

# ***Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring***

## ***BLMP-Workshop*** ***21.10. – 22.10.1998***

organisiert von der

AG Qualitätssicherung des Bund/Länder-Meßprogramms Nord- und Ostsee

Bearbeiteter Nachdruck

herausgegeben von Petra Schilling, Umweltbundesamt/FG II 2.5



*Umweltbundesamt/FG II 3.6, 14191 Berlin, PF 33 00 22*



**Inhaltsverzeichnis**

<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>2. UNTERSUCHUNGEN ZUR VERGLEICHBARKEIT DER PROBENAHE UND PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE NÄHRSTOFFBESTIMMUNG</b> .....	<b>6</b>
2.1 Teilnehmer des Workshops .....	6
2.2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung .....	7
2.2.1 Proben .....	8
2.2.2 Probenahme und Probenvorbereitung durch die Teilnehmer .....	8
2.2.3 Bestimmung der Nährstoffgehalte in den Proben .....	9
2.3 Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung .....	9
2.4 Bewertung der Ergebnisse .....	11
<b>3. NÄHRSTOFF-MONITORING IM BLMP</b> .....	<b>13</b>
3.1 Probenahme.....	13
3.2 Probenvorbereitung und Nährstoff-Analytik.....	14
<b>4. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>16</b>
<b>5. LITERATUR</b> .....	<b>17</b>
<b>TEILNEHMERLISTE</b> .....	<b>18</b>



## 1. Einleitung

Bisherige Laborvergleichsuntersuchungen zur Sicherstellung der Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Monitoring-Daten in der Meeresumwelt (z.B. QUASIMEME) konzentrierten sich auf die jeweilige Analysenmethode, ohne den Einfluß der Probenahme und Probenvorbereitung auf den Gesamtfehler der Analysenergebnisse zu erfassen. Daher fördert die EU seit April 1997 ein Projekt zur Qualitätssicherung in diesem Bereich der chemischen Analytik: QUASH (Quality Assurance of Sampling and Sample Handling).

Dieses Projekt dient der Erstellung eines Qualitätssicherungssystems und Trainingsprogramms zur Verbesserung der Probenahme- und Probenvorbereitungstechniken sowie der Methoden zur Bestimmung von Kofaktoren (Wassergehalt, Korngrößenverteilung, Fettgehalt) in Matrices, die im Rahmen von Meeres-Monitoring-Programmen untersucht werden. Wesentliches Ziel des Projekts ist die Entwicklung von Praktiken und Prozeduren zur Erfassung der mit der Probenahme beim marinen Monitoring verbundenen Varianz. Die Laufzeit des Vorhabens beträgt drei Jahre (1997 - 2000). Folgende Schwerpunkte (Work Packages - WP) werden von QUASH bearbeitet:

- WP 1: Probenahme und Probenvorbereitung bei der Nährstoffbestimmung in Meerwasser (Koordinator: Stig Carlberg, SMHI, Schweden),
- WP 2: Bestimmung von Kofaktoren in Biota (Fett- und Wassergehalt, Koordinator: Jacob de Boer, RIVO-DLO, Holland),
- WP 3: Probenvorbereitung Biota (Koordinator: Britta Pedersen, NERI, Dänemark),
- WP 4: Probenvorbereitung für die Schadstoffbestimmung in Sedimenten und die Bestimmung von Kofaktoren (Korngrößenverteilung, Fe- bzw. Al-Gehalt, Koordinator: Georgios Vlachonis, IMBC, Griechenland),
- WP 5: Bereitstellung von Testmaterialien für Laborvergleichsstudien und Felduntersuchungen (Koordinator: Wim Cofino, IVM, Holland),
- WP 6: Koordinierung und Auswertung von Labor- und Feldvergleichsstudien (Koordinator: David Wells, QUASIMEME, Schottland).

Um möglichst viele Laboratorien in das QUASH-Projekt einzubeziehen, die Monitoring-Daten in der marinen Umwelt erheben, werden die geplanten Untersuchungen auf zwei Ebenen durchgeführt:

- auf internationaler Ebene werden Workshops und Vergleichsstudien zur Probenahme und Kofaktorbestimmung durchgeführt, an denen jeweils ein ausgewähltes nationales Labor teilnimmt. Das Projektmanagement und die Administration erfolgt durch QUASIMEME.
- auf nationaler Ebene werden in Deutschland die Ergebnisse dieser internationalen Veranstaltungen umgesetzt, indem mit allen am BLMP beteiligten Laboratorien analoge Untersuchungen zur Probenahme und Kofaktorbestimmung durchgeführt werden. Die Koordinierung dieses nationalen QUASH-Programms erfolgt durch die Qualitätssicherungsstelle des BLMP am Umweltbundesamt.

Folgende BLMP-Laboratorien vertreten Deutschland international in den verschiedenen Schwerpunkten:

- WP 1: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg,
- WP 2, WP 3: Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg und
- WP 4: Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

Am 21./22. Oktober 1998 fand eine erste nationale Veranstaltung zu Methoden der Probenahme und Probenvorbereitung bei der Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring (WP 1) am Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie in Hamburg statt. Im folgenden sind die Ergebnisse dieses Workshops zusammengestellt.

## **2. Untersuchungen zur Vergleichbarkeit der Probenahme und Probenvorbereitung für die Nährstoffbestimmung**

### **2.1 Teilnehmer des Workshops**

Der Workshop „Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring“ wurde im Rahmen der Qualitätssicherung analytischer Daten im Bund/Länder-Meßprogramm Nord- und Ostsee (BLMP) durchgeführt. Aus diesem Grund waren alle Institutionen eingeladen, die im BLMP Nährstoff-Daten erheben. Leider waren keine Vertreter der

Biologischen Anstalt Helgoland (BAH) und der ARGE Weser anwesend, die ebenfalls Nährstoff-Messungen im BLMP durchführen. Zusätzlich war das Forschungs- und Technologiezentrum der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel am Workshop beteiligt. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der am Workshop beteiligten Laboratorien, während Anhang 1 die vollständige Liste der Teilnehmer und Adressen enthält. Das Programm des Workshops findet sich im Anhang 2.

**Tabelle 1:** Institutionen, die am BLMP-Workshop „Nährstoff-Bestimmung im marinen Monitoring“ teilgenommen haben

Institution	Abk.	Anmerkung
Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade	STA	ARGE Elbe
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg	BSH	
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz	BfG	
Forschungs- und Technologiezentrum der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Büsum	FTZ	kein BLMP-Labor
Institut für Ostseeforschung, Warnemünde	IOW	
Landesamt für Natur und Umwelt, Schleswig-Holstein, Kiel	LANU	
Staatliches Amt für Umwelt und Natur, Mecklenburg-Vorpommern, Stralsund	StAUN	
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim	NLÖ-H	
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste, Norderney	NLÖ-N	
Umweltbehörde Hamburg	UBHH	ARGE Elbe

## 2.2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Der Schwerpunkt des Workshops lag in der nationalen Umsetzung der im Rahmen des EU-Projekts „QUASH“ durchgeführten internationalen Vergleichsuntersuchung zur Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung der Varianz der Teilprobenahme bei Anwendung der verschiedenen in den Laboratorien genutzten Methoden zur Probenahme und Probenvorbereitung für die Nährstoff-Analytik im BLMP.

### 2.2.1 Proben

Zwei Wasserproben von je 60 l wurden am 28.08.98 im Arkona-Becken auf der BMP-Station K4 (55°00'N/14°05'E) entnommen. Die besonderen hydrographischen Eigenschaften der Ostsee gestatten es zur gleichen Zeit und am gleichen Ort zwei deutlich verschieden zusammengesetzte Wasserproben zu gewinnen. Die Probe aus 5 m Tiefe (OP) enthielt ausgezehrtes (nährstoffarmes) Sommerwasser, die Probe aus 45 m Tiefe (TP) entsprach in der Zusammensetzung üblichen (hohen) Winterkonzentrationen. Beide Proben wurden über 5 µm Filterkerzen filtriert, um größere Schwebstoffanteile und die damit verbundenen Heterogenitäten zu entfernen. Bis zum Beginn der Untersuchung wurden die Proben dunkel und kühl (7°C) gelagert.

### 2.2.2 Probenahme und Probenvorbereitung durch die Teilnehmer

Am ersten Tag des Workshops (21.10.98) wurden von beiden Wasserproben (OP, TP) durch die Teilnehmer je zwei Unterproben entnommen. Von den beteiligten Laboratorien wurden beide Proben filtriert, wobei die in der Routineanalytik verwendeten Filtermaterialien und Flaschen zur Probenaufbewahrung zum Einsatz kamen. Die Vorbehandlung der Filter und Flaschen erfolgte entsprechend den in den jeweiligen Laboratorien eingesetzten Methoden (vgl. auch Anhang 6). Tabelle 2 stellt die verschiedenen Verfahren zusammen.

**Tabelle 2:** Teilprobenahme und Probenvorbereitung durch die Teilnehmer des Workshops (Abk. entsprechend Tabelle 1)

Abk.	Filtration*	Flaschen**	Labor-Kode
<b>BSH</b>	0,4 µm, Polycarbonat, V	250 ml PE, W	BSH1
			BSH2
			BSH3
<b>BfG</b>	0,45 µm, Celluloseacetat, V	100 ml PE, W	BFGF
	keine Filtration	500 ml PE, E	BFGU
<b>FTZ</b>	0,4 µm, Polycarbonat, V	250 ml PE, E	FTZ
<b>IOW</b>	Glasfaserfilter, GF/F, V	100 ml PE, W	IOW



Abk.	Filtration*	Flaschen**	Labor-Kode
LANU	0,45 µm, regenerierte Cellulose, V	250 ml PE, W	LANU
StAUN	0,45 µm, Celluloseacetat, V	250 ml PE, W	StAUN
NLÖ-H	0,45 µm, Cellulosenitrat, V	250 ml PE, E	NLOH
NLÖ-N	Glasfaserfilter, GF/C, V	250 ml PE, E (Silikat), 500 ml PE, W	NLON
UBHH	0,45 µm, Cellulosenitrat/-acetat, D	125 ml HDPE, E (Silikat), 50 ml Glas, S	UBHH
STA	keine Probenahme		

\* V - Vakuum, D - Druck

\*\* W - Weithals, E - Enghals, S - Schliff

Zur Kontrolle der erforderlichen Stabilität beider Wasserproben erfolgten zusätzlich Probenahmen durch das Referenz-Labor (BSH) jeweils zu Beginn, während und zum Abschluß der Versuchsserie (BSH1, BSH2, BSH3).

### 2.2.3 Bestimmung der Nährstoffgehalte in den Proben

Die von den Teilnehmern des Workshops vorbereiteten Doppelproben wurden bis zur Analyse der gesamten Serie im Kühlschrank zwischengelagert. Danach wurden sie über einen automatischen Probengeber in einem Segmented Flow Analyser (Autoanalyser) nach bekannten Verfahren auf die Konzentrationen an Phosphat, Silikat, Ammonium, Nitrit und Nitrit+Nitrat analysiert /1/. Die Meßergebnisse (Original-Daten) finden sich in Anhang 3.

### 2.3 Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung

Für die Auswertung der Untersuchungen im Rahmen des Nährstoff-Workshops wurde das Programmpaket PROLAB98 /2/ genutzt, welches eine flexible Festlegung von Auswertungs- und Bewertungsverfahren für Ringversuche und Laborvergleichsuntersuchung ermöglicht. Die Originaldaten (Meßwerte der Nährstoffbestimmung, vgl. 2.2.3) wurden vom BSH als Excel-Tabelle zur Verfügung gestellt. Tabelle 3 enthält die einzelnen Schritte der Datenbearbeitung vor Beginn der Auswertung.

**Tabelle 3:** Datenbearbeitung vor Beginn der Auswertung

Aktion	Bemerkung
Kodierung aller teilnehmenden Laboratorien und aller Proben	siehe Tabelle 2
Berechnung von Mittelwerten bei Doppelbestimmungen aus einer Probe	je Teilprobe ein Meßwert
Zuordnung der Meßwerte entsprechend der unterschiedlichen Probenvorbereitung (anderes Flaschenmaterial für Silikat-Analyse)	NLON, UBHH (vgl. Tabelle 2)
Vergleich der bearbeiteten Daten-Files mit den Original-Meßwerten	Kontrolle der Datenbearbeitung
Export der Daten in das Programmpaket PROLAB98	

Die Auswertung der Daten erfolgte nach ISO 5725 /3/. Entsprechend dieser Norm werden vor der Berechnung der Ringversuchskenngrößen verschiedene Tests auf Ausreißer durchgeführt. Folgende Ausreißertypen werden berücksichtigt (und sind im Ergebnisanhang, Anhang 4, entsprechend gekennzeichnet):

- Typ A - einzelner laborinterner Ausreißer (entfällt, da nur Doppelbestimmung),
- Typ B - Laborausreißer wegen zu stark abweichendem Labormittelwert,
- Typ C - Laborausreißer wegen zu großer laborinterner Standardabweichung.

Daran anschließend wird der gemeinsame Mittelwert (empirischer Mittelwert) sowie die Wiederhol- und die Vergleichspräzision berechnet. Anhang 3 enthält alle Originaldaten, während in Anhang 4 die Grafiken der Auswertung für den gesamten Datensatz zusammengestellt sind. Diese Grafiken enthalten alle Labormittelwerte und Standardabweichungen für die einzelnen Nährstoffe, jeweils für die Wasserprobe OP und TP.

Tabelle 4 enthält die nach ISO 5725 berechneten Gesamtmittelwerte der Nährstoffkonzentrationen in der Oberflächen- und der Tiefenwasserprobe sowie die Wiederhol- und die Vergleichspräzision. In einer weiteren Auswertung mit PROLAB98 wurde aus Doppelbestimmungen an mehreren Teilproben die Präzision des Meßverfahrens (SFA, vgl. 2.2.3) ermittelt.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung im Rahmen des Nährstoff-Workshops

<b>OP: Oberflächenprobe (5 m)</b>				
<b>Parameter</b>	<b>Mittelwert [µmol/l]</b>	<b>Meßpräzision [%]</b>	<b>Wiederholpräzision [%]</b>	<b>Vergleichspräzision [%]</b>
Phosphat-P	0,153	2,78	7,40	11,76
Silikat-Si	10,1	0,30	0,57	1,43
Ammonium-N	1,89	1,95	4,45	6,55
Nitrat+Nitrit-N	0,048	17,28	35,36	59,91
Nitrit-N	0,010	18,87	22,06	64,67
<b>TP: Tiefenprobe (45 m)</b>				
Phosphat-P	1,87	0,58	0,64	0,98
Silikat-Si	58,6	0,27	0,60	2,27
Ammonium-N	0,76	2,06	7,39	8,50
Nitrat+Nitrit-N	11,2	0,49	0,40	1,19
Nitrit-N	0,047	3,21	4,27	10,67

Die durchgeführten Parallelmessungen aller Nährstoffe durch das BSH während der Vergleichsuntersuchung (BSH1/BSH2/BSH3, Anhang 4) zeigen, daß beide Proben im Verlauf des Versuchs eine ausreichende Stabilität aufwiesen. Insbesondere ein Vergleich der in den Grafiken (Anhang 4) zu findenden Resultate für BSH1 und BSH3 (Beginn und Ende der Untersuchung) ergibt keine signifikanten Unterschiede.

## 2.4 Bewertung der Ergebnisse

Wesentlichstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist die hohe Wiederhol- und Vergleichspräzision für die Mehrzahl der Nährstoffbestimmungen. Die Varianz der Teilprobenahme (Wiederholpräzision) ist mit der Streuung der zur Bestimmung der Nährstoffkonzentrationen verwendeten Meßmethode (Meßpräzision) vergleichbar. Relativ hohe Standardabweichungen ergeben sich nur, wie zu erwarten, bei Messungen nahe der Bestimmungsgrenze (Nitrit-N bzw. Nitrit+Nitrat-N: 0,01 µmol/l). Vergleichsstandardabweichungen um bzw. weit unter 10% im Bereich höherer

Konzentrationen belegen, daß die unterschiedliche Probenvorbereitung durch die teilnehmenden Laboratorien keinen signifikanten Einfluß auf die Messung der Nährstoffgehalte hat und damit für den Gesamtfehler der Nährstoffbestimmungen von untergeordneter Bedeutung ist. Dies zeigt sich auch in den Grafiken der Einzelergebnisse (Anhang 4), da alle Mittelwerte der Laboratorien innerhalb des Intervalls der zweifachen Vergleichspräzision liegen (mit Ausnahme der Ausreißer).

Eine geringe Zahl von Meßwerten in den Teilproben einzelner Laboratorien wurden während der Auswertung als Ausreißer identifiziert (Anhang 4):

- bei der Bestimmung von Phosphat wird die filtrierte Probe der BfG (BFGF) durch eine zu hohe Standardabweichung nicht in der weiteren Auswertung berücksichtigt, während die Gehalte der unfiltrierten Proben sich nicht von denen der anderen Laboratorien unterscheiden. Da auch der Mittelwert beider Teilproben sowohl für die Oberflächen- als auch für die Tiefenprobe außerhalb des Intervalls der dreifachen Vergleichsstandardabweichung liegt, wurden die Proben bei der Probenvorbereitung wahrscheinlich kontaminiert. Ursache hierfür könnte eine Verschmutzung der eingesetzten Filtrationsanlage sein, die normalerweise in der Brackwasserzone mit wesentlich höheren Phosphatgehalten eingesetzt wird.
- ein vergleichbares Blindwertproblem findet sich bei der Ammonium- und Nitrat+Nitrit-Bestimmung in den Teilproben der UBHH. Auch hier gilt, daß die von diesem Labor in der Routine untersuchten Proben wesentlich höhere Gehalte aufweisen. So liegt beispielsweise die Bestimmungsgrenze für Nitrat in diesem Labor bei 7,1  $\mu\text{mol/l}$ , was die Erfassung von Nitrat+Nitrit-Blindwerten im Bereich von 0,4  $\mu\text{mol/l}$  unmöglich macht. Damit wird jedoch bei einem empirischem Mittelwert von 0,08  $\mu\text{mol/l}$  Nitrat+Nitrit-N in der Probe OP das Labor UBHH als signifikanter Ausreißer nachgewiesen.
- Die gemessenen Silikat-Konzentrationen des Labors FTZ sind in der Oberflächenprobe signifikant erhöht und weisen in der Tiefenwasserprobe auch den höchsten Wert aller Laboratorien auf. Eventuell wird hier Silikat aus der verwendeten Filtrationsanlage oder dem Flaschenmaterial eingetragen, da bei allen FTZ-Teilproben die Silikat-Konzentration um ca. 3  $\mu\text{mol/l}$  höher ist als die empirischen Mittelwerte aller Laboratorien.

### 3. Nährstoff-Monitoring im BLMP

Zusätzlich zu den praktischen Untersuchungen dienten die während des Workshops gehaltenen Vorträge (vgl. Anhang 2) einem Erfahrungsaustausch zur Nährstoffanalytik im marinen Monitoring. Im folgenden sind die Schwerpunkte der einzelnen Meßprogramme (Probenahme-Gebiete, Durchführung des Routine-Monitorings, Probenvorbereitung für die Nährstoffanalytik) zusammengefaßt.

#### 3.1 Probenahme

Neben der Erfassung und Bewertung des Belastungszustandes der Meeres- und Küstengewässer mit anthropogenen Schadstoffen und deren Effekte auf die Meeresumwelt werden im Rahmen des BLMP der Nährstoffhaushalt der Nord- und Ostsee und die damit verbundenen Eutrophierungseffekte überwacht. Bild 1 und 2 im Anhang 5 zeigen die Probenahmestellen des BLMP für das Nährstoff-Monitoring.

**Tabelle 5:** Nährstoff-Monitoring der Workshop-Teilnehmer: Probenahme

Institution	Meßstellen (Anhang 1)	Tiefe	Beprobung/Jahr
Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade (ARGE Elbe)	1		12
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie	17 (Nordsee) 20 (Ostsee)	Vertikalprofil	1 (Winter) 1 (3. Quartal)
Bundesanstalt für Gewässerkunde	8	1,5 m	4
FTZ Büsum Christian-Albrechts-Universität zu Kiel	1	Oberfläche	14-tägig (Winter) wöchentlich (April - Oktober)
Institut für Ostseeforschung, Warnemünde	22 1	Vertikalprofil	5 26
Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein	3 (Nordsee) 5 (Nordsee) 9 (Nordsee) 11 (Ostsee) 1 (Ostsee) 2 (Ostsee)	Vertikalprofil	4 2 14 7 > 15 7-29
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie	1 17	Oberfläche und 2 m über Grund	26 2 (Winter)

Institution	Meßstellen (Anhang 1)	Tiefe	Beprobung/Jahr
Staatliches Amt für Umwelt und Natur Mecklenburg-Vorpommern	40 2	0,5 m und 1 m über Grund	12 24
Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltuntersuchungen (ARGE Elbe)	12 20 23		Kontinuierlich 13 4

Entsprechend der Konzeption für das Nährstoff-Monitoring werden im BLMP zwei Meßstrategien angewendet /4/. Zur Ermittlung der räumlichen Verteilung und zur Aufdeckung von Langzeittrends werden Nährstoff-Messungen im Winter durchgeführt, da zu dieser Zeit aufgrund der geringsten biologischen Aktivität die höchsten Konzentrationen vorliegen und die Variabilität ein Minimum durchläuft. Für die Erfassung kurzzeitiger Veränderungen im Nährstoffgehalt als Begleitparameter für das Phytoplankton-Monitoring finden an einigen Stationen Beprobungen im gesamten Jahresverlauf in hoher zeitlicher Dichte statt. Tabelle 5 enthält Angaben zum Nährstoff-Monitoring der Workshop-Teilnehmer.

### 3.2 Probenvorbereitung und Nährstoff-Analytik

Im Rahmen des BLMP-Nährstoff-Monitorings werden in den entnommenen Proben die Konzentrationen an Phosphat, Nitrit, Nitrat, Ammonium und Silikat bestimmt. Zusätzlich werden von einigen Institutionen noch die Gesamt-Phosphor- und Gesamt-Stickstoff-Gehalte in den Proben ermittelt. Zur Erfassung und Dokumentation der in den Laboratorien verwendeten Methoden der Probenvorbereitung und der Analysenverfahren zur Nährstoff-Bestimmung wurde vor dem Workshop an die Teilnehmer ein Fragebogen verschickt. Des weiteren erfolgte eine Zusammenstellung der Informationen einer vorhergehenden Fragebogen-Runde vom Februar 1997. Anhang 6 enthält die Auswertung dieser Fragebögen und vergleicht die Angaben zur Probenvorbereitung mit den Empfehlungen der internationalen Monitoring-Programme für die Nordsee (JAMP, OSPARCOM /5/) und die Ostsee (COMBINE, HELCOM /6/). Tabelle 6 zeigt die von den Workshop-Teilnehmern eingesetzten Analysenverfahren zur Nährstoff-Bestimmung.

**Tabelle 6:** Nährstoff-Monitoring der Workshop-Teilnehmer: Analysenverfahren zur Bestimmung von Phosphat, Nitrit, Nitrat+Nitrit, Ammonium und Silikat

Institution	Verfahren
Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade	?
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie	SFA
Bundesanstalt für Gewässerkunde	SFA
FTZ Büsum, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel	Photometrie
Institut für Ostseeforschung, Warnemünde	SFA
Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein	SFA
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie	Photometrie
Staatliches Amt für Umwelt und Natur Mecklenburg-Vorpommern	SFA
Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltuntersuchungen	SFA (Silikat photometrisch)

#### 4. Zusammenfassung

Mit dem am 21./22.10.1998 in am BSH in Hamburg/Sülldorf durchgeführten BLMP-Workshop „Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring“ sollte unter Umsetzung des EU-Projekts QUASH (Nutrient-Workpackage, WP 1) die Vergleichbarkeit der Probenahme und Probenvorbereitung von Laboratorien untersucht werden, die im Rahmen des marinen Monitorings Nährstoffbestimmungen durchführen. Dazu wurden von Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Phosphat, Nitrit, Nitrat, Ammonium und Silikat von jedem teilnehmenden Labor Unterproben entnommen und entsprechend ihrer in der Routine eingesetzten Methode zur Nährstoff-Messung vorbereitet. Die Messung der Nährstoffgehalte in den Teilproben erfolgte anschließend durch nur ein Labor (BSH), um die Varianz unterschiedlicher Analysemethoden auszuschließen.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen durch sehr geringe und zur Meßpräzision vergleichbare Werte der Wiederhol- und Vergleichspräzision, daß die Probenvorbereitung keinen bestimmenden Einfluß auf die Varianz der Nährstoffbestimmung besitzt. Dies bedeutet weiterhin, daß die im Rahmen des BLMP von den Laboratorien eingesetzten Probenvorbereitungsmethoden vergleichbar sind. Andererseits konnten durch diese Untersuchungen bei ausgewählten Nährstoffen für einzelne Laboratorien Kontaminationsquellen aufgedeckt werden, die in Zukunft ausgeschlossen werden können.

Die Ergebnisse des Workshops zeigen, daß die Probenahme und Probenbearbeitung keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse des Nährstoff-Monitorings im BLMP haben. Belegt durch QUASIMEME-Ringversuche, an denen die Laboratorien regelmäßig teilnehmen, bewegt sich der analytische Fehler der Nährstoffbestimmung generell in engeren Grenzen als die natürliche Variabilität. Diese Variabilität besteht aus einem biologischen und einem mischungsbedingten Anteil. Für Trendbetrachtungen können daher nur Daten aus dem biologischen Minimum (dem Winterplateau /7/) herangezogen werden. Daten aus dem Küstenmeer müssen über den Salzgehalt miteinander korreliert werden, um die dort dominierende Mischungsdynamik auszugleichen /8/.



## 5. Literatur

- /1/ Kirkwood, Don: Nutrients-Practical Notes on their Determination in Sea Water. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences **17**. Copenhagen, 1996
- /2/ PROLAB98 - Programm zur Laborbewertung durch Laborvergleichsuntersuchungen. Steffen Uhlig, Berlin, 1998
- /3/ ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (Part 1-6), 1994
- /4/ Entwurf der Textfassung des BLMP, Hamburg, 1998
- /5/ JAMP Eutrophication Monitoring Guidelines: Nutrients (Draft, Ad Hoc Working Group on Monitoring), Stockholm, 1996
- /6/ Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM, Version 1.0, 1998
- /7/ MURSYS 1997: Informationen aus Nord und Ostsee, BSH-Jahresbericht 1997. Hamburg, 1998.
- /8/ Körner&Weichart: Nährstoffe in der Deutschen Bucht, Konzentrationsverteilung und Trends 1978 - 1990. Dt. hydrogr. Z. Erg.-H. A, **17**, Hamburg, 1991

**Teilnehmerliste**

<b>Name</b>	<b>Institution</b>	<b>Telefon, Fax, e-mail</b>
Nausch, Günther	Institut für Ostseeforschung, Warnemünde Seestraße 15  18119 Rostock-Warnemünde	0381-5197 332  guenther.nausch@io-warnemuende.de
Disterheft, Henri	Institut für Ostseeforschung, Warnemünde Seestraße 15  18119 Rostock-Warnemünde	0381-5197 319  0381-5197 302
Rünger, Gerda	Landesamt für Natur und Umwelt Saarbrückenstraße 38  24114 Kiel	0431-66 49 112  0431-66 49 102
Borchert, Georg	Landesamt für Natur und Umwelt Saarbrückenstraße 38  24114 Kiel	0431-66 49 112  0431-66 49 102
Scharp, Bernd	StAUN Stralsund Badenstraße 18  18439 Stralsund	03831-696 361  03831-696 233
Schulz, Renate	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Postfach 301220  20305 Hamburg	040-3190 3313  040-3190 5033
Brandt, Wiebke	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Postfach 301220  20305 Hamburg	
Kramer, Rita	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Postfach 301220  20305 Hamburg	

Name	Institution	Telefon, Fax, e-mail
Gumprecht, Klaus	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Postfach 301220  20305 Hamburg	
Gaul, Horst	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Postfach 301220  20305 Hamburg	040-3190 3310
Stüven, Andrea	Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade Harsefelderstr. 2  21680 Stade	04141-601 208
Herrmann, Cordula	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie An der Scharlake 39  31135 Hildesheim	05121-509 512  05121-509 196
Drohla, Uwe	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie An der Scharlake 39  31135 Hildesheim	05121-509 720  05121-509 794
Jakobs, Ruth	NLÖ, Forschungsstelle Küste An der Mühle 5  26548 Norderney	04932-916 164  04932-1394
Reineke, Cornelia	FTZ der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Hafentörn  25761 Büsum	04834-604 212  04834-604 299  reineke@ftz.west.uni-kiel.de
Egge, Britta	FTZ der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Hafentörn  25761 Büsum	04834-604 210  04834-604 299  egge@ftz.west.uni-kiel.de

<b>Name</b>	<b>Institution</b>	<b>Telefon, Fax, e-mail</b>
Achenbach, Werner	Bundesanstalt für Gewässerkunde Kaiserin-Augusta-Anlagen 15-17  56068 Koblenz	0261-1306 5442  0261-1306 5333  schubert@koblenz.bfg.bund400.de
Reichert, Werner	Bundesanstalt für Gewässerkunde Kaiserin-Augusta-Anlagen 15-17  56068 Koblenz	
Schumacher, Birgitt	Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltuntersuchungen Marckmannstraße 129b  20539 Hamburg	040-7880 3877  040-7880 3873
Bödecker, Kirsten	Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltuntersuchungen Marckmannstraße 129b  20539 Hamburg	040-7880 3893
Wellnitz, Jörg	Umweltbundesamt Bismarckplatz 1  14193 Berlin	030-8903 2047  030-8903 2285
Woitke, Peter	Umweltbundesamt Bismarckplatz 1  14193 Berlin	030-8903 2566  030-8903 2285  peter.woitke@uba.de