

Mindestanforderungen an Analyseverfahren zur Überwachung chemischer Parameter im Rahmen des BLMP

Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen

– Stand 27.09.2011 –

Hintergrund:

Eine im Jahr 2004 durchgeführte Umfrage unter den BLMP-Laboratorien zeigte, dass die eingesetzten Analyseverfahren zur Bestimmung chemischer Parameter sehr unterschiedliche Bestimmungsgrenzen aufweisen. Um die Qualität und Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse im Rahmen des BLMP zu gewährleisten und zu harmonisieren, wurden deshalb Zielwerte für untere Anwendungsgrenzen (LOAs, Limits of Application) eingeführt (ARGE-Beschluss vom 30.01.2006). Die Ermittlung der unteren Anwendungsgrenzen für die einzelnen Parameter erfolgte durch Berechnung des 25-Perzentils vorhandener MUDAB-Datensätze.

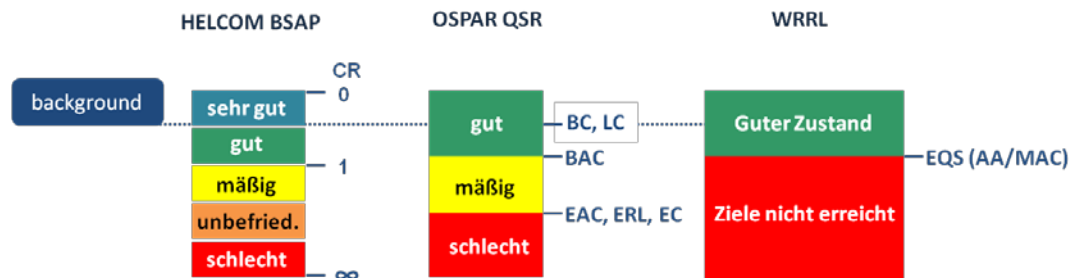
Bei der Untersuchung von Häufigkeitsverteilungen von Konzentrationen chemischer Parameter in verschiedenen Matrices zeigte sich aber, dass ein großer Anteil der gemessenen Konzentrationen unterhalb dieser unteren Anwendungsgrenzen liegt und somit die Zielwerte für die LOAs zu hoch festgelegt worden sind. Darüber hinaus wurden bei der Ableitung der LOAs z. B. Hintergrundwerte und zu überwachende Bewertungskriterien nicht ausreichend berücksichtigt. Aus diesen Gründen wurde 2008 (38. Sitzung der AG Qualitätssicherung) beschlossen, unter Berücksichtigung relevanter Regelungen im Gewässerschutz, die Zielwerte für untere Anwendungsgrenzen durch Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen (BG) zu ersetzen, da die BG als laborinterner Validierungsparameter eindeutig definiert ist und auch Eingang in internationale Regelungen gefunden hat.

Vorgehen:

Für die Ableitung der Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen (BLMP-BG) zur Überwachung chemischer Parameter in Wasser, Sediment und Biota wurden existierende Bewertungskriterien aus dem marinen Monitoring von Nord- und Ostsee und der WRRL zugrunde gelegt.

In der folgenden Abbildung sind die verschiedenen Bewertungssysteme für das Monitoring nach WRRL, OSPAR und HELCOM dargestellt. Die Abbildung dient der Veranschaulichung der existierenden Bewertungskriterien, die für die Einstufung des chemischen Zustandes entwickelt worden sind. Die Kriterien sind nicht gleichzusetzen und gelten teilweise für unterschiedliche Gewässer und Matrices.

Abbildung 1: Bewertung des chemischen Zustandes nach HELCOM, OSPAR und WRRL



- CR:** Contamination ratio = observed value in relation to threshold conditions (EQS, EAC)
BC: Background concentrations abgeleitet aus gemessenen Konzentrationen
LC: Low Concentration aus remote areas
BAC: Background Assessment Concentration mittels statistischer Tests abgeleitet
EAC: Environmental Assessment Criteria repräsentieren Schadstoffkonzentrationen in Sediment und Biota, unterhalb derer keine nachteiligen biologischen Effekte zu erwarten sind
ERL: Effects Range Low – Werte entsprechen dem 10. Perzentil von Datensätzen in Sediment, unterhalb derer kaum mit biologischen Effekten zu rechnen ist
EC: maximum concentrations in foodstuffs to protect public health values (EC) as set out in Commission Regulation no 1881/2006
AA-EQS: Environmental Quality Standard (Umweltqualitätsnorm) ausgedrückt als Jahresdurchschnitt, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind
MAC-EQS: Environmental Quality Standard (Umweltqualitätsnorm) ausgedrückt als maximale Höchstkonzentration, unterhalb derer keine akuten biologischen Effekte zu erwarten sind

Für die Ableitung der Bestimmungsgrenze wurden entsprechend der Monitoringanforderungen von OSPAR, HELCOM und WRRL für die Matrices Wasser, Sediment und Biota folgende Kriterien herangezogen.

1. Überwachung von Metallen, chlororganischen Verbindungen und PAKs in Wasser:

- Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik (vom 16.12.2008)

Anhang I: Umweltqualitätsnormen (UQN) ausgedrückt als Gesamtkonzentration in der gesamten Wasserprobe für organische prioritäre Stoffe, als Konzentration in der gelösten Phase (Filtration durch 45 µm-Filter) für prioritäre Metalle, als Konzentration in Biotagewebe (Nassgewicht)

- BG abgeleitet aus Datenreihen organischer Schadstoffe im Wasser der Deutschen Bucht und Elbe (BSH)

2. Überwachung von Metallen, chlororganischen Verbindungen und PAKs in Sediment und Biota im Rahmen des marinen Monitorings:

- Agreement on CEMP Assessment Criteria for the QSR 2010 (Agreement number: 2009-2)

Bewertungskriterien für Metalle, chlororganische Verbindungen und PAKs in Sediment, Miesmuschel und Fisch

3. Für Nährstoffe wurden folgende Bewertungskriterien für deutsche Fließgewässer und Küstengewässer von Nord- und Ostsee berücksichtigt:

- LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier II Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Komponenten (Stand 07.03.2007)
- Brockmann & Topcu (2009): Baltic Sea references, 33pp. UBA-Bericht
- Brockmann, U., D. Topcu, M. Schütt (2009): Hintergrundwerte für allgemeine chemische und physikalisch-chemische Parameter an der deutschen Nord- und Ostseeküste; August 2009 – 4. Update, 37pp. UBA-Bericht
- Topcu, D., H. Behrendt, U. Brockmann, U. Claussen (2011): Natural background concentrations of nutrients in the German Bight area (North Sea). Environ.Monit.Assess.174, 361-388

Die Umweltqualitätsnormen (UQN bzw. EQS - Environmental Quality Standard) und die Umweltbewertungskriterien (EAC - Environmental Assessment Criteria), unterhalb derer kaum biologische Effekte zu erwarten sind, sollten zuverlässig und genau für eine Zustandsbewertung überwacht werden können. Um das zu gewährleisten, wurden diese Bewertungskriterien mit 0,3 multipliziert. Der so ermittelte Wert stellt die Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze im Rahmen des BLMP dar (BLMP-BG). Der Faktor 0,3 leitet sich aus der Anforderung der RL 2009/90/EG ab, die festlegt, dass die Bestimmungsgrenze $\leq 30\%$ des relevanten Bewertungskriteriums sein soll.

Innerhalb des BLMP werden sehr unterschiedliche Gewässer (offenes Meer, Küsten- und Fließgewässer) untersucht, die z. T. erhebliche Unterschiede in den Konzentrationen der chemischen Parameter aufweisen. Das bedingt, dass für die eingesetzten Analysemethoden in den BLMP-Laboratorien verschiedene Arbeitsbereiche bestehen und für gleiche Schadstoffe andere Matrizes relevant sind.

Deshalb können die abgeleiteten Mindestanforderungen nicht gleichermaßen für alle Untersuchungsgebiete im Rahmen des BLMP gelten, aber gegebenenfalls zur Orientierung herangezogen werden.

Weitere Vorgehensweise:

Die Mindestanforderungen an die BG dienen der zuverlässigen und genauen Überwachung von bestehenden Bewertungskriterien und der räumlichen sowie zeitlichen Entwicklung von Schadstoffkonzentrationen. Sie sollen daher verbindlich von den BLMP-Laboratorien eingehalten werden. Bei Bedarf werden die jetzt festgelegten Mindestanforderungen an die Bestimmungsgrenzen überprüft und dabei den aktuellen Monitoringanforderungen nach WRRL/MSRL angepasst.

Gemeinsam mit den einzelnen Laboratorien und der QS-Stelle sollen Ursachenanalysen erfolgen, wenn im Einzelfall ein Labor die Mindestanforderung an die BG nicht einhalten kann. Dazu kann z. B. ein Erfahrungsaustausch mit anderen BLMP-Laboratorien initiiert werden.

Alle BLMP-Laboratorien werden gebeten, ihre an die MUDAB gemeldeten BG zu überprüfen und gegebenenfalls zu aktualisieren.

Die jetzt verabschiedeten Mindestanforderungen an die Bestimmungsgrenzen ersetzen die Zielwerte für untere Anwendungsgrenzen (LOAs) im Rahmen des BLMP.

Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen im BLMP 2011 - Metalle

Gegenüberstellung des bei der Ableitung zugrunde gelegten Bewertungskriteriums und der Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze (BLMP-BG)

	Wasser		Sediment		Biota		
	JD-UQN WRRL µg/l	BLMP-BG Offene See (30-32 PSU) µg/l ¹	BAC (OSPAR) mg/kg dw	BLMP-BG mg/kg dw	BAC (OSPAR) fish mg/kg ww	Biota-UQN WRRL mg/kg ww	BLMP-BG mg/kg ww
Cd (je nach Wasserhärte)	0,08 - 0,25	0,022	0,129	0,13	0,026 (liver)	-	0,03
Hg	0,05	0,0006	0,091	0,09	0,035 (muscle)	0,02	0,02
Ni	20	0,7	-	-	-	-	-
Pb	7,2	0,2	22	22	0,026 (liver)	-	0,03

Die BLMP-BG entsprechen dem Bewertungskriterium und multipliziert mit dem Faktor 0,3 im Fall von Wasser.

¹BLMP-BG Offene See: abgeleitet aus Datenreihen organischer Schadstoffe im Wasser der Deutschen Bucht und Elbe (BSH)

JD-UQN (WRRL): Umweltqualitätsnorm ausgedrückt als Jahresdurchschnitt, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind.

Biota-UQN (WRRL): Schutz vor Sekundärvergiftung von Topprädatoren

BAC (OSPAR): Background Assessment Concentration wurden mittels statistischer Tests abgeleitet (s. OSPAR Publication 2008/379).

Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen im BLMP 2011 - Nährstoffe

Gegenüberstellung des bei der Ableitung zugrunde gelegten Bewertungskriteriums und der Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze (BLMP-BG)

Wintermittelwerte (X – III) [µmol/l]	Hintergrundwerte (Brockmann)		BLMP-BG		
	Fluss	Küstengewässer Ostsee (2-20 PSU)	Küstengewässer Nordsee (16-32 PSU)	Küstengewässer Ostsee (2-20 PSU)	Nordsee (16-32 PSU)
Ammonium-N	2	-	-	-	-
Nitrat-N	2,5	3	6	1	2
Phosphat-P	0,06	0,13	0,2	0,13	0,2
TN	8	8	11	2	3
TP	0,3	0,3	0,6	0,1	0,2

Die BLMP-BG dargestellt als Wintermittelwerte entsprechen mit Ausnahme von Phosphat-P dem Bewertungskriterium multipliziert mit dem Faktor 0,3.

TN: Total Nitrogen, TP: Total Phosphorus

Während der Wachstumsperiode sinken die Nährstoffkonzentrationen in den Gewässern erheblich unter die Jahres- bzw. Wintermittelwerte. Für eine integrierte Bewertung der Ökosysteme sind gegebenenfalls niedrigere Bestimmungsgrenzen erforderlich, die sich an den regionalen Gegebenheiten orientieren müssen.

Da die Hintergrundwerte für Fluss bei der Bewertung im BLMP keine Berücksichtigung finden, wurden als Mindestanforderung nur die BLMP-BG für Nord- und Ostsee abgeleitet.

Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen im BLMP 2011 - Chlororganika

Gegenüberstellung des bei der Ableitung zugrunde gelegten Bewertungskriteriums und der Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze (BLMP-BG)

	Wasser		Sediment		Biota				
	JD-UQN WRRL ng/l	BLMP-BG Offene See pg/l	BAC (OSPAR) µg/kg dw	BLMP-BG µg/kg dw	EAC (OSPAR) mussels µg/kg dw	EAC (OSPAR) fish µg/kg lw	Biota-UQN WRRL µg/kg ww	Muscheln µg/kg dw	Fisch ¹ µg/kg lw
CB-28	-	-	0,22	0,2	-	-	-	-	-
CB-52	-	-	0,12	0,1	-	-	-	-	-
CB-101	-	-	0,14	0,14	-	-	-	-	-
CB-118	-	-	0,17	0,2	1,2	24	-	0,4	7
CB-138	-	-	0,15	0,2	-	-	-	-	-
CB-153	-	-	0,19	0,2	80	1600	-	0,8 ²	15 ²
CB-180	-	-	0,10	0,1	-	-	-	-	-
DDT (p,p')	10	0,5	-	-	-	-	-	-	-
HCB	10	0,5	-	-	-	-	3	Biota: 0,9 µg/kg ww	-
a-HCH	2	5	-	-	-	-	-	-	-

Die BLMP-BG entsprechen für Sediment dem Bewertungskriterium und multipliziert mit dem Faktor 0,3 für Wasser und Biota.

¹ bezogen auf 20 % Fettgehalt in Frischgewicht

² BLMP-BG für CB-153: abgeleitet entsprechend dem natürlichen Verteilungsmusters CB-153 zu CB-138 von 1:2 in Fisch

BLMP-BG Offene See: abgeleitet aus Datenreihen organischer Schadstoffe im Wasser der Deutschen Bucht und Elbe (BSH)

JD-UQN (WRRL): Umweltqualitätsnorm ausgedrückt als Jahresdurchschnitt, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind.

Biota-UQN (WRRL): Schutz vor Sekundärvergiftung von Topprädatoren

BAC (OSPAR): Background Assessment Concentration wurden mittels statistischer Tests abgeleitet (s. OSPAR Publication 2008/379).

EAC (OSPAR): Environmental Assessment Criteria repräsentieren Konzentrationen von Schadstoffen in Sediment und Biota, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind

Mindestanforderungen an Bestimmungsgrenzen im BLMP 2011 - PAK

Gegenüberstellung des bei der Ableitung zugrunde gelegten Bewertungskriteriums und der Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze (BLMP-BG)

	Wasser		Sediment		Biota	
	JD-UQN WRRL ng/l	BLMP-BG Offene See pg/l	BAC (OSPAR) µg/kg dw normalisiert auf 2,5 % TOC	BLMP-BG µg/kg dw	EAC (OSPAR) mussels/oysters µg/kg dw	BLMP-BG µg/kg dw
Ant	100	5	5	5	290	87
BaA	-	5	16	16	80	24
BaP	50	5	30	30	600	180
BbF	15	5	-	-	-	-
BghiP	1	5	80	80	110	33
BkF	15	-	-	-	-	-
Chr	-	-	20	20	-	-
Fla	100	5	39	39	110	33
Flu	-	5	-	-	-	-
IcdP	1	5	103	103	-	-
Naph	1200	200	8	8	340	102
Phe	-	50	32	32	1700	510
Pyr	-	5	24	24	100	30

Die BLMP-BG entsprechen für Sediment dem Bewertungskriterium und multipliziert mit dem Faktor 0,3 für Wasser und Biota.

BLMP-BG Offene See: abgeleitet aus Datenreihen organischer Schadstoffe im Wasser der Deutschen Bucht und Elbe (BSH)

JD-UQN (WRRL): Umweltqualitätsnorm ausgedrückt als Jahresdurchschnitt, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind.

EAC (OSPAR): Environmental Assessment Criteria repräsentieren Konzentrationen von Schadstoffen in Sediment und Biota, unterhalb derer keine chronischen biologischen Effekte zu erwarten sind.

BAC (OSPAR): Background Assessment Concentration wurden mittels statistischer Tests abgeleitet (s. OSPAR Publication 2008/379).