstädte

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Aachen	26	x	x
Bergisch-Gladbach	70	x	x
Bielefeld	14	x	x
Bochum	42	x	x
Bonn	62	x	x
Bottrop	50	x	x
Dortmund	43	x	x
Duisburg	36	x	x
Düsseldorf	34	x	x
Essen	49	x	x
Gelsenkirchen	47	x	x
Hamm	17	x	x
HerHS	44	x	x
Köln	29	x	x
Krefeld	39	x	x
Moers	38	x	x
Mönchen-Gladbach	33	x	x
Mülheim	41	x	x
Münster	55	x	x
HSuss	35	x	x
Oberhausen	48	x	x
Paderborn	7	x	x
Recklinghausen	45	x	x
Remscheid	61	x	x
Siegen	1	x	
Wuppertal	71	x	x

Tab. 13. Auflistung der Probennahmestandorte Kurorte in der Reihenfolge der Beprobung

Proben-ID	Stadt	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
6	Bad Driburg	x	
8	Bad Lippspringe	x	x
10	Bad Salzuflen	x	x
11	Bad Oeynhausen		x
22	Bad Berleburg	x	
23	Bad Laasphe	x	
24	Bad HonHSf	x	x
63	Bad Müstereifel	x	x

Tab. 14. Alphabetische Auflistung der Probennahmestandorte Kurorte

Stadt	Proben-ID	ME-Probe vorhanden	MM-Probe vorhanden
Bad Berleburg	22	x	
Bad Driburg	6	x	
Bad HonHSf	24	x	x
Bad Laasphe	23	x	
Bad Lippspringe	8	x	x
Bad Müstereifel	63	x	x
Bad Oeynhausen	11		x
Bad Salzuflen	10	x	x

Tab. 15. Proben des Depositionsversuches 1998

Proben- nummer	Probe- nahmeort	Flechtenart
111a	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
111b	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
112a	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
112b	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
113a	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
113b	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
114a	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
114b	Stephanskloster	<i>Lecanora muralis</i>
121a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
121b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
125a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
125b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
127a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
127b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
128a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
128b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>

Tab. 16. Proben des Depositionsversuches 1999

Protokoll-Nr	Probennahmeort	Flechtenart
1460a	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1460b	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1461a	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1461b	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1462a	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1463a	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1463b	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1464a	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1464b	Kirchheim	<i>Lecanora muralis</i>
1465a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1465b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1466a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1467a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1467b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1468a	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>
1468b	Bergfriedhof	<i>Lecanora muralis</i>

Legende für Tab. 15 und 16: Das Suffix a steht für nicht abgespritzte und b für abgespritzte Thallushälften.

Die Proben 1462b und 1466b wurden beim Transport beschädigt und waren für die Analyse unbrauchbar.

Tab. 17. Geräteeinstellungen für das ICP-MS Elan 5000, Messungen der Rhein-Neckar-Proben und der Proben aus Nordrhein-Westfalen

Analysierte Elemente für Rhein-Neckar-Raum	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl, Zn
Analysierte Elemente für NRW	Ag, As, Cd, Ce, Co, Cu, Ni, Pb, Sn, Tl
Messparameter	
Plasmagasfluss	15 l/min
Zerstäubergasfluss	0,97 l/min
Auxiliarygasfluss	0,8 l/min
Plasmaleistung (RF power)	1200 W
Probenverbrauch	1 ml
Wiederholmessungen	3
Material der KoHSn	Nickel
InterHSr Standard	Rhodium 50 ng/ml Rhenium 50 ng/ml
Kalibrierung	Einpunktkalibrierung
Verwendete Stammlösung	Hersteller Merck; Konzentration 1000 ppm
Probenverdünnung	1:10
Verdünnung für Blank und Referenzmaterial	1:5

Tab. 19. Geräteeinstellungen für Fließinjektions-Hydrid-AAS, AAS 4100

Analysiertes Element	Se
Wellenlänge	196 nm
Spalt	2,0 nm
Lampe	Elektrodenlose Entladungslampe (EDL)
Untergrundkompensation	keiHS
Spülzeit	10-14 s
Trägergas	60 ml/min Argon
InterHSr Standard	keiHSr
Fünfpunktkalibrierung	0,5 bis 2,5 ng/ml
Verwendete Stammlösung	Hersteller Merck; Konzentration 1000 ppm
Probenverdünnung	ME- und MM-Proben: 1:10; Andere: 1:5
Verdünnung Referenzmaterial	1:5

Die Reduktionslösung für die Hydrid-Messungen bestand aus 0,2% Natriumborhydrid in 0,05% Natronlauge, Die Messlösung enthielt 3% Salzsäure