

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfassung der atmosphärischen Schwermetall- und Stickstoff-Depositionen unter Verwendung von Moosen als Biomonitoren wird seit den frühen 70er-Jahren in vielen Ländern Europas mit großem Erfolg angewandt. Die zugrunde liegende Methode ist inzwischen aufgrund einer sehr großen Anzahl an begleitenden wissenschaftlichen Arbeiten gut abgesichert und kann als die kostengünstigste Art der Bestimmung aktueller atmosphärischer Schwermetall- und Stickstoff-Einträge bezeichnet werden. In den letzten Jahren wurden auch zahlreiche Studien zum Monitoring von PAHs sowie von Dioxinen und Furanen erfolgreich durchgeführt.

**gut abgesicherte
Methode**

Seit einer Pilotstudie im Jahr 1991 gelangt diese Methode auch in Österreich zum Einsatz. Seit 1995 kam es in 5-jährigen Intervallen zu flächendeckenden Untersuchungen. Die vorliegende Studie wurde im Zuge eines Projektes der „ICP-Vegetation“ durchgeführt – und somit innerhalb jenes UNECE-Programms, das Teil der „Working Group on Effects under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)“ ist. An diesem Programm nahmen an der Aufsammlung 2015/2016 31 europäische Länder sowie 15 weitere Staaten, wie die Türkei, sieben Republiken der ehemaligen UdSSR, aber auch Länder aus Asien (wie Indien, Mongolai, Südkorea) teil. In diesen außereuropäischen Ländern wurden großteils nur einzelne Regionen beprobt.

**Teil des Programms
der UNECE-ICP-
Vegetation**

Methodik

Die Richtlinien zur Aufsammlung basieren auf einem internationalen Protokoll, welches Aufsammlung, Aufbereitung und Analytik regelt. Die Proben repräsentieren ca. die Depositionsmengen der letzten 2½ Jahre.

In Österreich musste für die vorliegende Studie aus Kostengründen eine Reduktion der Probenahmepunkte von 220 auf 75 vorgenommen werden. Die diesbezügliche Auswahl erfolgte für 50 Punkte auf Basis statistischer Auswertungen, um einen Vergleich mit den bisherigen Untersuchungen möglich zu machen. Diese Daten wurden an die ICP-Vegetation weitergegeben. 25 Punkte wurden subjektiv ausgewählt, mit einem Schwerpunkt auf Standorte, die bisher immer wieder auffällig waren. Die Aufsammlung der Proben erfolgte zwischen 20. Juli und 10. September 2015.

**Reduktion der
Probenahmepunkte**

Als Monitoring-Arten wurden in erster Linie die Moose *Pleurozium schreberi* (26 Proben) sowie zusätzlich *Hylocomium splendens* (19), *Hypnum cupressiforme* (18), *Abietinella abietina* (8) und *Scleropodium purum* (4) verwendet.

Monitoring-Arten

Der Aufschluss der Proben erfolgte durch einen mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (Säuremischung: Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Flußsäure sowie Borsäurekomplexierung). Anschließend wurden die Gehalte an Aluminium (Al), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Schwefel (S) und Zink (Zn) mittels ICP-OES, die Gehalte an Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Vanadium (V) mittels ICP-MS sowie die Gehalte an Quecksilber (Hg) mittels CV-AAS, an Arsen (As) mittels Fließinjektions-GF-AAS und an Antimon (Sb) mittels GF-AAS bestimmt. Neben den angeführten Elementen wurde Gesamt-Stickstoff (N) mittels Elementaranalyse untersucht. Erstmals wurden auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (alle

**analysierte
Elemente und
Verbindungen**

16 EPA-PAHs sowie Coronen, Reten und 1-N-Pyren) analysiert. Hierfür erfolgte nach einer Soxhlet Extraktion (n-Hexan) und Aufarbeitung des Extraktes eine Analyse mittels GC-MS-MS.

Statistik An statistischen Verfahren wurden je nach Bedarf und Dateneigenschaften Spearman-Rank-Korrelationskoeffizienten, einfaktorische Varianzanalysen (ANOVA), Multiple Range Tests, eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) und "Multivariate Generalised Linear Mixed Models (GLMM)" durchgeführt.

Kartendarstellung Die Ergebnisse werden für die Elemente und die PAHs neben der Tabellenform auch in Kartenform präsentiert. Als Darstellungsformen wurden Punktkarten gewählt, in denen die gemessenen Werte als Absolutwerte wiedergegeben werden. Des Weiteren wurden Karten erstellt, welche die Veränderungen der einzelnen Elemente seit Aufsammlungsbeginn wiedergeben. Ergänzt wird das Spektrum durch Summenkarten der Elemente und der PAHs.

Ergebnisse gegliedert nach Elementen (Schwermetalle und Al sowie Nichtmetalle S, N)

Aluminium Schwerpunktgebiet Osten und Südosten

Aluminium (Al): Al hat einen hohen Anteil im Boden und wird daher gemeinsam mit Cr und Fe als Indikator für sekundäre Verunreinigung durch Bodestaub, der vom Wind verfrachtet wurde, verwendet. Der Osten und Südosten Österreichs wiesen aufgrund der ausgedehnten Acker- und Weinbauflächen, die nur periodisch von Vegetation bedeckt sind, und aufgrund der geringen Niederschläge signifikant erhöhte Al-Werte auf. Die Abnahme von Al seit 2000 war über den gesamten Zeitraum hinweg signifikant, wenngleich die Al-Werte gegenüber 2010 leicht gestiegen sind (Median 690/600 µg/g; 1. Wert: alle Standorte, 2. Wert: nur jene 50 Standorte, die für Vergleichszwecke/ICP herangezogen werden).

Arsen Schwerpunktgebiet Nordosten

Arsen (As): Wie bereits in allen vorangegangenen Studien ersichtlich, waren besonders im Nordosten Österreichs hohe As-Konzentrationen zu finden. Diese unterschieden sich signifikant vom übrigen Österreich. Ursachen für die erhöhten Werte dürften u. a. Bodestaub mit arsenhaltigen Pestiziden (Kupferarsenitacetat), welche jahrelang vor allem im Weinbau eingesetzt wurden, sowie Zementwerke sein. Besonders erhöhte Werte gab es bei Bad Sauerbrunn. Obwohl die Konzentrationen – bezogen auf ganz Österreich – über die Jahre hinweg abnahmen, ist diese Abnahme nicht signifikant (Median 0,11/0,094 µg/g).

Cadmium Schwerpunktgebiet Süden

Cadmium (Cd): Der Süden Österreichs zeigte in dieser Studie signifikant höhere Werte als allen anderen Regionen. Dabei spielen relativ Cd-reiche Pb-Zn-Vererzungen in Südkärnten eine besondere Rolle sowie die Tatsache, dass aufgrund der reduzierten Punkteanzahl in Kärnten einzelne Standorte aus den ehemaligen Bergbaugebieten (wie z. B. Zell-Pfarre) mehr als sonst zum Tragen kamen. Weitere, deutlich höher belastete Gebiete waren, wie auch in früheren Untersuchungen, das Unterinntal, die Region um Bad Sauerbrunn und insbesondere die Integrated-Monitoringfläche Zöbelboden. Hier sind Einträge aus dem Ferntransport als Ursache zu sehen. Die Abnahme der Cd-Konzentrationen seit 1995 ist signifikant. Dem gegenüber stehen unveränderte Höchstwerte an einzelnen Standorten (Median 0,1/0,099 µg/g).

Kobalt (Co): Der Osten und Südosten Österreichs zeigten höhere Konzentrationen als die übrigen Regionen. Dies lässt sich im Mittelburgenland sowohl auf geogene Einflüsse als auch auf die Keramik- und Glasindustrie zurückführen. Im Nordosten Österreichs spielen Flugasche aus dem Hausbrand und Ölförderung eine zusätzliche Rolle. Die Abnahme ist seit 1995 signifikant, wenngleich gegenüber dem Jahr 2010 ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist (Median 0,31/0,256 µg/g).

Kobalt
Schwerpunktgebiete
Osten und Südosten

Chrom (Cr): Die Ostregion zeigte erhöhte Werte, was primär auf Bodenaufwirbelung (siehe Aluminium) und auf durch Düngemittel bedingtes Cr zurückzuführen ist. Punktuell höhere Konzentrationen fanden sich, wie in den früheren Aufsammlungen, im Raum Leoben, im Bereich der Ölförderanlagen im Weinviertel und in Treibach/Althofen. Cr ist neben As das einzige Metall, welches im Untersuchungszeitraum keine signifikante Abnahme zeigt. Im Gegenteil, der Mittelwert von 2015 ist der zweithöchste seit Beginn der Untersuchungen (Median 1,4/1,0 µg/g).

Chrom
Schwerpunktgebiet
Osten und punktuell

Kupfer (Cu): Wie bereits in allen früheren Untersuchungen waren auch in dieser Studie im unteren Inntal (bzw. in angrenzenden Taleingängen) auffällig hohe Cu-Konzentrationen zu finden, obwohl die Probenahmepunkte in diesem Raum deutlich reduziert worden waren. Alle Standorte dieses Raumes zeigten Werte, die weit über dem nationalen Durchschnitt liegen (> 7 µg/g). Offensichtlich führten Cu-haltige Pestizide im Weinbau im Nordosten Österreichs zu erhöhten Konzentrationen, ebenso wie Cu, welches, vermutlich aus der Schweinemast stammend, in die Böden eingebracht wurde (Alpenvorland). Die Abnahme der Cu-Konzentrationen ist signifikant, wenngleich das Ergebnis stark von der vergleichsweise geringen Anzahl an Sammelpunkten im Unterinntal geprägt ist (Median 4,2/4,1 µg/g).

Kupfer
Schwerpunktgebiet
unteres Inntal

Eisen (Fe): Die Fe-Konzentrationen waren im Osten Österreichs erhöht, die Gründe sind ähnlich wie bei Al oder Cr. Vor allem Standorte auf exponierten Trockenrasen inmitten der Agrarlandschaft waren davon betroffen. Der Standort Leoben zeichnete sich durch etwas erhöhte Werte aus. Die Fe-Konzentrationen haben über den Untersuchungszeitraum seit 1995 abgenommen, die Berechnungen sind nur knapp signifikant. Mittelwert und Median haben sich seit 2005 sogar leicht erhöht (Median 390/340 µg/g).

Eisen
Schwerpunktgebiet
Osten

Quecksilber (Hg): Die Konzentrationen in den einzelnen Raumeinheiten unterscheiden sich nicht signifikant. Die Varianz zwischen den einzelnen Standorten ist aber beträchtlich. Lokal betrachtet gab es deutlich erhöhte Werte in den Gebieten um Leoben und im Rheintal. Nach Anstiegen zwischen 1995 und 2005 ist die Abnahme seit damals beträchtlich (und auch statistisch signifikant) (Median 0,037/0,034 µg/g).

Quecksilber
Schwerpunktgebiete
Leoben und Rheintal

Molybdän (Mo): Wie auch in den Jahren zuvor wurden in Treibach/Althofen Höchstwerte gefunden, die ein Dreißigfaches über dem Mittelwert liegen. Dies ist auch im europäischen Vergleich ein absoluter Spitzenwert. In Reutte haben die Werte abgenommen, sind aber immer noch sehr hoch. Selbiges gilt für den Raum Leoben. Die Werte haben im Durchschnitt seit 1995 signifikant abgenommen, allerdings nicht in Treibach/Althofen (Median 0,25/0,245 µg/g).

Molybdän
Schwerpunktgebiete
Treibach-Althofen,
Reutte und Leoben

Nickel (Ni): Die Verteilung der Ni-Konzentrationen zeichnete sich generell durch große Variabilität aus. Aus einer breiten, eher unterdurchschnittlichen Matrix ragten, seit vielen Aufsammlungen unverändert, bundesweit einzelne Punkte mit sehr hohen Werten heraus (z. B. Treibach/Althofen, Leoben, Bad

Nickel
punktuelle
Schwerpunktgebiete

Sauerbrunn). Die durchschnittliche Abnahme über den Gesamtzeitraum ist statistisch signifikant, 2015 gab es demnach auch die niedrigsten mittleren Werte (Median 1,0/0,9 µg/g).

Blei
Schwerpunktgebiet
Süden

Blei (Pb): Im Süden Österreichs wurden signifikant höhere Konzentrationen gegenüber dem Rest des Landes nachgewiesen. Dies hat geogene und lokale industrielle Gründe. Weiters waren im Rheintal, im Raum Leoben und bei Bad Sauerbrunn erhöhte Werte zu finden. Die Abnahme der Pb-Konzentrationen ist seit Beginn der Untersuchungen kontinuierlich und so stark wie bei keinem anderen Element (Median 2,2/1,9 µg/g).

Antimon
Schwerpunktgebiete
Norden, Nordosten
und Alpenvorland

Antimon (Sb): Die Konzentrationen im Norden, Nordosten und dem Alpenvorland waren signifikant höher als jene der anderen Raumeinheiten. Besonders hohe Konzentrationen wiesen die Sammelpunkte im Alpenvorland im weiteren Umfeld der Westautobahn, im Unterinntal und im Rheintal auf. Dies bestätigt die Rolle von Sb als besonders guter Indikator für Einflüsse aus dem Verkehr. Die Abnahme seit 2005 ist signifikant, was aber auch mit einer Reduktion der Punkte, vor allem in der Nähe von verkehrsreichen Regionen (z. B. dem Inntal), in Verbindung stehen könnte (Median 0,094/0,072 µg/g).

Vanadium
Schwerpunktgebiete
Treibbach/Althofen
und Nordosten

Vanadium (V): Der höchste gemessene V-Wert (fast das 20-Fache des Medians) stammte, wie auch in allen vorherigen Aufsammlungen, aus Treibbach/Althofen. Ansonsten unterschied sich der Nordosten Österreichs signifikant von den anderen Regionen. Verbrennungsprozesse, lokale Erdölförderungen, Zementwerke im Wiener Raum sowie die Raffinerie Bratislava sind mögliche Einflüsse. Die V-Konzentrationen sind über den Beobachtungszeitraum hinweg signifikant gesunken, auch wenn Standorte mit Höchstwerten beinahe unverändert geblieben sind (Median 1,2/1,1 µg/g).

Zink
Schwerpunktgebiete
landwirtsch. und
industriell geprägt

Zink (Zn): Erhöhte Zn-Konzentrationen fanden sich einerseits vor allem in Gebieten mit intensiver Tierhaltung (Schweinemast), wie in der SO-Steiermark oder im NÖ Alpenvorland, aber auch in der Umgebung von einschlägigen Industriebetrieben, wie im Unterinntal, im Rheintal oder bei Graz. Die Abnahmen der österreichweiten Zn-Konzentrationen seit Untersuchungsbeginn waren gering und nur knapp signifikant (Median 24/23 µg/g).

Schwefel
Schwerpunktgebiete
industriell und
durch Hausbrand
geprägt

Schwefel (S): Zonen mit hohen S-Durchschnittskonzentrationen waren in vielen Fällen Gebiete mit erhöhter Siedlungsdichte (Hausbrand) bzw. mit verstärktem Industrevorkommen (vor allem der Großraum Wien, der Raum St. Pölten, das Rheintal, das Unterinntal sowie die Umgebung der Erdölförderanlagen). Einträge aus Tschechien sind zu vermuten. Die Abnahmen waren seit Beginn der Untersuchungen signifikant, allerdings stagnieren diese seit 2010, was in einem vermehrten Einsatz nicht fossiler Brennstoffe (z.B. Holz) als Folge von Klimaschutzmaßnahmen begründet sein könnte, sowie evtl. geringe Einträge aus Tschechien vermuten lässt (Median 850/810 µg/g).

Stickstoff
Schwerpunktgebiet
nördl. Alpenvorland

Stickstoff (N): Die mit Abstand höchsten Konzentrationen lagen alle im nördlichen Alpenvorland und waren primär landwirtschaftlich bedingt (Viehhaltung, Einträge: Ammonium). Außerdem gab es erhöhte Konzentrationen in Ballungsräumen (Emissionen aus dem Verkehr, Einträge: NO_x). Die Konzentrationen der Aufsammlungen 2005 und 2010 sind in sich sehr ähnlich, jene von 2015 deutlich geringer (Median bei 10.200/9.653 µg/g).

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)

Die Ergebnisse der PAHs zeigten einerseits regional sehr spezifische Profile und andererseits eine große Variabilität in der Verteilung einzelner PAHs an den unterschiedlichen Standorten. Viele hochmolekulare PAHs [Coronen (Cor), Benzo(a)pyren (BaP), Benzo(k)fluoranthren (BkF), Dibenzo(a,h)anthracen (DBA)] wiesen deutlich erhöhte Konzentrationen im Norden und Osten des Landes auf. Niedermolekulare PAHs [(Acenaphten (Ace), Acenaphtylen (Acy), Benzo(a)-anthracen (BaA), Reten (Ret)] sind teilweise relativ gleich verteilt über Österreich oder in Vorarlberg und Tirol erhöht [Naphthalin (Nap), Fluoren (Fln)]. Standorte mit besonders auffällig hohen PAHs sind Treibach/Althofen, Hardegg, Apetlon, Edelsthal und Leoben.

Variabilität in der Verteilung

Die Ergebnisse brachten eine gute Differenzierung der Standorte nach Herkunft der PAHs: Pyrogene PAHs dominierten vor allem in den Ballungszentren, petrogene PAHs (solche, die primär aus der Erdölindustrie stammen) fanden sich vor allem in Gegenden abseits lokaler Emittenten und scheinen von weiten Verfrachtungen geprägt zu sein.

Quellenzuordnung möglich

Phenanthren beherrschte quantitativ überproportional das Spektrum der analysierten PAHs und dominierte somit auch die Summe der EPA-16-PAHs. Es korrelierte mit kaum einem anderen PAH, während die hochmolekularen PAHs untereinander gut sowie auch teilweise mit den leichtflüchtigen PAHs korrelierten.

Phenanthren dominiert

Die Korrelation der Schwermetall- mit den PAH-Daten brachte einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen Reten und Cd – beides Indikatoren für Hausbrand. Außerdem korrelierten die meisten hochmolekularen PAHs mit den Elementen Al, Cr, Fe, was einen Eintrag all dieser Substanzen über Partikel vermuten lässt, die aus dem Bodestaub kommend durch den Wind vertragen werden. Für die Elemente Cu, Hg, Ni, Zn und N konnten keine Korrelationen mit den PAHs festgestellt werden.

Korrelation mit einzelnen Metalldaten

Im Vergleich mit früheren Studien in Österreich bzw. internationalen Studien nach derselben Methode waren die Konzentrationen dieser Studie überraschend niedrig. Die Werte der Aufsammlung 2015 lagen selbst in Gebieten mit erwartbar hohen Werten fast immer unter oder im Bereich der „Hintergrundwerte“ vergleichbarer Studien. Dies ist vermutlich auf die extremen Temperaturen (Hitzeperioden; Übergang Gas-/Partikelphase) und auf ungleich verteilte, oft kleinräumige Starkniederschlagsereignisse im Aufsammlungssommer zurückzuführen. Auch andere, temperaturbedingte Zersetzungsprozesse, wie Photodegradation – unter dem Einfluss des im Jahr 2015 ebenfalls erhöhten Ozons – bzw. Reaktionen der PAHs mit NO_x und anderen Luftschadstoffen scheinen ein Grund zu sein.

Vergleichbarkeit kaum gegeben – primär klimatische Ursachen

Conclusio

Im Allgemeinen ist in Österreich ein Rückgang der Schwermetalldepositionen zu verzeichnen. Bis auf As und Cr zeigen alle Elemente einen signifikanten Rückgang seit 1995. Dies soll aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass einzelne Elemente seit 2010 zumindest leicht zugenommen haben (Co, Fe, Al).

Schwermetalle Rückgang auf nationaler Ebene...

**...aber
steigende Werte
an Hotspots**

Bedenklich stimmt aber, dass gerade Standorte mit Höchstwerten in Österreich – und manche dieser Werte sind sogar Höchstwerte in ganz Europa – diese Werte seit vielen Jahren unverändert aufweisen. In Einzelfällen sind diese sogar noch gestiegen. Hier ist allen voran der Industriestandort Treibach/Althofen zu nennen, in abgeschwächter Form gilt dies auch für den Raum Reutte, den Raum Leoben – beides ebenfalls Industriestandorte – und Bad Sauerbrunn (Nordburgenland). Das Unterinntal und das Rheintal gehören als dicht besiedelte Regionen hier ebenfalls dazu. Nicht zuletzt aufgrund dieser Ausreißer, die gegenläufig zu den allgemeinen Trends stark erhöhte und zum Teil steigende Belastungen aufweisen, wäre eine Fortsetzung des Moos-Monitorings von hoher Relevanz, weil es für ganz Österreich Grundlagendaten liefert, auf Basis derer Maßnahmen zum Schutz der AnrainerInnen und ihrer Lebensräume getroffen werden können.

PAHs

Die Ergebnisse der PAH-Analytik waren beeinträchtigt durch extrem abweichende und diverse Klimabedingungen vor und während der Aufsammlung (Hitze, Starkregenfälle, Photodegradation durch sehr hohe Ozonwerte). Die PAHs zeigten trotzdem plausibel erklärbare Verteilungsmuster. Die Ermittlung der Quellen der PAHs über Verhältnisberechnungen funktionierte teilweise gut. Die Vergleichbarkeit mit anderen Studien im In- und Ausland über Absolutwerte war aber aufgrund der vergleichsweise sehr niedrigen Werte schwierig. Trotz aller Probleme in diesem Teil der Untersuchung ist ein PAH-Monitoring mittels Moosen auch in künftigen Wiederholungen anzustreben, weil diese toxischen organischen Substanzen eine wertvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der Metalle darstellen und in Kombination mit diesen eine bessere Eingrenzung der Quellen ermöglichen. Ihre öko- und humantoxikologische Relevanz wurde bereits in vielen anderen Studien nachgewiesen.

**Moos-Monitoring –
kostengünstig und
höchst zuverlässig**

Es soll nicht vergessen werden, dass das Moos-Monitoring im Vergleich zu technischen Messungen ein extrem kostengünstiges Verfahren ist, welches im Falle der Schwermetalle als einziges dichtes, flächendeckendes Monitoringnetz bereits über lange Zeitreihen verfügt. Auch steht es technischen Messungen qualitativ um nichts nach und ist diesen wegen der langen Akkumulationszeiträume und der damit besseren Analysengenauigkeit in vielen Fällen sogar überlegen. Dies gilt im Besonderen auch für das Monitoring von PAHs, weil es für diese bislang kein vergleichbar dichtes Messnetz gibt und die existierenden Messstellen auf BaP beschränkt sind. Auch aus diesem Grund ist eine Verdichtung der Probenahmepunkte auf ein Niveau wie in den früheren Untersuchungen wünschenswert. Dadurch würden Problemregionen ersichtlich werden und die Ergebnisse dieser Untersuchungen könnten somit als Ausgangspunkt für regionale Folgeuntersuchungen (umweltpolitisch, technisch, gesundheitsbezogen) dienen.

SUMMARY

The use of mosses for monitoring atmospheric metal and nitrogen deposition has been used successfully in many European countries since the early 70ties of the last century. The underlying method has been proven in many studies and is cheap in costs for estimating recent atmospheric depositions of many pollutants, including metals, nitrogen and PAHs.

In Austria this method has been used since a pilot study in the year 1991. Since 1995, it came in 5-year intervals to nation-wide investigations. The present study was conducted as part of a project of the "ICP Vegetation" - and thus within that UNECE program, which is part of the "Working Group on Effects under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)" is. In that programme 31 European countries were participating, as well as 15 other countries such as the Turkey, seven republics of the former Soviet Union, but also countries in Asia (such as India, Mongolai, South Korea). In these non-European countries mostly only individual regions were sampled.

Methods

The methods were based on an international protocol that regulates sampling, sample preparation and analysis. Samples represent the deposition of the last 2½ years.

For cost reasons in the present study in Austria a reduction of the sampling points from 220 to 75 was made. For 50 sampling sites the relevant selection was made based on statistical procedures in order to make this sampling period comparable to previous studies. Data of these 50 sites were passed on to ICP Vegetation. Additionally, 25 points were subjectively selected, focusing on locations that were striking in previous sampling periods. The collection of samples was carried out from July 20 to September 10, 2015.

For monitoring the moss species *Pleurozium schreberi* was primarily (26 samples) used, additionally used species were *Hylocomium splendens* (19), *Hypnum cupressiforme* (18), *Abietinella abietina* (8) and *Scleropodium purum* (4).

Heavy metals, aluminium, nitrogen and sulfur were investigated. A microwave-assisted total digestion with nitric acid, hydrogen peroxide, hydrofluoric acid followed by boric acid complexation for analysis of elements (except nitrogen) was performed. Digests were analyzed for aluminum (Al), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), zinc (Zn) by means of ICP-OES, cadmium (Cd), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), lead (Pb), vanadium (V), by ICP-MS, mercury (Hg) by CV-AAS, arsenic (As) by FI-GF-AAS and antimony (Sb) by GF-AAS. Total nitrogen was determined by elemental organic analysis.

For the first time all 16 EPA-PAHs as well as coronene, retene and nitro-pyrene were analyzed. For this purpose Soxhlet extraction (n-Hexane) was used, followed by analysis using GC-MS-MS.

On statistical methods "Multivariate Generalized Linear Mixed Models" were calculated, depending on validity and need Spearman rank correlation coefficients, analysis of variance (ANOVA), Multiple Range Test and principal component analysis (PCA) were used too.

Reduction of the sampling points

Moss species

Analyzed elements and compounds

Statistics

Maps The results are presented for the metals and PAHs beside tables in map form. As type of representation point maps were selected in which the measured values are given as absolute values. Furthermore, maps were created, which reflect the changes in the various elements since the beginning of the sampling in 1995, for some elements since 2000. This palette is complemented by maps showing the sum of all elements and PAHs.

Results for elements (heavy metals, Al and non-metals S, N)

Aluminum (Al): Al has a high percentage in soils and is therefore found together with Cr and Fe and used as an indicator of secondary contamination by wind blown soil particles. The east and southeast of Austria showed significantly increased Al values, because these areas are characterized by extensive agriculture and viticulture and therefore, soils which are only periodically covered by vegetation. The decrease of Al since 2000 over the whole period was significant, although slightly higher than in the 2010 collection. (Median 690/600 µg/g; 1st value: all locations, 2nd value: only those 50 sites will be the used for comparison/ICP)

Arsenic (As): As in all previous studies, As concentrations were elevated particularly in the northeast of Austria (Region 2). These differed significantly from the rest of Austria. Causes for the increased values should include soil dust with arsenical pesticides, which have been used for years, especially in the vineyards, as well as spread by concrete plants. Particularly elevated levels were found at Bad Sauerbrunn. Although concentrations decreased in Austria over the years, this decrease is not significant. (Median 0.11/0.094 µg/g)

Cadmium (Cd): Southern Austria differed in this study significantly from all other regions. The high content of Cd in local ores plays a special role, as well as the fact that due to the reduced number of sites, single individual locations with elevated concentrations within these previous mining areas (such as Zell-Pfarre) were more influential. Further, significantly polluted areas were, as in previous studies, the Inn Valley, the region around Bad Sauerbrunn and interestingly the IM-site Zöbelboden. Since Cd is widespread because of its mobility by long-distance transport, input from this source is important. The decrease of Cd concentrations since 1995 was significant. In contrast steadily unchanged high concentrations can be found at individual locations. (Median 0.1/0.099 µg/g)

Cobalt (Co): The east and southeast of Austria showed higher concentrations than the other regions. This can be traced back in Central Burgenland to geogenic influences as well as to the ceramic and glass industries. In NE-Austria flyash from domestic heating and oil production is an additional source. Co was decreasing significantly since 1995, although compared to the year 2010, a slight increase was recorded. (Median 0.31/0.26 µg/g)

Chromium (Cr): The eastern region showed elevated levels, which were also due to soil dust (see Al) and from fertilizer chromium inputs. Higher concentrations were found as in the previous collections in the area of Leoben, in the region of oil production facilities in the Weinviertel and in Treibach/Althofen. Cr is beside As the only metal which shows no significant decrease in the overall investigation period. On the contrary, the middle value of 2015 is the second highest since the start of the investigations. (Median 1.4/1.0 µg/g)

Copper (Cu): As in all previous studies the Lower Inn Valley (including adjacent valleys) had despite substantial reductions in sampling points in this area, striking high Cu concentrations. All sites of this area showed values that were far above the national average ($> 7 \text{ g/g}$). Cu-containing pesticides used in viticulture resulted in NO Austria to increased concentrations, as well as Cu which was introduced from pig fattening into the soils. The decrease of Cu concentrations was significant over all years, although the results of this study were strongly influenced by the relatively small number of collection points in the Lower Inn Valley. (Median 4.2/4.1 $\mu\text{g/g}$)

Iron (Fe): The Fe concentrations were elevated in eastern Austria, the reasons are similar to Al or Cr. Especially locations on exposed dry grasslands in the midst of farmlands were affected. The area around Leoben was also characterized by somewhat higher values and a local origin. The Fe concentrations have been decreasing over the investigation period since 1995, but the calculations show only a low significance. Mean and median had increased even slightly since of 2005. (Median 390/340 $\mu\text{g/g}$)

Mercury (Hg): The concentrations of the individual regions did not differ significantly. However, the variance between locations was considerably. Locally significantly elevated levels were found in the Leoben area and the Rhine Valley. After increases between 1995 and 2005, the decrease since then was considerably (and statistically significant). (Median 0.037/0.034 $\mu\text{g/g}$)

Molybdenum (Mo): As in previous years, in the Treibach/Althofen maximum values that are thirty times higher than the average were found. This is an absolute peak even by European standards. In Reutte (Tirol) values have declined, but were still very high. The same applies to the area around Leoben. The values have significantly decreased on average since 1995, but not so in Treibach/Althofen. (Median 0.25/0.245 $\mu\text{g/g}$)

Nickel (Ni): The distribution of Ni concentrations was characterized generally by large variability. From a broad, rather below average matrix, individual points (e.g. Treibach/Althofen, Leoben, Bad Sauerbrunn) poke out with very high values – an unchanged situation for many collections. The average Ni-concentration decreased over the whole period is statistically significant, in 2015 there were the lowest mean values since the beginning. (Median 1.0/0.9 $\mu\text{g/g}$)

Lead (Pb): The southern Austria was significantly different from rest of the country. This has geogenic and local industrial reasons. Furthermore, in the Rhine Valley, in the Leoben area and in Bad Sauerbrunn values were increased. Pb concentrations continuously decreased since the beginning of the investigation. (Median 2.2/1.9 $\mu\text{g/g}$)

Antimony (Sb): The concentrations in the North, Northeast and in the Alpine foothills were significantly higher than those of the other room units. Particularly high concentrations were found at the sampling points in the Alpine foothills influenced by the “Western Highway”, in the Lower Inn Valley and in the Rhine Valley. This confirms the role of Sb as a particularly good indicator of influences from road traffic. The decline since 2005 was significant, but could be even a result of the reduction of points, especially in regions with high road traffic (for example, the Inn Valley). (Median 0.094/0.072 $\mu\text{g/g}$)

Vanadium (V): The highest measured V value (almost 20 times the Median) came, as in all previous collections, from Treibach/Althofen. Furthermore, the Northeast differed significantly from the other regions. Combustion processes, local oil extraction, cement works in the surrounding area of Vienna and Bratislava refinery were reasons for this. The V concentrations declined significantly over the observation period, although sites with maximum values have remained almost unchanged. (Median 1.2/1.1 µg/g)

Zinc (Zn): Elevated Zn concentrations were found on the one hand particularly in areas with intensive livestock production (pig) as in the SO Styria or northeast foothills but also around relevant industries as in the Lower Inn Valley, the Rhine Valley or around Graz. The decrease of the Austrian Zn concentrations since study start were low, and little significant. (Median 24/23 g/g)

Sulfur (S): Zones with high average concentrations were often areas with high population density (domestic fuel) or manifold industrial areas (especially the greater Vienna area, St. Pölten area, Rhine Valley, Lower Inn Valley) and around the oil-producing pits. Long range transport from the Czech Republic can be presumed. Declines were significant, however, these were stagnant since 2010 which could be due to an increased use of non-fossil fuels for reasons of reduction of greenhouse gases. (Median 850/810 g/g)

Nitrogen (N): By far the highest concentrations were all in the Alpine foothills and could be derived primarily from agricultural (livestock) sources (input by ammonium). In addition, there were increased concentrations in urban regions (emissions from transport - entries by NO_x). The concentrations of the collections made in 2005 and 2010 were very similar in themselves, those of 2015 considerably lower. (Median of 10,200/9653 µg/g)

Results PAHs

The results of the PAH-analysis showed one hand, regional differences, and on the other hand a large variability in the distribution of the individual PAHs at the different locations. Many high molecular weight PAHs [Coronene (Cor), Benzo(a)pyrene (BaP), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Dibenzo(a,h)anthracene (DBA)] had significantly elevated levels in the north and in the east of the country. Low molecular weight PAHs [(Acenaphtene (Ace), Acenaphtylene (Acy), Benzo(a)anthracene (BaA), Retene (Ret)] were partly evenly distributed over Austria or were increased in Vorarlberg and The Tyrol [Naphtaleine (Nap), Fluorene (Flu)]. Locations with particularly striking high PAH concentrations were Treibach/Althofen, Hardegg, Apetlon, Edelsthal and Leoben.

The results brought a good differentiation of the sites regarding the origin of PAHs: Pyrogenic PAHs dominated especially in the metropolitan areas, petrogenetic PAHs were found mainly in areas away from local sources and were characterised by long range transport.

Phenanthrene dominated

Phenanthrene dominated quantitatively disproportionately the range of analyzed PAHs and thus also dominated the sum of EPA 16 PAHs. It correlated with no other PAH, while the high molecular weight PAHs well with each other, and partly with the volatile, correlated.

The correlation of the heavy metal data with those of PAHs brought a highly significant association between retene and Cd, both indicators of domestic heating. In addition, most high molecular weight PAHs correlated with the elements Al, Cr, Fe, suggesting an entry of all these substances on particles that were coming out of the ground dust and transported by the wind. For the elements Cu, Hg, Ni, Zn and N no correlations with the PAHs were detected.

The comparability with previous studies in Austria and international studies by the same method was very difficult. The values of the collection in 2015 were even in areas with high expected values almost always under average or in the field of "background levels" of comparable studies. We attribute this to the extreme temperatures (which lead to incalculable conversion in the gas/particle phase) and unevenly distributed, often small-scale heavy precipitation events in the collection summer, as well as to other, temperature-induced depletion processes such as photodegradation like those under the influence of ozone, which was also increased in summer 2015.

difficult comparability with previous studies

Conclusions

In general a decline of metal depositions could be observed in Austria. Except for As and Cr all the elements showed a significant decrease since 1995. However, this should not cover, that certain elements have increased at least slightly since 2010 (Co, Fe, Al).

general decline of concentrations

Concern is however, that in some locations, with far above average highs in Austria, and some of these values are maximum values even in Europe, for many years these values exhibit unchanged and in some cases they were even increased. Here especially the location Treibach/Althofen has to be mentioned, this also goes for the area around Reutte, area around Leoben and Bad Sauerbrunn in a weakened form. The Lower Inn Valley and the Rhine Valley can be included here also, both are densely-settled areas. Due to these incoherencies to the general trend, a continuation of the moss-monitoring would be of high relevance because it delivers the underlying data evidence to apply appropriate measures to protect the residents and their habitats.

increasing values at several hotspots

The results of the PAH analysis were affected by extremely deviating and diverse climatic conditions before and during the collection (heat, heavy rainfall, photodegradation by very high levels of ozone). Nevertheless, the PAHs showed plausibly explainable distribution pattern. The determination of the sources of PAHs on ratio calculations brought good results in many cases too. The comparability with other Austrian studies or international studies was difficult due to the comparatively very low values, which were a result of processes given above. Despite all the problems in this part of the investigation PAH monitoring by mosses would be desirable in future repetitions because these toxic organic substances are be a valuable addition to the metals and their human- and ecotoxicological relevance in many other studies was demonstrated.

PAHs

It should not be forgotten that the moss monitoring is a comparable inexpensive method compared to technical measurements. It is the only dense, nationwide monitoring network that has a long time series of data in the case of heavy metals. In terms of results moss monitoring is comparable to technical measurements and is sometimes even superior because of the long accumulation time-space and therefore better analytical accuracy. This applies in particular also for

Moss monitoring – what else?

PAHs, where there is currently no comparable, dense measuring network and the existing measuring sites are limited on BaP. Also for this reason, a consolidation of sampling sites would be desirable to levels as there were in the previous studies. This would facilitate the identification of problem regions and the results of these studies can therefore serve as a starting point for regional follow-up studies (in terms of environmental policy, technical or health related).