

## **Studie zur Abklärung der erhöhten Schwermetallgehalte in Moosen am Standort Schattwald im Bezirk Reutte**

Georg J. LAIR, Walter EGGER und Christian SCHWANINGER✉

Abteilung Waldschutz, Amt der Tiroler Landesregierung, Bürgerstraße 36, 6020 Innsbruck

✉ Tel.: +43 0512 508 4600; waldschutz@tirol.gv.at

### INHALTSVERZEICHNIS

1. Hintergrund und Aufgabenstellung .....	2
2. Material und Methoden .....	3
2.1 Standorte und Probenahme .....	3
2.2 Analysen .....	5
3. Ergebnisse und Diskussion .....	5
3.1 Böden.....	5
3.2 Metallgehalte der Böden im Königswasseraufschluss und im NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Extrakt.....	8
3.3 Metallgehalte der Karst- und Kluftgrundwässer .....	13
4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	15
5 Literatur .....	16
6 Anhang: Bilder Quellwasserentnahmestellen .....	17

## 1. Hintergrund und Aufgabenstellung

Moose eignen sich gut, um Einträge von Schadstoffen (Schwermetalle und teilweise auch organische Verbindungen) aus der Atmosphäre zu bestimmen. Mangels Wurzeln und Leitsystemen nehmen Moose Wasser, Nähr- und Schadstoffe aus der Atmosphäre direkt über ihre Zellwände auf. Einige organische Verbindungen werden zuvor noch von Bakterien, die auf den Moosblättchen leben, abgebaut, sodass Schadstoffkomponenten den Moosen sogar als Nahrung dienen können. Grundsätzlich stellen wiederholte Moosanalysen eine vergleichsweise sehr kostengünstige Methode des Umweltmonitorings dar, welche wichtige Informationen zur räumlichen und zeitlichen Verteilung von Luftschadstoffen liefern kann.

Seit 1995 wurden in Österreich in Fünf-Jahres-Abständen Moosanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse des jüngsten "Moos-Monitoring" des Umweltbundesamts (UBA 2016) zeigten an mehreren Standorten in Österreich einen kontinuierlichen signifikanten Rückgang der Schwermetallbelastung seit Beginn der Messungen. An einzelnen Standorten erreichten jedoch die Moosgehalte europäische Höchstwerte an unterschiedlichen Metallen. Als "bedenklich" bezeichnet das Umweltbundesamt, dass gerade diese Standorte seit vielen Jahren keine Veränderung aufweisen. Darum wurde zum Beispiel der Standort Schattwald im Tannheimertal (Bezirk Reutte) als „TOP 50“-Standort des Biomonitoring-Programms ausgewiesen. Seit mehreren Beprobungen werden dort immer wieder erhöhte Schwermetall-Konzentrationen gemessen. Die Konzentrationen von Co, Cr, Ni und V stiegen laut UBA sogar seit dem Jahr 2000 kontinuierlich an, wobei bisher keine Zuordnung der Einträge aus einer klar definierten Quelle möglich war. Hohe Werte an Al, Cr und Fe lassen zwar die Vermutung einer Verschmutzung durch Bodestaub zu, was allerdings über Jahrzehnte hinweg für die Studienautoren des Moos-Monitoring-Reports als fragwürdig erscheint (UBA 2016). Die Konzentrationen von Co (Höchstwert in Österreich), Ni und V (beide Male zweithöchste Werte in Österreich) lassen die Studienautoren auf einen Einfluss der Metallindustrie aus dem nahe gelegenen Raum Füssen (Maschinenbau, Erdgasverteiler) schließen.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass im Bericht des UBA (2016) Differenzen zwischen den Aussagen im Text und den Zahlenwerten im Anhang des Berichts feststellbar sind. So waren laut Tabellenwerte in der Aufsammlung 2015 (Seiten 115-117, UBA 2016) die Moosgehalte am Standort Schattwald für Fe, Cr und Ni am höchsten in ganz Österreich, für As, Co und V am zweithöchsten. Eine kontinuierliche Zunahme der Metalle Co, Cr, Ni und V in Schattwald seit 2000, wie auf Seite 93 im UBA Bericht (2016) angeführt, ist aus den Graphiken im Anhang des Berichts nicht ableitbar (Seiten 160-175, UBA 2016).

In der vorliegenden Studie wurde nun der Frage nachgegangen, ob die hohen Metallgehalte in den Moosen auch die geologisch-bodenkundliche bzw. hydrochemische Situation in Schattwald spiegeln. Erhöhte Metalleinträge über die trockene und nasse Deposition erhöhen die Gehalte in den obersten Bodenschichten und beeinflussen dadurch auch die Inhaltsstoffe der Oberflächen- und Quellwässer. Eine charakteristische Abnahme der Schwermetallkonzentration mit zunehmender Bodentiefe als auch messbare Metallkonzentrationen in den (oberflächlichen) Quellwässern wären zu erwarten. Dazu wurden im Frühjahr 2017 Bodenproben aus unterschiedlichen Bodentiefen im Umkreis der Moosprobensammelstelle des Umweltbundesamts entnommen und auf ihre mobilen und mineralisch gebundenen Metallgehalte untersucht. Zusätzlich wurden Wasserproben aus drei Quellen im Untersuchungsgebiet entnommen und ihre Metallgehalte bestimmt.

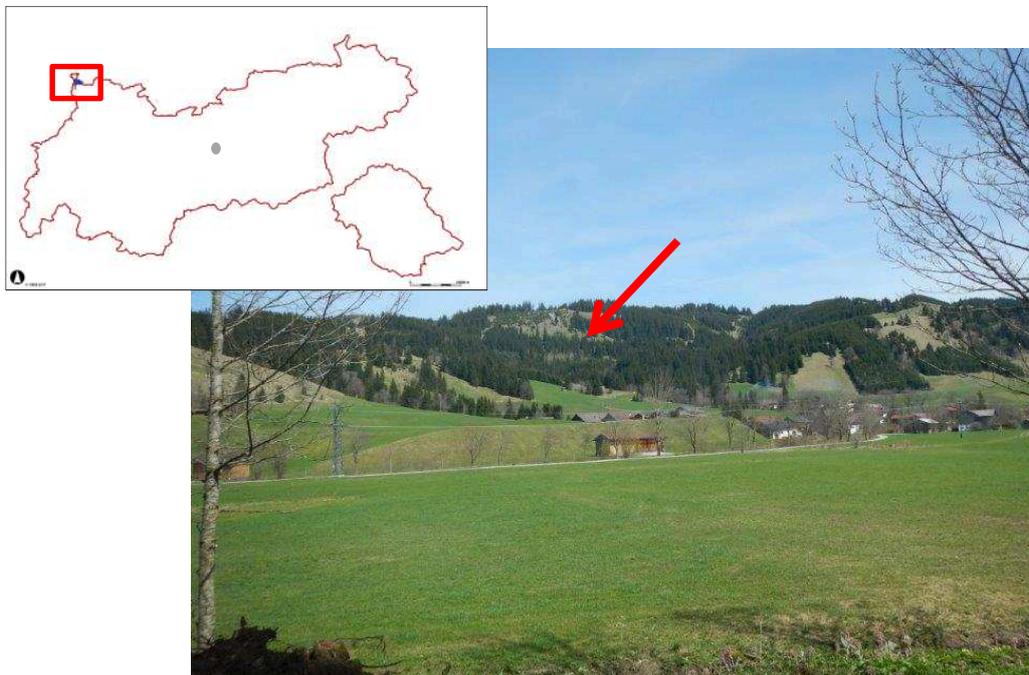
## 2. Material und Methoden

### 2.1 Standorte und Probenahme

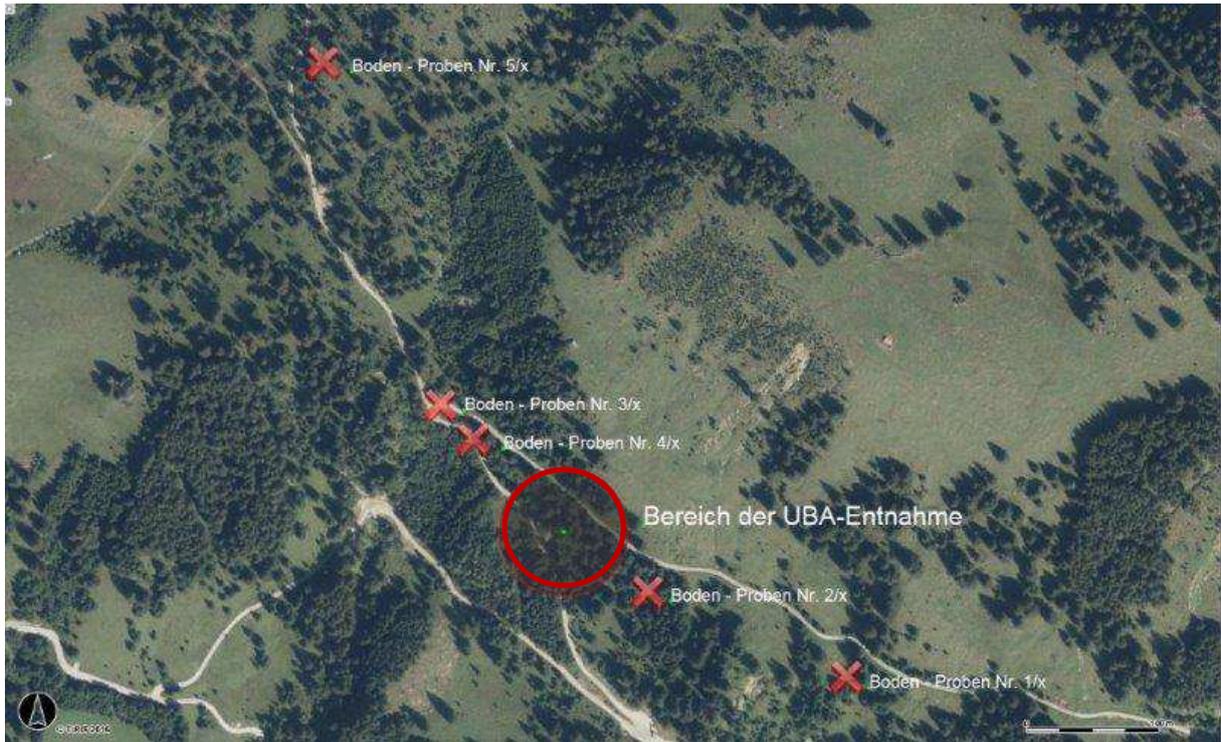
Am 12. April 2017 wurden entlang des süd-exponierten Beprobungshanges in Schattwald/Tannheimertal, Nordtirol (Abbildung 1), drei ungestörte Bodenprofile, Bodenmaterial auf zwei Standorten, der eine auf einer Forststraße (Forstwegbelag als eine Mischung aus Kalksplitt und natürlich gewachsenen Boden) und der andere direkt neben der Forststraße gelegen, sowie drei Wasserquellen beprobt. Alle Beprobungsstandorte befinden sich in unmittelbarer Nähe zum Moosprobenstandort des Umweltbundesamtes. Die einzelnen Beprobungsstandorte sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Die drei Standorte im natürlichen Gelände wurden aufgrund ähnlicher Kriterien wie in der Moosstudie des Umweltbundesamts ausgewählt (i.e. hoher Moosanteil; mind. 5 m Abstand zu Forststraßen; 5 m Mindestabstand von der Bodenprojektion der äußersten Baumäste).

Die Bodenproben wurden mittels einer Plastikspachtel aus geöffneten Bodenprofilen bzw. direkt auf der Forststraße entnommen und in Plastikbehältern gesammelt. Das Probenmaterial wurde luftgetrocknet und auf < 2 mm gesiebt. Die Wasserproben wurden im Gelände in laborgereinigten Plastikfläschchen gesammelt. Bilder zu den einzelnen Wasserprobestellen sind im Anhang abgebildet.

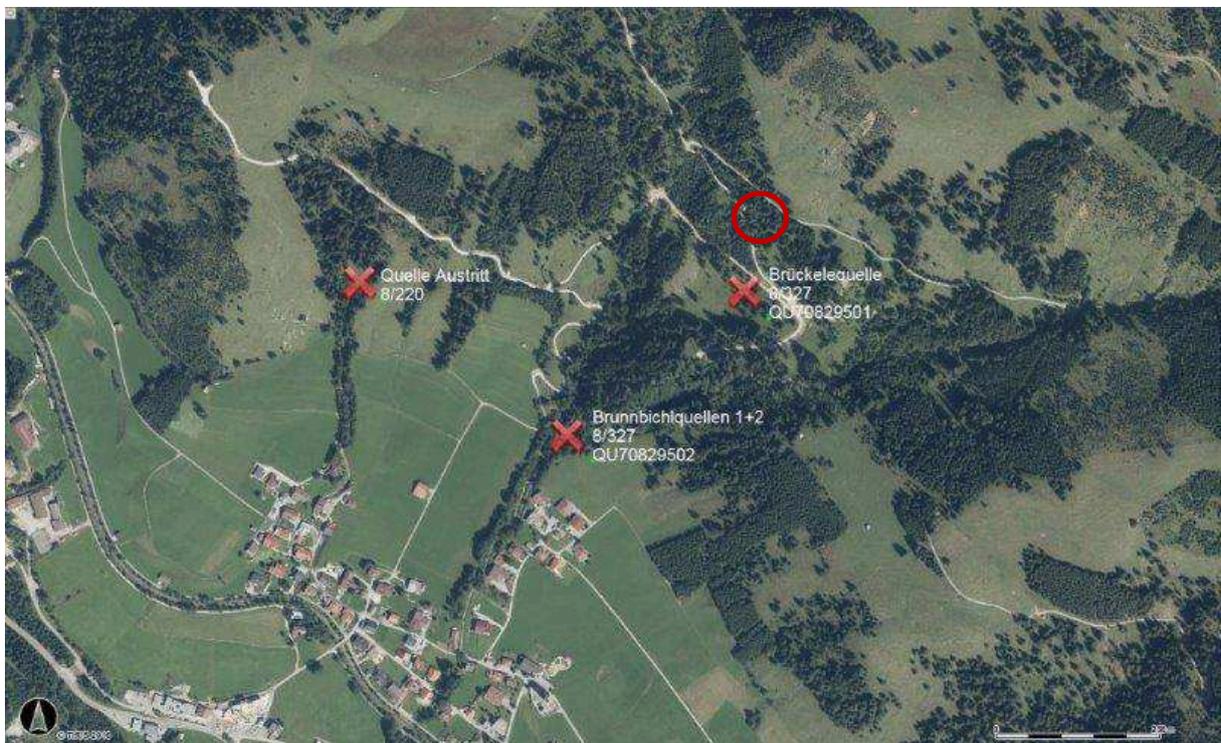
Wie in den Abbildungen 1 bis 3 gut ersichtlich, sind im Untersuchungsgebiet nur sehr wenige offene Bodenoberflächen zu finden. Grünland und Waldflächen prägen die Landschaft.



**Abbildung 1:** Untersuchungsgebiet und Blick auf den süd-exponierten Beprobungshang in Schattwald (Nordtirol). Der rote Pfeil zeigt die ungefähre Lage der Moosentnahmestelle des Umweltbundesamtes. Klima im Untersuchungsgebiet: ca. 1041 mm Jahresniederschlag, 5,5°C Jahresdurchschnittstemperatur (climate-data.org).



**Abbildung 2:** Lage der Beprobungsstandorte 1 bis 5 und die Lage der Moosentnahmestelle des Umweltbundesamts (UBA, roter Kreis). Standorte 1,2 & 5: Bodenprofile; Standort 3: Belag Forststraße; Standort 4: Mischboden neben Forststraße.



**Abbildung 3:** Lage der Standorte zur Beprobung der Quellwasser unterhalb der Moosbeprobungsstelle des Umweltbundesamts (roter Kreis). Beprobte Quellwasser: Fassung „Brunnbichlquelle“ (I); Wasseraustritt unterhalb der Quelfassung „Brückequelle“ (II) sowie Quellaustritt in einem Tälchen westlich davon (III; siehe Bilder im Anhang).

## 2.2 Analysen

Die luftgetrockneten Feinbodenproben (ÖN L1053-2012) wurden nach Wassergehalt (ÖN L1062-2003), Leitfähigkeit (ÖN L1099-2015), potentielltem pH-Wert (0,01 M CaCl<sub>2</sub> Lösung; ÖN L1083-2006) sowie nach ihren Metallgehalten sowohl im Königswasseraufschluss (ÖN EN 16174-2012) als auch im 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Extrakt (ÖN L1094-1-2016) analysiert. Der Königswasseraufschluss bestimmt den Gesamtgehalt der Metalle im Boden (ohne dem Anteil in den Metalloxiden), während die NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Extraktion die austauschbare und mobile (pflanzenverfügbare) Fraktion der Metalle erfasst. Die Wasserproben der Quellen wurden filtriert (<0,45 µm) als auch unfiltriert auf selektierte Metalle analysiert (EN ISO 11885, EN ISO 17294). Bei den Feststoffproben wurden As und Cd, bei den Wasserproben zusätzlich auch Co, Mo, Ni und V auf der ICP-MS gemessen (Perkin Elmer ELAN DRC-e). Die Bestimmung der jeweils restlichen Elemente erfolgte mittels ICP-OES (Spectro CIROS EOP). Die gemessenen Konzentrationen in den Bodenproben wurden in mg/kg ofentrockenen Boden umgerechnet.

Alle in den Normen bzw. Prüfvorschriften vorgegebenen Maximalfristen zwischen Probenahme und Analytik wurden eingehalten. Alle Analysen wurden in den akkreditierten Labors der Chemisch-technischen Umweltschutzanstalt (CTUA) im Amt der Tiroler Landesregierung ([www.tirol.gv.at/umwelt/ctua](http://www.tirol.gv.at/umwelt/ctua)) durchgeführt.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Böden

Die untersuchten Böden (Standorte 1, 2 und 5) sind typische (reliktische) Braunlehme, welche sich auf Kalk- und Dolomitgestein entwickelten. Am Standort 5 konnten zudem einzelne silikatische Gesteinsbeimengungen im Oberboden (A- und B1-Horizont) durch Umlagerungsprozesse (i.e. Gletschereinfluss) vorgefunden werden. In den folgenden Tabellen 1 bis 5 werden die gemessenen Bodenkennwerte der einzelnen Standorte gelistet. Die Böden haben eine lehmige Textur, die sich vorwiegend durch unterschiedliche Sandgehalte unterscheidet (festgestellt durch die Fingerprobe im Feld). Die pH-Werte liegen in den obersten Bodenhorizonten zwischen 5 und 6 und nehmen mit abnehmendem Bodenbildungseinfluss mit der Bodentiefe zu. Anzumerken ist hier, dass der Boden-pH in einer CaCl<sub>2</sub>-Lösung gewöhnlich einen um bis zu 0,6 tieferen pH-Wert ergibt als aktuell im Boden vorherrscht. Ein leicht saurer bis neutraler Boden-pH fördert eine starke Sorption und Komplexbildungen von kationischen Metallen an den mineralischen und organischen Bodenbestandteilen. Dies zeigt sich besonders in den Leitfähigkeitswerten von < 60 µS/cm in den Böden der Standorte 1, 2, 5. Auffallend ist ein pH-Wert über 7 an der Forststraße (Standort 3 und 4) durch die Beigabe von ortsfremden und feinkörnigen Kalksteinmineralen, das zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeitswerten führt.

**Tabelle 1: Beschreibung Standort 1**



Bodentyp:	Braunlehm		
Ausgangsgestein:	Dolomit, Kalk		
Horizonte	A	B	Brel.
Mächtigkeit (cm)	0-7	7-30	30+
Mischprobe aus (cm)	0-5	18-28	40-45
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,94	6,57	6,58
elektr. Leitf. (µS/cm)	59	37	21

**Tabelle 2: Beschreibung Standort 2**



Bodentyp:	Braunlehm		
Ausgangsgestein:	Dolomit, Kalk		
Horizonte	A	B	Brel.
Mächtigkeit (cm)	0-8	8-35	35+
Mischprobe aus (cm)	0-5	12-20	
pH (CaCl <sub>2</sub> )	6,03	6,34	
elektr. Leitf. (µS/cm)	38	33	

**Tabelle 3: Beschreibung Standort 3**



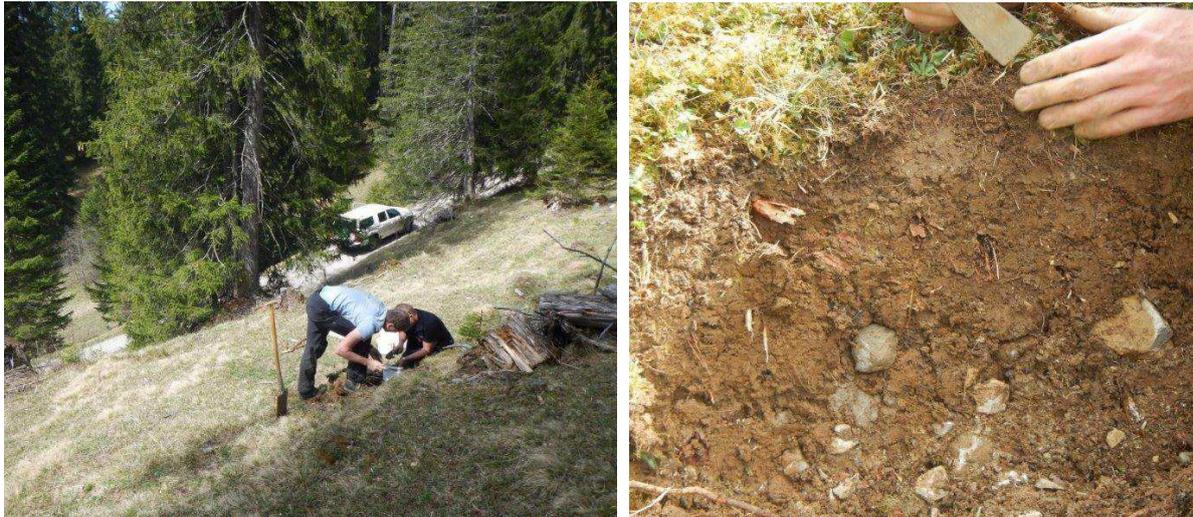
Bodentyp:	Lockersediment
Ausgangsgestein:	Dolomit, Kalk, Silikat
Horizonte	
Mächtigkeit (cm)	0-5
Mischprobe aus (cm)	0-3
pH (CaCl <sub>2</sub> )	7,38
elektr. Leitf. (µS/cm)	104

**Tabelle 4: Beschreibung Standort 4**



Bodentyp:	Braunlehm		
Ausgangsgestein:	Dolomit, Kalk		
Horizonte	A	Bt	B/C
Mächtigkeit (cm)	0-5	5-12	12+
Mischprobe aus (cm)	0-15		
pH (CaCl <sub>2</sub> )	7,55		
elektr. Leitf. (µS/cm)	115		

**Tabelle 5:** Beschreibung Standort 5



Bodentyp:	umgelagerter Braunlehm			
Ausgangsgestein:	Dolomit, Kalk, Silikat			
Horizonte	A	B1	B2	Brel.
Mächtigkeit (cm)	0-3	3-10	10-20	20+
Mischprobe aus (cm)	0-3	3-10	10-17	
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,11	5,61	6,47	
elektr. Leitf. (µS/cm)	54	33	42	

### 3.2 Metallgehalte der Böden im Königswasseraufschluss und im NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Extrakt

Die Gehalte an Metallen im Königswasseraufschluss sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Häufig beobachtete Hintergrundkonzentrationen in Oberböden (Scheffer/Schachtschabl, Lehrbuch der Bodenkunde) und die Metallkonzentrationen der Moose in der Aufsammlung von 2015 (UBA) sind ebenfalls in dieser Tabelle gelistet. Die Messergebnisse bestätigen eine unterschiedliche mineralische Zusammensetzung des Forstwegbelages (Standort 3) als die untersuchten Böden sowie eine Beeinflussung des Standorts 4 durch die Forststraße. Generell ist feststellbar, dass alle in den Moosen gemessenen Metalle sich auch im Königswasseraufschluss der Bodenproben wiederfinden lassen und die gemessenen Metallkonzentrationen sich dabei im mittleren bis oberen Bereich der typischen Hintergrundkonzentrationen von Oberböden einreihen. Die (Schwer-) Metallkonzentrationen sind durchwegs typisch für Braunlehme, welche durch die Lösungsreste der Karbonatverwitterung angereichert und geprägt werden. Die oft wechselnde chemische Zusammensetzung der Kalke und Dolomite spielt dabei eine wesentliche Rolle für die lokal unterschiedlichen Gehalte der Böden. So konnten etwa erhöhte Konzentrationen an Ni und Zn an den Standorten 1 und 2 festgestellt werden und sehr hohe Mo-Gehalte am Standort 5 ( $\geq 10$  mg/kg). Das Spurenelement Vanadium kommt in relativ hohen Konzentrationen von mehr als 80 mg/kg in allen Bodenschichten der Standorte 1, 2 und 5 vor (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Metallgehalte im Königswasseraufschluss der Böden (Standorte 1,2,3,4,5) und des Forstwegbelages (Standort 3) in Schattwald;  
 \*Bereiche häufiger Hintergrundgehalte im Oberboden (aus Scheffer/Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde , 15. Auflage, 2002); #Gehalte in den Moosen in Schattwald im Jahr 2015.

	Standort 1 0-5 cm	Standort 1 18-28 cm	Standort 1 40-45 cm	Standort 2 0-5 cm	Standort 2 12-20 cm	Standort 3 0-3 cm	Standort 4 0-15 cm	Standort 5 0-3 cm	Standort 5 3-10 cm	Standort 5 10-17 cm	Oberböden* (A-Horizont)	Moose#
	----- mg/kg TM -----											
Al	35623	38255	42922	37141	38006	7611	36785	43615	46504	47116	< 60000	3700
As	14,3	14,4	15,2	16,3	16,8	3,2	10,8	21,6	22,4	20,6	1 - 20	0,99
Cd	0,8	0,8	0,5	0,7	0,7	0,1	0,5	1,0	1,2	1,0	0,1 – 0,6	0,12
<b>Cr</b>	<b>47,2</b>	<b>49,5</b>	<b>51,9</b>	<b>48,2</b>	<b>50,2</b>	<b>8,0</b>	<b>45,8</b>	<b>48,8</b>	<b>50,9</b>	<b>49,3</b>	<b>5 - 100</b>	<b>9,5</b>
Fe	34957	38150	43826	40862	41706	6093	37830	43266	45703	48162	2000-50000	3400
<b>Co</b>	<b>14,4</b>	<b>16,0</b>	<b>18,2</b>	<b>18,2</b>	<b>17,5</b>	<b>2,1</b>	<b>12,3</b>	<b>15,7</b>	<b>16,0</b>	<b>14,2</b>	<b>1 - 40</b>	<b>0,93</b>
<b>Mo</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>&lt;2,1</b>	<b>10,0</b>	<b>10,6</b>	<b>10,3</b>	<b>0,2 - 5</b>	<b>0,31</b>
Ni	63,2	74,9	81,7	68,4	72,2	8,6	37,2	44,1	48,8	51,8	3 - 50	4,9
Zn	110	96,6	85,9	90,1	94,0	16,3	55,6	70,4	63,0	60,0	10 - 80	25
<b>V</b>	<b>87,0</b>	<b>88,1</b>	<b>95,1</b>	<b>87,7</b>	<b>88,3</b>	<b>18,5</b>	<b>62,8</b>	<b>121,7</b>	<b>126,4</b>	<b>128,7</b>	<b>8 - 60</b>	<b>11</b>

**Tabelle 7:** Mobile und austauschbare (pflanzenverfügbare) Metallkonzentrationen im Ammoniumnitrat-Extrakt (1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), wobei <BG...kleiner Bestimmungsgrenze; [NG]... kleiner Nachweisgrenze; ± .. Vertrauensbereich nach DIN 38402 Teil 51 oder Standardabweichung bei Mehrfachbestimmungen.

	Standort 1 0-5 cm	Standort 1 18-28 cm	Standort 1 40-45 cm	Standort 2 0-5 cm	Standort 2 12-20 cm	Standort 3 0-3 cm	Standort 4 0-15 cm	Standort 5 0-3 cm	Standort 5 3-10 cm	Standort 5 10-17 cm
	----- mg/kg TM -----									
Al	0,11	[0,009]	[0,009]	0,12	[0,009]	[0,009]	[0,009]	33,4	3,86	<0,10
As	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,01	<0,003	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	0,13	0,07	0,01
Cr	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,015]	[0,014]
Fe	<0,11	[0,013]	[0,013]	<0,11	[0,013]	<0,10	[0,013]	0,44	<0,11	[0,013]
Co	<0,11	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	0,11	<0,10	[0,012]
Mo	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]	[0,012]
Ni	0,13	<0,11	<0,11	0,11	<0,11	<0,11	[0,009]	0,60	0,29	<0,10
Zn	0,21	<0,11	[0,011]	0,13	<0,11	[0,011]	[0,011]	0,90	0,27	[0,011]
V	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]	[0,008]

Die Konzentrationen an Metallen wie Co und Ni (höchste gemessene Konzentrationen in den Moosen von ganz Österreich) sowie V (zweithöchster Mooswert Österreichs) zeigen eine leichte Zunahme mit der Bodentiefe (Tabelle 6). Ein anhaltender Eintrag über die nasse und trockene Deposition, wie im UBA Bericht vermutet, würde aber ein umgekehrtes Bild mit höchsten Konzentrationen im Oberboden und einen abnehmendem Konzentrationsverlauf im Tiefenprofil erzeugen. Eine langsame Verlagerung aus den oberen in tiefere Bodenschichten ist zwar aufgrund der etwas niedrigeren pH-Werte im Oberboden (hervorgerufen durch die Humusanreicherung und erhöhte mikrobielle Aktivität, laufende Säureeinträge mit dem Niederschlag und durch bodenbildende Prozesse) und die hohen jährlichen Niederschlagssummen (>1000 mm/Jahr) zu erwarten, würde aber aufgrund der relativ hohen Boden-pH Werte nicht ausreichen, um die laufenden Einträge aus der Atmosphäre stets in tiefere Bodenschichten (>10 cm) zu transportieren. Der Pflanzennährstoff Zn zeigt als einziges Metall eine deutliche Abnahme mit der Bodentiefe an den Standorten 1 und 5, was auf einen möglichen permanenten Zn-Eintrag aus der Atmosphäre hindeuten könnte. Wahrscheinlicher ist aber ein ausgeprägter Effekt der Wurzelpumpe an diesen zwei Standorten, wo das über die Wurzeln im Boden aufgenommene Zn sich über abgestorbene Pflanzenreste an der Bodenoberfläche anreichert. Durch das Fehlen von weiteren Untersuchungen (z.B. Durchführung sequentieller Extraktionen) kann jedoch an dieser Stelle nur über mögliche Verlagerungsvorgänge in Böden und mögliche Bindungsstärken spekuliert werden.

Für eine Beurteilung von Schwermetallen in Böden hinsichtlich ihrer ökologischen Bedeutung ist daher das Wissen über deren Pflanzenverfügbarkeit und Mobilität im Boden von großer Bedeutung. Es ist allgemein bekannt, dass durch das sogenannte „aging“ die Mobilität und somit Toxizität von Schwermetallen in Böden für Organismen abnimmt. Dies wird hervorgerufen durch die Immobilisierung der Metallionen durch zum Beispiel chemische und chemisch-physikalische Bindungen in und an neu gebildeten Oberflächen im Zuge der Pedogenese (z.B. Hydroxide und Oxidbildungen), durch Diffusionsvorgänge und Wanderungen in mineralische Zwischenschichten und dem chemischen Einbau in organische Verbindungen. Dadurch können Schadstoffe im Boden zuerst gepuffert und mit der Zeit zunehmend längerfristig fixiert und gespeichert werden (z.B. Sposito, 1989; Lair et al. 2008; Zehenter et al. 2009). Die Extraktion mit der schwachen Neutralsalzlösung 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ermöglicht in der Bodenkunde, wenn auch mit Einschränkungen, Aussagen über relevante mobile und somit pflanzenverfügbare und auswaschbare Metallanteile im Boden zu tätigen (Blum et al., 1996). In den untersuchten Böden in Schattwald werden nur sehr geringe Konzentrationen an mobilen Metallen gemessen. Viele der Konzentrationen liegen im nicht mehr messbaren Bereich (unter der Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze), was auf eine geringe Mobilität der Metalle schließen lässt (Tabelle 7). Die höchsten Konzentrationen an Al (0,08% der Konzentrationen im Königswasseraufschluss), Cd (13 %), Ni (1,4%), Zn (1,3%), Fe und Co (<1%) konnten im Oberboden (0-10 cm) des Standorts 5 nachgewiesen werden, was mit dem niedrigeren Boden-pH an diesem Standort korreliert (siehe Tabelle 5). Aus den obersten Bodenschichten der Standorte 1 und 2 konnten nur die Metalle Al, Cd, Ni und Zn in sehr geringen Konzentrationen mit der 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extrahiert werden (Tabelle 7).

**Tabelle 8:** Verhältnis der Metallkonzentrationen der untersuchten Böden zu den Metallkonzentrationen in den Moosen am Standort Schattwald (Boden:Moos-Verhältnis). \* Mittelwert und Standardabweichung (STABW) aller gemessenen Bodenschichten ohne Standort 3 (Forstweg); n.b... nicht bestimmbar

	Standort 1 0-5 cm	Standort 1 18-28 cm	Standort 1 40-45 cm	Standort 2 0-5 cm	Standort 2 12-20 cm	Standort 3 0-3 cm	Standort 4 0-15 cm	Standort 5 0-3 cm	Standort 5 3-10 cm	Standort 5 10-17 cm	Mittelwert*	STABW*
Al	9,6	10,3	11,6	10,0	10,3	2,1	9,9	11,8	12,5	12,7	<b>11,0</b>	<b>1,2</b>
As	14,3	14,4	15,4	16,5	16,9	3,2	10,9	21,8	22,6	20,8	<b>17,1</b>	<b>3,9</b>
Cd	5,8	6,7	4,2	5,8	5,8	0,8	4,2	8,3	9,2	8,3	<b>6,5</b>	<b>1,8</b>
Cr	5,0	5,2	5,5	5,1	5,3	0,8	4,8	5,1	5,3	5,2	<b>5,2</b>	<b>0,2</b>
Fe	10,3	11,2	12,9	12,0	12,2	1,8	11,1	12,7	13,4	14,1	<b>12,2</b>	<b>1,2</b>
Co	15,5	17,1	19,6	18,7	18,7	2,3	13,1	16,9	17,2	15,2	<b>16,9</b>	<b>2,0</b>
Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	32,3	34,2	33,2	<b>n.b.</b>	<b>n.b.</b>
Ni	12,9	15,2	16,7	13,9	14,7	1,8	7,6	9,0	9,9	10,6	<b>12,3</b>	<b>3,1</b>
Zn	4,4	3,9	3,4	3,6	3,8	0,7	2,2	2,8	2,5	2,4	<b>3,2</b>	<b>0,8</b>
V	7,9	8,0	8,6	8,0	8,0	1,7	5,7	11,0	11,5	11,7	<b>8,9</b>	<b>2,0</b>

Von Interesse sind die Verhältnisse der Metallkonzentrationen im Boden zu jenen der Moose. Die Verhältnisse der Metalle im Königswasseraufschluss (oberste und untere Bodenschichten) zu den Mooskonzentration sind mit Mittelwerten zwischen  $3,2 \pm 0,8$  (für Zn) und maximal  $17,1 \pm 3,9$  (für As) durchwegs stark korreliert (Tabelle 8). Bezieht man nur die jeweils obersten gemessenen Bodenschichten der Standorte (ohne Standort 3) in die Berechnung ein, so wird das Verhältnis mit Werten zwischen  $3,3 \pm 0,9$  (Zn) bis max.  $16,0 \pm 2,4$  (Co) noch etwas enger. Auffallend eng sind aber die Verhältnisse der Metallkonzentrationen des Fahrbelags am Forstweg (Standort 3) und der Moose mit Werten zwischen 0,7 und 3,2 (Tabelle 8), was u.a. auf eine Kontamination der Moose mit Stäuben aus dem Forstweg hindeutet.

Die gemessenen Metallkonzentrationen in den Moosen sind hingegen deutlich höher als die „mobilen“ Metallkonzentrationen im  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Extrakt der Böden und übersteigen diese bei Ni und Co um das 8- bis 45-fache, bei Al und Fe sogar 100- bis  $10^4$ -fache. Ein direkter Zusammenhang zwischen der mobilen Metallfraktion im Boden und dem Gehalt in den Moosen lässt sich daher nicht herstellen (vgl. Tabelle 6 und 7), was aufgrund eines fehlenden Leitgewebes in den Moosen zu erwarten ist.

### **3.3 Metallgehalte der Karst- und Kluftgrundwässer**

Die beprobten Wasserquellen wurden jeweils unfiltriert und filtriert ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) auf selektierte Metalle untersucht. Die Konzentration der unfiltrierten Wasserprobe entspricht der Gesamtkonzentration des Wassers bestehend aus jenen Metallen, die im Wasser gelöst sind und jenen, die in Kolloiden oder an Feststoffpartikeln gebunden sind. Die filtrierte Probe beinhaltet nur mehr die im Wasser gelösten Metallsalze. Die in Tabelle 9 ausgewiesenen Messergebnisse zeigen durchwegs geringe Gesamtkonzentrationen der untersuchten Schwermetalle. Die Schwermetallgehalte in den filtrierten Wasserproben liegen alle unterhalb der analytischen Bestimmungs- oder analytischen Nachweisgrenzen. Deutlich zeigen die Messwerte, dass die (gewartete) Wasserfassung der „Brunnenbichlquelle“ (Standort I) die beste Wasserqualität aufweist, während die anderen 2 Quellen eher durch den Boden beeinflusstes Hangwasser präsentieren (Siehe Bilder im Anhang). An der „Brückelesquelle“ (Standort II) sind daher relativ hohe Al und Fe-Konzentrationen mit  $\geq 1 \text{ mg/l}$  feststellbar. Die Messungen der filtrierten Wasserproben zeigen aber deutlich, dass diese Metalle vorwiegend in Kolloiden oder gebunden an Feststoffpartikeln vorliegen. Dies geht einher mit den sehr hohen Al- und Fe-Gehalte der Böden im Untersuchungsgebiet (Tabelle 6).

Die geringen Konzentrationen der Quellwasser unterstützen somit die bisherigen Ergebnisse und bestätigen eine starke Bindung der untersuchten Metalle an die Bodenmatrix, das eine Auswaschung aus den Böden verhindert. Ständige (hohe) Einträge aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition in Schattwald, wie im Bericht der UBA des öfteren erwähnt, würden höhere Metallkonzentrationen in den unfiltrierten und auch filtrierten Wasserproben erwarten lassen.

**Tabelle 9:** Metallkonzentrationen der Karst- und Kluftgrundwässer im Untersuchungsgebiet. Probestandorte Brunnenbichelquelle (I), Brückelesquelle (II) und Quellwasseraustritt in in einem westlichen Tälchen der Moosprobeentnahmestelle (III). Die Proben wurden unfiltriert und filtriert (< 0,45 µm) analysiert. <BG... kleiner Bestimmungsgrenze; [NG]... kleiner Nachweisgrenze; ±... Vertrauensbereich nach DIN 38402 Teil 51 oder Standardabweichung bei Mehrfachbestimmungen. Man beachte die unterschiedlichen Einheiten der gemessenen Konzentrationen.

	Standort I	Standort II	Standort III	Standort I	Standort II	Standort III
	unfiltriert			filtriert		
	(mg/l)			(mg/l)		
Al	<0,0100	0,922 ±0,0048	0,0252 ±0,00172	[0,0013]	[0,0013]	[0,0013]
Cr	<0,0010	0,0021 ±0,00022	<0,0010	[0,0002]	<0,0010	[0,0002]
Ni	<0,00100	0,00182 ±0,000222	<0,00100	[0,00026]	[0,00026]	[0,00026]
Fe	0,013 ±0,0017	1,74 ±0,023	0,023 ±0,0017	<0,0100	[0,0011]	[0,0011]
	(µg/l)			(µg/l)		
Co	[0,221]	<1,000	[0,221]	[0,115]	[0,115]	[0,115]
V	[0,239]	1,85 ±0,218	[0,239]	[0,126]	[0,126]	[0,126]

#### 4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

- 1) Alle Metalle, welche in der Studie „Moos-Monitoring 2015“ (UBA, 2016) in Schattwald gefunden wurden und zum Teil beachtliche Werte erreichten, konnten auch in allen Bodenhorizonten im Untersuchungsgebiet nachgewiesen werden. Die Metallkonzentrationen der Böden im Königswasseraufschluss zeigten mittlere bis erhöhte Werte, welche aber bodengenetisch typisch für Braunlehme sind.
- 2) Die Metallkonzentrationen (bis auf Zn) im Königswasseraufschluss stiegen mit der Bodentiefe an, was auf (sehr) geringe Einträge aus der Atmosphäre über die trockene und nasse Deposition schließen lässt. Ständige Metalleinträge würden bei den vorherrschenden leicht sauren bis neutralen pH-Bereichen der Böden die höchsten Konzentrationen im Oberboden erwarten lassen.
- 3) Eine Extraktion der Böden mit einer 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und die Analyse von Quellwässern im Untersuchungsgebiet zeigen deutlich eine starke Bindung aller vorgefundenen Metalle an die Bodenmatrix, was eine Aufnahme der Metalle durch Pflanzen und Organismen erschwert.
- 4) Die Metallkonzentrationen der Moose und Bodenproben im Königswasseraufschluss sind überraschend eng miteinander korreliert. Die Verhältnisse der Boden- zu Moosgehalte erreichen Werte zwischen 1:3 bis 1:17, das Verhältnis des Forstwegbelags sogar Werte zwischen 0,8 und 3,2.

Zusammenfassend unterstützen die Ergebnisse dieser Studie nicht die Vermutungen des UBA (Moos-Monitoring in Österreich – Aufsammlung 2015) über laufende Metalleinträge durch die metallverarbeitende Industrie in Österreich und Deutschland am Standort Schattwald. Vielmehr weisen die präsentierten umfassenden Ergebnisse der Boden- und Quellwasseranalysen darauf hin, dass die Metallkontaminationen der Moose in Zusammenhang mit den natürlichen Metallgehalten der Böden im Untersuchungsgebiet stehen. Eine Kontamination der Moose durch lokale Staubaufwirbelungen entlang der Forststraße, dessen Deckschicht ein Gemisch aus natürlichem Boden und Kalksplit darstellt, erscheint aufgrund der Ergebnisse dieser Studie plausibel. Die südexponierte Lage des Fahrweges und geringe Beschattung führt zu einer raschen Austrocknung des Fahrwegs und im Zuge der Befahrung zu Staubaufwirbelungen. Die geringen Metallkonzentrationen des Fahrbelages sowie die Boden-zu Moosverhältnisse kleiner 1 deuten aber auch auf eine weitere Kontaminationsquelle für die Moose hin. Nachdem jedoch offene, vegetationsfreie Flächen im Untersuchungsgebiet nur in (sehr) geringem Ausmaß vorhanden sind, ist eine Kontamination durch Aufwirbelungen von Bodenstaub in der weiteren Umgebung der Moos-Probeentnahmestelle eher unwahrscheinlich. Da eine Aufnahme der Metalle aus dem Boden für Moose aufgrund des fehlenden Leitgewebes nicht zu erwarten ist, bleibt als eine weitere mögliche Erklärung für die hohen Metallgehalte eine Verunreinigung der Moose im Zuge der Probenahme durch Bodenpartikel.

Eine Gefährdung von Schutzgütern nach dem Immissionsschutzgesetz-Luft BGBl. I Nr. 115/1997 idGF. ist auf Basis der Untersuchungsergebnisse aufgrund der geogenen Herkunft und sehr geringen Mobilität der Schwermetalle nicht feststellbar.

Innsbruck, im August 2017

## Danksagung

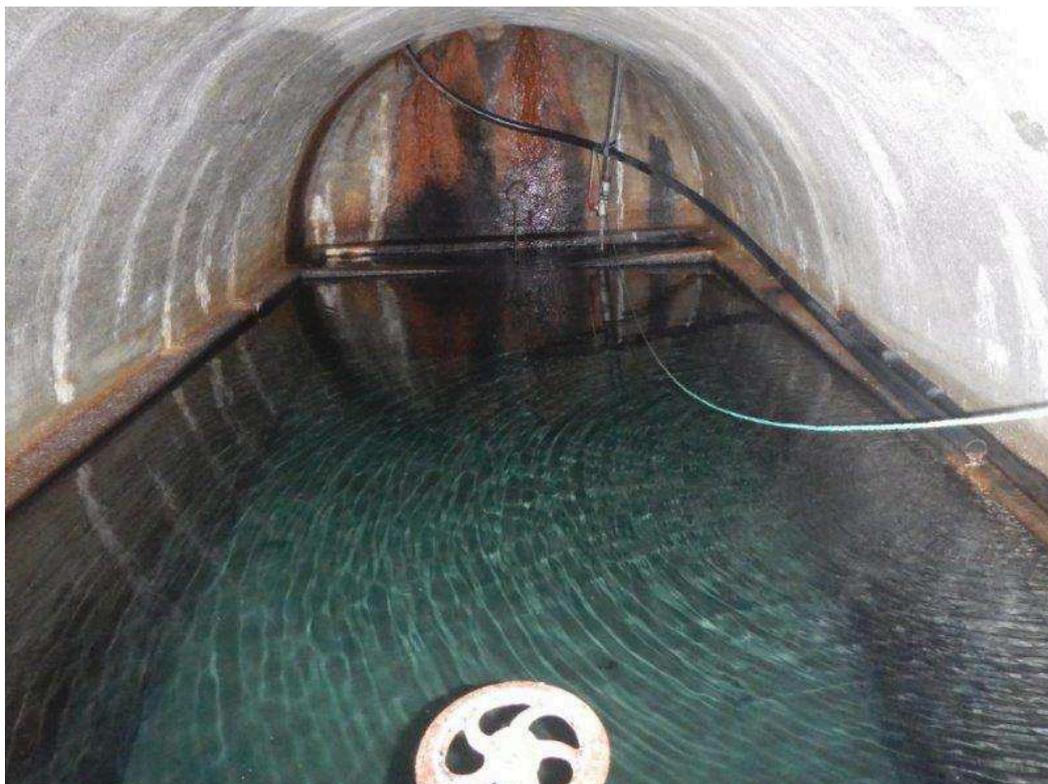
Die Autoren bedanken sich bei Wolfgang Singer und Andre Stemberger für die Unterstützung bei den Boden- und Quellwasserbeprobungen sowie bei Frau Mag. Anita Leitner-Strasser (alle Sg. Chemisch Technische Umweltschutzanstalt, CTUA) für die Aufarbeitung der Proben. Dank gilt DI Johannes Pinzer (Abteilung Wasserwirtschaft) für die Veranlassung der Messungen der Wasserproben und besonders Mag. Manfred Recheis (Sg. CTUA) für die Abwicklung der Analysen.

## 5. Literatur

- Blum, WEH; Spiegel, H; Wenzel, WW; 1996. Bodenzustandinventur. 2. Überarbeitete Auflage.
- Lair, GJ; Graf, M; Zehetner, F; Gerzabek, MH; 2008. Distribution of cadmium among geochemical fractions in floodplain soils of progressing development. Environ Pollut. 2008; 156(1):207-214
- Sposito, G; 1989. The Chemistry of Soils. Oxford Press.
- UBA, 2016. MOOS-MONITORING IN ÖSTERREICH, Aufsammlung 2015; REPORT REP-0595, Wien.
- Zehetner, F; Lair, GJ; Graf, M; Gerzabek, MH; 2009. Rates of biogeochemical phosphorus and copper redistribution in young floodplain soils. BIOGEOSCIENCES. 2009; 6(12): 2949-2956.

## 6. Anhang: Bilder Quellwasserentnahmestellen

Standort I: Wasserfassung „Brunnenbichlquelle“



Standort II: Quellwasserentnahmestelle „Brückequelle“. Die Quellfassung liegt seit dem Frostwegebau trocken. Die Wasserprobe stammt deshalb unterhalb der leeren Quellfassung.



Standort III: Quellaustritt in einem Tälchen westlich von der Moosentnahmestelle des UBA.

