

**Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee  
AG Qualitätssicherung**

**„Meeresmonitoring und Qualitätssicherung“**

**Erfahrungsaustausch**

**05.11. – 06.11.2002**

**Internationale Naturschutzakademie Insel Vilm**

*Zusammenstellung der Beiträge*



*Foto: P. Mangelsdorf*

organisiert von der      Qualitätssicherungsstelle  
des Bund/Länder-Messprogramms  
am Umweltbundesamt

herausgegeben von      Dr. Petra Schilling  
FG II 3.5 Labor für Wasseranalytik /  
FG II 3.3 Meeresschutz

PF 33 00 22

14191 Berlin



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>ANALYSENVERFAHREN UND BESTIMMUNGSMETHODEN</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Ausarbeitung und Validierung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Monomethylquecksilber in Fischgewebe und Zooplankton</b> <i>U. Harms, M. Bunke, L. Neumann, M. Haarich; Bundesforschungsanstalt für Fischerei Hamburg</i> .....	<b>8</b>
2.1.1	Einleitung .....	8
2.1.2	Entwicklung des analytischen Verfahrens.....	9
2.1.2.1	Methode .....	9
2.1.2.2	Validierung der Methode .....	11
2.1.3	Zusammenfassung/Schlussfolgerungen .....	17
<b>2.2</b>	<b>Verbesserte Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts in Süßwasser-, Brackwasser- und Meerwasserproben – Validierung von Analysenverfahren</b> <i>K. Nagel; Institut für Ostseeforschung Warnemünde</i> .....	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Phyto- und Zoobenthos an der niedersächsischen Küste</b> <i>M. Hanslik; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste</i> .....	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Integriertes Schadstoff-Bioeffekt-Monitoring</b> <i>M. Haarich; Bundesforschungsanstalt für Fischerei Hamburg</i> .....	<b>24</b>
2.4.1	Einleitung .....	24
2.4.2	Chemisches Monitoring in Biota.....	25
2.4.3	Bioeffekt-Monitoring .....	26
2.4.4	Integriertes Monitoring in Deutschland .....	30
2.4.5	Auswertung .....	31
2.4.6	Forschungsaktivitäten mit deutscher Beteiligung außerhalb der Monitoringprogramme .....	31
2.4.7	Fazit und Schlussbemerkungen .....	32
<b>2.5</b>	<b>Ultrapurenanalytik von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Seewasserproben und marinen Sedimenten – Vergleich GC-MS (EI), GC-MS (NCI) und GC-MS-MS</b> <i>N. Theobald; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg</i> .....	<b>33</b>
<b>2.6</b>	<b>Bromierte Flammschutzmittel (Polybromierte Diphenylether - PBDE) in der Umwelt – Überblick und eigene Untersuchungsergebnisse</b> <i>P. Lepom; Umweltbundesamt Berlin</i> .....	<b>44</b>
<b>2.7</b>	<b>Moschusverbindungen in marinen Ökosystemen</b> <i>J. Müller, Andrea Wenzel, Walter Böhmer; Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Angewandte Ökologie Schmollenberg</i> .....	<b>47</b>
<b>2.8</b>	<b>Polare Pestizide in Nord- und Ostsee</b> <i>W. Gerwinski; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg</i> .....	<b>50</b>
2.8.1	Einleitung .....	50
2.8.2	Probengewinnung.....	50
2.8.3	Messung am LC-MS/MS-System .....	51
2.8.4	Ergebnisse der Untersuchungen in der Nordsee.....	52
2.8.5	Ergebnisse der Untersuchungen in der Ostsee .....	54
2.8.6	Zusammenfassung.....	55
<b>3</b>	<b>QUALITÄTSSICHERUNG</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1</b>	<b>Neue Erkenntnisse bei der Abschätzung der Messunsicherheit für verschiedene Prüfverfahren in einem Routinelabor</b> <i>M. Gluschke; Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern</i> .....	<b>56</b>

<b>3.2</b>	<b>Ergebnisse eines Ringversuchs zur Vergleichbarkeit von Chlorophyll <i>a</i>-Bestimmungen</b> <i>P. Schilling, Umweltbundesamt</i> .....	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>Ergebnisse einer „Intercomparison Exercise“ zum Spurenmetall-Monitoring in oxischem und anoxischem Ostseewasser</b> <i>C. Pohl; Institut für Ostseeforschung Warnemünde</i> .....	<b>67</b>
<b>3.4</b>	<b>Qualitätssicherung der Meeresmonitoring-Daten in der Meeresumweltdatenbank (MUDAB, Stand: November 2002)</b> <i>M. Boethling; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i> .....	<b>69</b>
<b>3.5</b>	<b>Langzeittrends des Phytoplanktons in der Ostsee</b> <i>N. Wasmund; Institut für Ostseeforschung Warnemünde und St. Uhlig; quo data Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH</i> .....	<b>74</b>
3.5.1	Einführung .....	74
3.5.2	Ergebnisse .....	74
<b>3.6</b>	<b>Nährstofftrends und ihre Dynamik in der Deutschen Bucht</b> <i>H. Gaul; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i> .....	<b>81</b>
3.6.1	Das Gebiet .....	81
3.6.2	Die Einflussgrößen .....	82
3.6.3	Nährstoffstrukturen .....	82
3.6.4	Salzgehaltskorrelation .....	85
3.6.5	Bewertung von Monitoring-Ergebnissen .....	93
<b>3.7</b>	<b>Phytoplanktonentwicklung in Abhängigkeit von Salzgehalt, Nährstoffangebot und Turbulenz</b> <i>J.-C. Riedel-Lorjé, Institut für Frischwasser- und Abwasserbiologie</i> .....	<b>93</b>
3.7.1	Einleitung .....	93
3.7.2	Stand der Erkenntnisse (Auswahl) .....	94
3.7.3	Untersuchungsgebiete und Methoden .....	94
3.7.4	Fragestellung und Zielsetzung .....	95
3.7.5	Ergebnisse .....	95
3.7.5.1	Elbe-Aestuar .....	95
3.7.5.2	Niedersächsisches Wattenmeer .....	96
3.7.5.3	Speicherbecken / Koogbecken / Lagunen in Schleswig-Holstein .....	96
3.7.6	Zusammenfassung .....	99
<b>3.8</b>	<b>Untersuchungen der saisonalen biogeochemischen Umsatzprozesse im planktischen System und der Auswirkungen von Eutrophierung anhand von Mesokosmosexperimenten</b> <i>C. Dürselen, Institut für Chemie und Biologie des Meeres Universität Oldenburg; T. Raabe, U. Brockmann, Institut für Biogeochemie Universität Hamburg</i> .....	<b>100</b>
3.8.1	Frühjahrsexperiment .....	100
3.8.2	Sommerexperiment .....	105
3.8.3	Vergleich .....	109
3.8.4	Problem Phytoplanktonbiomasse .....	110
<b>3.9</b>	<b>Stand der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie im Binnenland sowie Aspekte der Qualitätssicherung – Aktivitäten der Koordinierungsstelle KoBio</b> <i>M. Sommerhäuser; Universität GH Essen, Institut für Ökologie</i> .....	<b>111</b>
<b>4</b>	<b>POSTER</b> .....	<b>119</b>
<b>4.1</b>	<b>Ereignis-gesteuerter Probennehmer für organische Spurenstoffe (EPOS)</b> <i>N. Theobald, C. Möhlenkamp; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i> .....	<b>119</b>
<b>4.2</b>	<b>Neue Ergebnisse von der Monitoring-Station „Altlast Lübecker Bucht“</b> <i>T. Leipe; Institut für Ostseeforschung Warnemünde</i> .....	<b>120</b>
<b>4.3</b>	<b>Das Helgoland Foodweb Projekt</b> <i>K. H. Wiltshire, A. Wichels, R. Saborowski, G. Gerdts, D. Hanelt, M. Boersma; Biologische Anstalt Helgoland</i> .....	<b>121</b>
<b>4.4</b>	<b>Die Zeiterie Helgoland-Reede Kabeltonne</b> <i>P. Mangelsdorf, S. Janisch, M. Hoppenrath, K. H. Wiltshire; Biologische Anstalt Helgoland/AWI</i> .....	<b>123</b>

<b>4.5</b>	<b>Polybrominated Diphenyl Ethers In Freshwater Fish From Germany</b> <i>P. Lepom, T. Karasyova, G. Sawal; Umweltbundesamt</i> .....	<b>125</b>
<b>4.6</b>	<b>Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Sediments From The Danube River</b> <i>G. Sawal, A. Herz, P. Woitke, P. Lepom; Umweltbundesamt</i> .....	<b>126</b>
<b>4.7</b>	<b>Entwicklung und Anwendung einer Methodik zur Bestimmung von Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Fisch und Sediment</b> <i>G. Sawal, A. Herz, T. Karasyova, P. Lepom; Umweltbundesamt</i> .....	<b>127</b>
<b>5</b>	<b>TEILNEHMERVERZEICHNIS</b> .....	<b>128</b>
<b>6</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>133</b>



## 1 Einleitung

Am marinen Monitoring im Rahmen des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP) sind verschiedene Laboratorien der Küstenländer und des Bundes beteiligt. Die Vielfalt der verwendeten chemischen Analysenverfahren und biologischen Bestimmungsmethoden erfordert eine enge Abstimmung zwischen den einzelnen Institutionen, die in den Arbeitsgruppen des BLMP (AG Nordsee, AG Ostsee und AG Qualitätssicherung) erfolgt.

Im November 2002 veranstaltete die Qualitätssicherungsstelle des BLMP am Umweltbundesamt einen zweitägigen Erfahrungsaustausch unter dem Titel „Meeresmonitoring und Qualitätssicherung“ mit insgesamt 25 Teilnehmern.

Im Unterschied zu früheren Treffen sollten biologische und chemische Themen gemeinsam vorgestellt und diskutiert werden. Schwerpunkte des Treffens waren:

- Vorstellung und Diskussion der im BLMP verwendeten Bestimmungsmethoden und Analysenverfahren,
- Erfahrungsaustausch und Diskussion zu Fragen der internen und externen Qualitätssicherung,
- Vorstellung der Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen sowie deren Bewertung und
- Informationsaustausch zu neuen, umweltrelevanten Schadstoffen.

Der vorliegende Bericht ist eine Zusammenstellung der auf dem Treffen vorgestellten Vorträge und Poster. Die Abfolge der Beiträge spiegelt den Verlauf der Veranstaltung wider. Die vorgestellten Poster wurden an den Schluss gestellt. Für die Inhalte der einzelnen Beiträge sind die jeweiligen Autoren selbst verantwortlich.

Für die hervorragende Unterstützung bei der Organisation des Workshops sei den Mitarbeitern der Internationalen Naturschutzakademie der Insel Vilm an dieser Stelle recht herzlich gedankt!

## 2 Analysenverfahren und Bestimmungsmethoden

### 2.1 Ausarbeitung und Validierung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Monomethylquecksilber in Fischgewebe und Zooplankton

*U. Harms, M. Bunke, L. Neumann, M. Haarich; Bundesforschungsanstalt für Fischerei Hamburg*

#### 2.1.1 Einleitung

Quecksilber gelangt aus natürlichen und aus anthropogenen Quellen in die Umwelt und wird aufgrund seiner Flüchtigkeit weiträumig und weltweit über die Erdatmosphäre transportiert (long-range atmospheric transport of mercury). In die Ozeane der nördlichen Breiten (30-70° N) werden etwa 0,9 ng pro Quadratmeter und Stunde eingetragen und zwischen 1 und 2 ng aus dem Meer wieder an die Atmosphäre abgegeben. An den Austauschprozessen zwischen Erdatmosphäre und Ozeanen sind verschiedene chemische Formen (Spezies) des Quecksilbers beteiligt, namentlich elementares Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ), anorganisches Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ -Salze) und die ausgesprochen toxischen Verbindungen Monomethylquecksilber ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) und Dimethylquecksilber ( $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ). Es sind im wesentlichen zwei von Mikroorganismen gesteuerte Mechanismen, die bei der Bio-Transformation im Wasser bzw. in Sedimenten wirksam werden: Beim ersten wird  $\text{Hg}^{2+}$  aus  $\text{HgS}$  durch Oxidation zum Sulfat löslich gemacht und durch Nicotinamidadeninukleotid (NADH) zu  $\text{Hg}^0$  reduziert, beim zweiten wird  $\text{Hg}^{2+}$  mit Hilfe von Methylcorrinoiden (Methyl-Vitamin-B12) als Überträger der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu Monomethyl- und Dimethylquecksilber methyliert. Dimethylquecksilber ist flüchtig, gelangt in die Atmosphäre und wird dort durch die UV-Strahlung zu  $\text{Hg}^0$  photolysiert. Monomethylquecksilber hingegen verbleibt zumindest zum großen Teil in der Wasserphase bzw. im Sediment und wird von den im Wasser lebenden Tieren und Pflanzen in unterschiedlichem Maße akkumuliert. Auf der unteren Ebene des marinen Nahrungsnetzes, dem Phytoplankton, wird anorganisches Quecksilber und Monomethylquecksilber gleichermaßen aufgenommen und etwa um den Faktor  $10^5$  bis  $10^6$  gegenüber dem Wasser angereichert (biomagnifiziert). Dimethylquecksilber wird nach bisherigem Kenntnisstand nicht bioakkumuliert. Innerhalb des marinen Nahrungsnetzes wird Quecksilber schrittweise weiter angereichert, wobei sich der Anteil des Monomethylquecksilbers am aufgenommenen Gesamtquecksilber von weniger als 1 bis zu etwa 10 % auf der Ebene des Phytoplanktons auf annähernd 100 % auf der höchsten Ebene, repräsentiert durch Fische und marine Säugetiere, erhöht. Alle bisher an Meerestieren durchgeführten Untersuchungen zeigen,

dass Monomethylquecksilber nicht im Fettgewebe, sondern im Eiweiß des Muskelgewebes und innerer Organe akkumuliert wird. Hier findet das  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Kation aufgrund seiner Neigung, mit nukleophilen Liganden stabile Komplexe zu bilden, offenbar ausreichend Bindungspartner. Die Mutagenität von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  wird mit seiner Affinität zu den in 1- und 3-Stellung befindlichen Stickstoffatomen der Purin- bzw. Pyrimidin-Nukleoside und-Nukleotide zurückgeführt.

Die im Rahmen des BLMP und der Monitoringprogramme der Meereschutzübereinkommen von Oslo, Paris und Helsinki durchgeführten spurenanalytischen Untersuchungen beschränkten sich bisher u. a. auf die Bestimmung der jeweiligen Quecksilbergehalte von Meerestieren ohne Berücksichtigung des Anteils einzelner Quecksilberspezies. Ziel des vom UBA geförderten Forschungsvorhabens war es daher, ein Verfahren zur Bestimmung von Monomethylquecksilber in Fischen (Gewebe- und Organproben) und Zooplankton auszuarbeiten und zu validieren, so dass die Forderungen für einen Gebrauch bei Untersuchungen im Rahmen der oben genannten Überwachungsprogramme erfüllt werden.

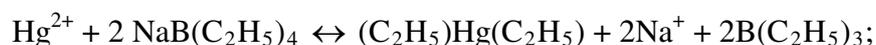
## 2.1.2 Entwicklung des analytischen Verfahrens

### 2.1.2.1 Methode

Prinzipiell sind vier verschiedene Methoden zur Bestimmung von Methylquecksilber möglich:

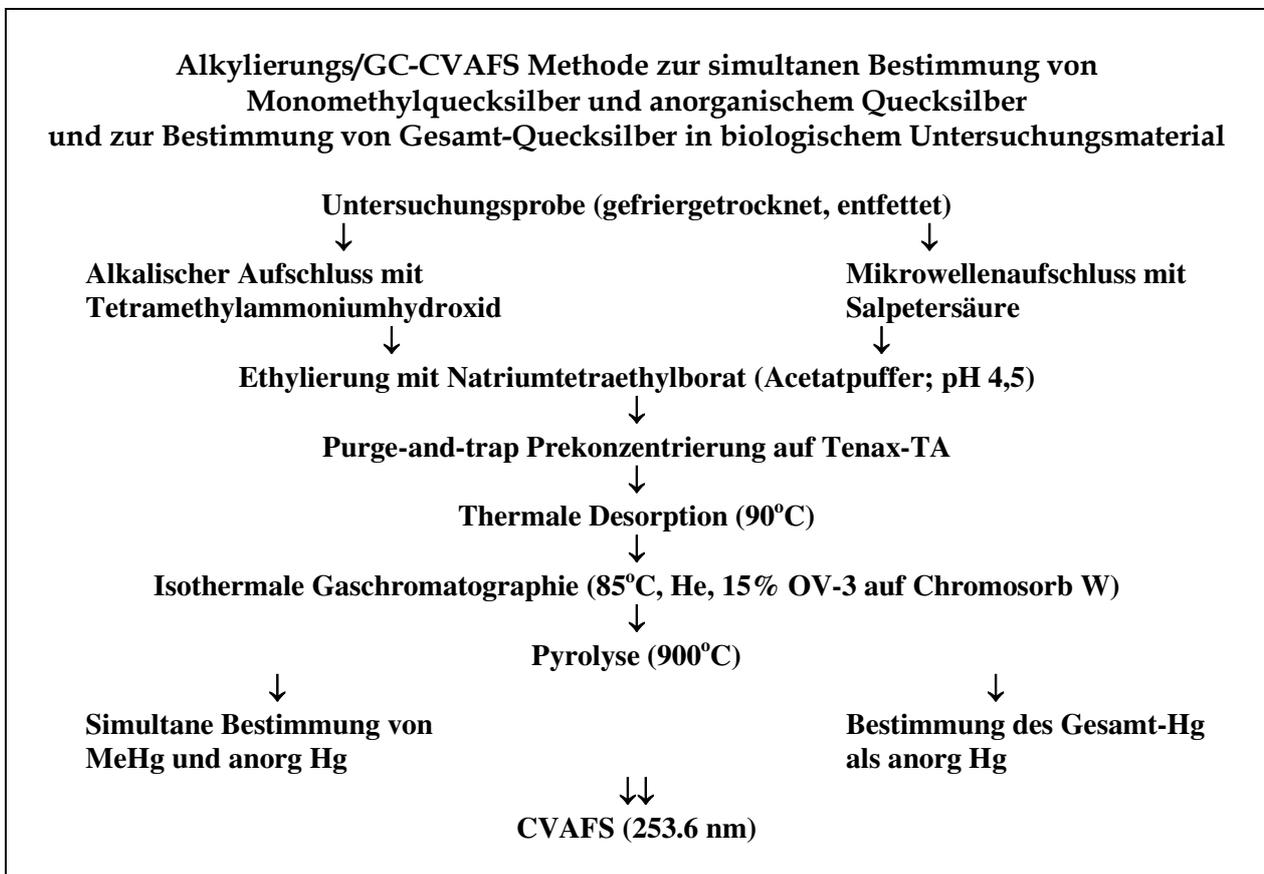
- Solvent-Extraktions-/Gaschromatographie-Methode (SE/GC-Methode, zur spezifischen Bestimmung von Monomethylquecksilber)
- Methode der selektiven Reduktion (keine spezies-spezifische Identifizierung des organisch gebundenen Quecksilbers)
- Hydrid-Methode (Derivatisierung mit Natrium-Tetrahydroborat, Nachweisgrenzen zu hoch)
- Alkylierungs-Methode (Derivatisierung mit Natrium-Tetraethylborat, simultane Bestimmung sowohl von Methylquecksilber und anorganischem Hg möglich)

Wegen ihrer Spezifität und Empfindlichkeit wurde die Methode der Derivatisierung (Alkylierung) mit Natrium-Tetraethylborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) und nachfolgender GC-CVAFS ausgewählt. Bei der Derivatisierung mit Natrium-Tetraethylborat (Alkylierungs-Methode) werden im Untersuchungssubstrat sowohl anorganisches Quecksilber als auch Monomethylquecksilber simultan zunächst in leicht flüchtige Ethyllderivate überführt:



Nach Freisetzung und anschließender Zwischenanreicherung (purge-and-trap) der Ethylderivate in einer Kühlfalle an bestimmten Adsorbentmaterialien oder in einem organischen Lösungsmittel werden diese gaschromatographisch getrennt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Kopplung mit einem nachweisstarken elementspezifischen Detektor, z. B. Atom-Absorptionsspektrometer, Atom-Fluoreszenzspektrometer oder Massenspektrometer. Biologisches Untersuchungsmaterial muss zunächst vorbehandelt werden, um die Quecksilberverbindungen für die Derivatisierung verfügbar zu machen. z. B. durch einen schonenden alkalischen Aufschluss, einen vorgeschalteten Extraktionsprozess oder durch Wasserdampfdestillation.

Die Vorgehensweise ist in folgendem Fließdiagramm (Abbildung 1) schematisch dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Methylquecksilber, anorganischem Quecksilber und Gesamt-Quecksilber

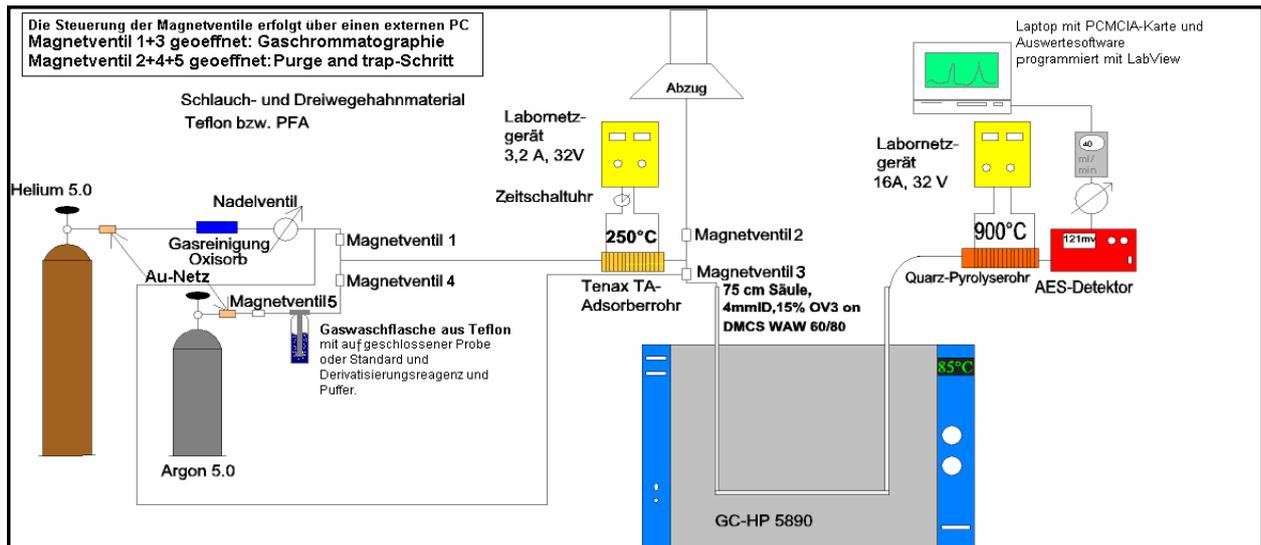


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

## 2.1.2.2 Validierung der Methode

### 2.1.2.2.1 Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach der modifizierten Leerwertmethode

Die Ermittlung der Leerwertstreuung gemäß DIN 32645 bietet experimentelle Schwierigkeiten, weil in der Regel keine Probenmatrix verfügbar ist, die frei vom Analyten ist. Als Ausweg bietet sich nach Huber (2001) eine Modifikation der Leerwertmethode an, indem anstelle der Direktbestimmung der Leerwertstreuung die Ergebnisstreuung einer Analysenprobe ermittelt wird, deren Gehalt in der Nähe der Nachweisgrenze liegt. Genauso, wie beim Leerwertverfahren von der Streuung des Leerwertes (LW) auf die Streuung der Gehalte geschlossen wird, kann auch umgekehrt von der Streuung des Gehaltes einer entsprechenden Probe auf die Streuung des LW geschlossen werden. Für die Untersuchungen wurde Kabeljauleber eingesetzt, eine Matrix mit Hg-Gehalten in der Nähe der Nachweisgrenze für Me Hg bzw. anorg. Hg.

Die Gleichung für die Bestimmung der Nachweisgrenze (NG) aus Einzelmessungen an  $n$  Leerproben nach DIN 32645 lautet:

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{p;1-\alpha;f} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}};$$

$s_L$  = Standardabweichung der Signale des Leerwerts,

$b$  = Steigung der Kalibriergerade,

$t$  = Quantil der t-Verteilung, Vertrauensniveau nach Norm,

$p$  = 99 %, einseitige Fragestellung,

$f$  =  $n-1$  Freiheitsgrade,

$m$  = Anzahl der Bestimmungen für zu prüfende Gehalte, nach Norm = 1,

$n$  = Anzahl der Kalibrierdaten (Kalibrierniveaus), nach Norm = 10.

Ersetzt man  $\frac{s_L}{b}$  durch die dimensionsgleiche, aus Mehrfachbestimmungen ermittelte Standardabweichung  $s_x$  der Gehalte einer Probe und  $m$  durch 1 (entspr. der Normbedingung), so erhält man:

$$x_{NG} = s_x \cdot t_{p;1-\alpha;f} \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Der Gehalt einer Probe in Höhe der Nachweisgrenze kann nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % ermittelt werden. Die Erfassungsgrenze

$$x_{EG} = 2x_{NG}$$

ist derjenige Minimalgehalt, der in einer Probe mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % nachgewiesen werden kann. Die Bestimmungsgrenze (Mindestgehalt einer Probe, ab der eine quantitative Angabe zulässig ist) kann ohne Kenntnis der Streuungsdaten der Kalibriergeraden nicht exakt berechnet, sondern nur abgeschätzt werden. Danach ist

$$x_{BG} \approx 3x_{NG}$$

Nach den Normbedingungen der DIN 32645 ist die Bestimmungsgrenze derjenige Gehalt, bei dem das halbe relative Prognoseintervall des Wertes gerade 33 % beträgt. In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Wiederholmessungen (8 Wiederholanalysen desselben Probenaufschlusses) zur Bestimmung von  $x_{NG}$ ,  $x_{EG}$ ,  $x_{BG}$  für MeHg und anorg Hg nach dem modifizierten Leerwertverfahren; Untersuchungsmaterial: Kabeljauleber

MeHg ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Anorg Hg ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
3,9	13,9
3,5	14,1
4,0	14,1
3,7	14,1
3,2	13,4
3,7	15,0
3,4	15,3
3,2	14,1
$3,6 \pm 0,30$	$14,3 \pm 0,61$

**Tabelle 2:** Ermittelte Kennwerte der Methode

Parameter	MeHg ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Anorg Hg ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
$s_x$	0,30	0,61
$x_{NG}$	0,95	1,94
$x_{EG}$	1,90	3,88
$x_{BG}$	2,85	5,82

### 2.1.2.2.2 Mathematisch-statistische Auswertung von Versuchsergebnissen zur Abschätzung der Richtigkeit der Methode

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode (Abschätzung systematischer Fehler) wurde zertifiziertes Referenzmaterial (NRCC-CRM TORT-2, Lobster Hepatopancreas Reference Material for Trace Metals) untersucht. Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3:** Zusammenstellung von Kenndaten zur Abschätzung systematischer Fehler, abgeleitet aus der Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials (NRCC-CRM TORT-2)

Analyt	$x_{CRM}$ ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$u(x_{CRM})$ ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$\bar{x}_{q,pred}$ ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$u_{prec}(\bar{x}_{q,pred})$ ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$f_r$	$u(f_r)$	$T$
Methyl-Hg	152.0	13.0	125.0	8.47	0.823	0.0898	1.97
Anorg Hg	118.0*)	14.3**)	123.4	9.08	1.046	0.148	0.31
Total Hg	270.0	6.0	288.2	11.56	1.067	0.0489	1.37

\*) Berechnet gemäß Total Hg – Methyl-Hg

\*\*\*) Berechnet gemäß  $\sqrt{13.0^2 + 6.0^2}$

$x_{CRM}$  = zertifizierter Wert mit zugehöriger Ergebnisunsicherheit  $u(x_{CRM})$

$\bar{x}_{q,pred}$  = arithmetischer Mittelwert von n Wiederholanalysen mit zugehöriger Ergebnisunsicherheit

$u_{prec}(\bar{x}_{q,pred})$

$f_r = \frac{\bar{x}_{q,pred}}{x_{CRM}}$  = Wiederfindungs- oder Recovery-Faktor

$u(f_r)$  = Ergebnisunsicherheit des Wiederfindungs-oder Recovery-Faktors

Die Prüfgröße  $T = \frac{|1 - f_r|}{u(f_r)}$  zeigt an, ob sich der Wiederfindungs/Recovery –Faktor  $f_r$  signifikant

von 1 unterscheidet. D. h., der Test erlaubt eine Aussage darüber, ob der Wiederfindungs-/Recovery-Faktor größer ist als die bei seiner Bestimmung ermittelte Ergebnisunsicherheit. Für  $T > 2$  wird geschlossen, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % ( $P = 0.95$ ) ein systematischer Fehler (bias) vorliegt.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde  $T < 2$  ermittelt, d. h., systematische Fehler ließen sich weder bei der Bestimmung von Monomethylquecksilber noch von anorganischem Quecksilber und Gesamt-Quecksilber nachweisen. Allerdings war im Falle der Untersuchung von Monomethylquecksilber die Prüfgröße  $T$  mit einem Wert von 1,97 sehr nahe dem kritischen Wert von 2. Deshalb wurde die Richtigkeit der Analyse von Monomethylquecksilber zusätzlich durch Wiederfindungs-(Recovery)experimente überprüft.

Die nachfolgend durchgeführten Untersuchungen veranschaulichen die Bestimmung des Wiederfindungs-/Recovery-Faktors  $f_r$  und der zugehörigen Ergebnisunsicherheit  $u(f_r)$  durch Analyse von Teilproben einer Kabeljauleber, denen definierte Mengen von Monomethylquecksilber zugesetzt wurden. Dazu wurden von einer zuvor homogenisierten Kabeljauleber 8 Teilproben von etwa 1 g entnommen und genau gewogen, sodann mit jeweils 130  $\mu\text{l}$  einer Lösung von  $500 \times 10^{-9} \text{ g ml}^{-1}$  Monomethylmercury in hochreinem Wasser versetzt und anschließend nach der oben beschriebenen Methode analysiert. Die vorher durchgeführten Untersuchungen der Kabeljauleber ergaben einen Mittelwert des Monomethylquecksilbergehaltes von  $85,01 \times 10^{-6} \text{ g kg}^{-1}$  mit einer Ergebnisunsicherheit (ausgedrückt als Standardabweichung des Mittelwertes) von  $5,14 \times 10^{-6} \text{ g kg}^{-1}$  ( $n = 5$  Wiederholanalysen). Diese Werte gehen bei den nachfolgenden Berechnungen als  $\hat{x}_{\text{native}}$  und  $u(\hat{x}_{\text{native}})$  ein. Der Schätzwert der Präzision der Methode – ausgedrückt als relative Wiederhol-Standardabweichung eines Einzelwertes – wurde mit 0,125 veranschlagt (Zufallsfehler durch Probenvorbehandlung und Kalibrierung berücksichtigt) und zur Berechnung der nachfolgend aufgelisteten  $u(x_{\text{obs},i})$ -Werte verwendet. Über die Ergebnisse der Wiederfindungs/Recovery-Versuche geben die Tabelle 4 und Tabelle 5 Auskunft.

Ähnlich wie durch Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials TORT-2 ließ sich auch durch das durchgeführte Wiederfindungs-/Recovery-Experiment ein systematischer Fehler bei der Bestimmung von Monomethylquecksilber nicht nachweisen ( $T < 2$ ).

**Tabelle 4:** Zusammenstellung der Daten zum durchgeführten Wiederfindungs-/Recovery-Experiment

Teilproben-Nr.	Menge der Teilprobe (g)	$x_{obs,i}$ ( $10^{-6}$ g $kg^{-1}$ )	$u(x_{obs,i})$ ( $10^{-6}$ g $kg^{-1}$ )
1	1,274	127,5	15,94
2	1,276	106,0	13,25
3	1,260	122,5	15,31
4	1,266	135,4	16,93
5	1,305	138,3	17,29
6	1,250	140,5	17,56
7	1,263	131,1	16,39
8	1,328	105,2	13,15
9	1,333	136,4	17,05

**Tabelle 5:** Zusammenstellung von Kenndaten zur Abschätzung systematischer Fehler, abgeleitet aus der Untersuchung von Teilproben einer Kabeljauleber mit zugesetzten Mengen an Monomethylquecksilber

Parameter	Ergebnis
$f_r = \frac{\bar{x}_{obs} - \hat{x}_{native}}{x_{spike}}$	$\frac{126,99 - 85,01}{50,627} = 0,829$
$u(f_r) = \frac{1}{\bar{x}_{spike}} \sqrt{\frac{\bar{u}(x_{obs,i})^2}{n} + u(\hat{x}_{native})^2}$	$\frac{1}{50,627} \sqrt{\frac{15,87^2}{9} + 5,14^2} = 0,1457$
$T = \frac{ 1 - f_r }{u(f_r)}$	$\frac{ 1 - 0,829 }{0,1457} = 1,18$

### 2.1.2.2.3 Beleg der Leistungsfähigkeit der Methode: Varianzanalyse zur Fehlerauflösung bei Wirksamkeit zweier Teilfehler und des analytischen Fehlers (zweifache Varianzanalyse mit Wiederholmessungen).

Bei Verwendung von 1 Fischleber als Testmaterial, jeweils b Testproben pro Fischleber, von denen jeweils r Testportionen unter Wiederholbedingungen analysiert werden, ergibt sich das in Tabelle 6 dargestellte Schema für die Varianzanalyse.

$$s_3^2 = \frac{QS_3}{lb(r-1)}, s_w^2 = \frac{s_2^2 - s_3^2}{r}, s_B^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{br}.$$

Bei den durchgeführten Untersuchungen mit Kabeljauleber als Matrix waren  $l = 12$ ,  $b = 2$  und  $r = 2$ .

**Tabelle 6:** Schema der durchgeführten zweifachen Varianzanalyse mit Wiederholmessungen

Ursache der Streuung	Quadratsumme	Freiheitsgrade	Varianz	Varianzkomponenten
Streuung zwischen den Testmaterialien	$QS_1 = br \sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	l-1	$s_1^2 = \frac{QS_1}{l-1}$	$s_3^2 + r s_W^2 + br s_B^2$
Streuung innerhalb der Testmaterialien, zwischen den Testproben	$QS_2 = r \sum_{i,j} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	l(b-1)	$s_2^2 = \frac{QS_2}{l(b-1)}$	$s_3^2 + r s_W^2$
Streuung innerhalb der Testproben, zwischen Testportionen	$QS_3 = \sum_{i,j,k} y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	lb(r-1)	$s_3^2 = \frac{QS_3}{lb(r-1)}$	$s_3^2$

Die nach einem Vorschlag des Analytical Methods Committee (1989) b) durchgeführte robuste Varianzanalyse ergab die in Tabelle 7 zusammengestellten Ergebnisse.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der durchgeführten robusten Varianzanalyse

Analyt	$s_3^2$	$s_B^2$	$s_W^2$
Monomethyl-Hg	0.087	1.774	0.342
Anorganisches Hg	0.158	8.722	2.418

Es zeigte sich, dass die durch die Unterschiede im Analytgehalt zwischen den Testmaterialien hervorgerufene Varianzkomponente  $s_B^2$  die größte der drei untersuchten Varianzkomponenten ist. Die dem Versuchsfehler (= dem analytischen Fehler) zugeordnete Varianzkomponente  $s_3^2$  machte im vorgestellten Beispiel nur etwa 4 % (Monomethylquecksilber) bzw. 1,4 % (anorganisches Quecksilber) der Summe aller drei Varianzkomponenten ( $s_3^2 + s_B^2 + s_W^2$ ) aus, so dass die Unterschiede im Analytgehalt zwischen den Lebern und innerhalb der Lebern einzelner Fische sicher erkannt werden konnten.

### 2.1.3 Zusammenfassung/Schlussfolgerungen

Es wurde ein gekoppeltes Analysensystem („hyphenated analytical system“) zur Speziierungsanalyse des Quecksilbers in Fischen und Zooplankton ausgearbeitet.

Die Validierung der Methode wurde in Anlehnung an die EURACHEM Richtlinien (EURACHEM 1998, QUAM 2000) durchgeführt und ergab, dass die Methode für den beabsichtigten Zweck geeignet ist und die erforderlichen Qualitätskriterien erfüllt.

#### ***Danksagung:***

Das Forschungsvorhaben wurde unter dem Kennzeichen UFOPLAN 2000, FKZ 200 22 230, vom Umweltbundesamt gefördert. Eine ausführliche Fassung mit Literaturzitaten bietet der dazugehörige Abschlussbericht.

## 2.2 Verbesserte Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts in Süßwasser-, Brackwasser- und Meerwasserproben – Validierung von Analyseverfahren

*K. Nagel; Institut für Ostseeforschung Warnemünde*

Der Gesamtstickstoffgehalt (TN) in aquatischen Systemen kann unterteilt werden in eine 'gelöste' (DN) und eine 'partikuläre' Fraktion (PN). Diese beiden Fraktionen lassen sich weiter unterteilen in 'anorganisch gebundenen' (PIN bzw. DIN) und 'organisch gebundenen' Stickstoff (PON bzw. DON). Zumindest in der Ostsee besitzt DON den weitaus größten Anteil am TN. Die Bestimmung von PN, PON und DIN bereitet analytisch relativ wenig Probleme. Die Quantifizierung des DON ist analytischen Methoden bisher nicht direkt zugänglich, sie erfolgt indirekt als Differenzberechnung zwischen DN und DIN. Zur Quantifizierung von TN bzw. DN ist eine vollständige Umsetzung aller stickstoffhaltigen Verbindungen in ein analytisch zugängliches Reaktionsprodukt notwendig. Zur Analyse von TN bzw. DN stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die sowohl in der Art der Umsetzung aller Stickstoffverbindungen zu einer einheitlichen und nachweisbaren Stickstoffverbindung als auch in der Bestimmung dieses bei der Umsetzung entstandenen Reaktionsprodukts grundlegend verschieden sind.

Im Rahmen des Projekts sind zwei Methoden ausgewählt und näher untersucht worden :

- UV-Aufschluss in einem Autoanalyser-System ('online' UV-Aufschluss)
- HTC-Methode

Die HTC–Methode beruht auf einer katalytischen Oxidation aller Verbindungen an einem Katalysator bei hohen Temperaturen. Dabei werden alle Stickstoffverbindungen zu NO umgesetzt, das mit Hilfe einer Chemilumineszenz-Reaktion quantifiziert werden kann. Zur Durchführung der Bestimmung ist ein entsprechender Analysator notwendig, in dem die einzelnen Reaktionsschritte kontrolliert und gesteuert werden können. Die Methode besitzt einen weiten linearen Bereich und ist sehr einfach durchzuführen. Im Rahmen des Projekts sind für dieses Verfahren sowohl verschiedene Katalysatormaterialien getestet als auch eine Reihe von Randbedingungen variiert worden. Als wichtiges Ergebnis stellte sich dabei heraus, dass es gegenüber dem letztlich als 'Standardverfahren' genutzten Versuchsprotokoll eine Reihe von Möglichkeiten gibt, die Empfindlichkeit der Methode weiter zu steigern, allerdings zu Lasten der Stabilität des Systems. Die Instabilitäten, die insbesondere bei der Untersuchung salzhaltiger (mariner) Proben entstehen, sind dabei auf Reaktionen von nicht stickstoffhaltigen Verbindungen mit verschiedenen Komponenten des Analysators zurückzuführen.

Für den 'online' UV–Aufschluss auf einem Skalar Autoanalyser–System wurde im wesentlichen auf ein Verfahren zurückgegriffen, das von U. Westernströer im Rahmen einer Diplomarbeit 1999 entwickelt wurde. Auch für dieses Verfahren wurden die Verfahrenskenndaten ermittelt und eine Reihe von Modifikationen getestet.

Ein Vergleich der zwei in diesem Projekt untersuchten Verfahren ergab, dass beide sehr ähnliche Verfahrenskenndaten besitzen.

Das HTC–Verfahren ist vor und während der Laufzeit des Projekts bei verschiedenen nationalen und internationalen Vergleichsmessungen eingesetzt worden, bei denen unterschiedliches Probenmaterial zu untersuchen war. Neben im Labor angesetzten Standards befanden sich darunter sowohl Probenserien, die küstennah in verschiedenen Salzgehaltsbereichen genommen wurden, als auch ozeanische Proben aus Tiefenserien. Die Konzentrationen der Proben der Ringversuche lagen dabei in einem Bereich zwischen ca. 5  $\mu\text{M N}$  und ca. 100  $\mu\text{M N}$ . Zusätzlich wurde die katalytische Oxidation der Probe außer in dem ursprünglich benutzten Gerät (Skalar Formacs TOC/TN Analyser) auch in einem modifizierten TOC–Analysator der Firma Shimadzu durchgeführt. Die Detektion erfolgte in beiden Fällen mit einem Skalar ND10–Detektor. Die mit HTC–Methode erzielten Ergebnisse verhielten sich dabei in beiden Varianten unauffällig.

Der 'online' UV–Aufschluss wurde nur bei einem internationalen Vergleich getestet, der auf dem gleichen Probenmaterial basierte wie der für die HTC–Vergleichsmessungen. Die Ergebnisse des UV–Aufschlusses lagen dabei tendenziell eher etwas unter den berechneten Mittelwerten, wobei besonders bei geringen Konzentrationen ( $< 10 \mu\text{M DN}$ ) deutlichere Abweichungen hervortraten.

Im Rahmen des Projekts wurde auch ein Ringversuch organisiert, bei dem vier verschiedene Proben an die Teilnehmer verschickt wurden. Zwei der Proben (Probe A & C) stammten aus der Ostsee und unterschieden sich unter anderem in ihrem Salzgehalt, eine Probe (Probe B) stammte aus einem See in der Nähe von Cottbus und eine Probe (Probe D) bestand aus einer Creatinin-Lösung (in Milli-Q<sub>185</sub> – Wasser), die im Labor hergestellt worden war. Die Proben wurden an 23 Laboratorien geschickt. Da von einigen Teilnehmern mehr als eine Methode zur Bestimmung eingesetzt wurde, standen zur Auswertung 29 Datensätze zur Verfügung.

Die bei den Messungen eingesetzten Methoden ließen sich im Wesentlichen in zwei große Gruppen einteilen. Die eine Gruppe (16 Datensätze) umfasst alle Verfahren, bei denen die Proben durch nasschemische Verfahren ('Koroleff-Verfahren') aufgeschlossen wurden und die anschließende Quantifizierung der entstandenen Reaktionsprodukte unter Einsatz verschiedener Methoden erfolgte. Die zweite Gruppe (11 Datensätze) umfasste die HTC-Methoden, bei denen die Quantifizierung der Reaktionsprodukte jeweils über eine Chemilumineszenz-Reaktion erfolgte. Dabei wurden Geräte verschiedener Hersteller zur Durchführung der Analysen eingesetzt.

Erste Ergebnisse einer ersten Auswertung nach ISO 5752, die von der Qualitätssicherungsstelle des BLMP des UBA durchgeführt wurden, sind auf diesem Workshop erstmals vorgestellt worden. Eine Bewertung der Ergebnisse erfolgt im Rahmen des Abschlussberichts.

## **2.3 Phyto- und Zoobenthos an der niedersächsischen Küste**

### ***M. Hanslik; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste***

Die NLÖ-Forschungsstelle Küste ist für das Land Niedersachsen verantwortlich für die wesentlichen Monitoring-Untersuchungen in den niedersächsischen Küstengewässern und Ästuaren. Die Untersuchungen sind Teil des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen (GÜN) und umfassen alle in der Tabelle 8 dargestellten Komponenten. Die Abbildung 3 zeigt die Lage der Messstellen des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen.

**Tabelle 8:** Komponenten des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen

Kompartiment	Wasser	Sediment	Biota	Biologie
Stationszahl	Dauerstationen: 2 17 Winterbeprobungen, 7 Sommerbeprobungen, Ems: 3	Norderney: 1 Küste: 10 Transekte mit insgesamt 33 Stationen	Fische: 5 Miesmuscheln: 6	Benthos: 5+7+6 Plankton: 2 Grünalgen: flächendeckend
Frequenz	Dauerstationen: wöchentlich bis 14täglich Winterbeprobungen: 2x pro Jahr Sommerbeprobungen: 6x pro Jahr Ems: 12x pro Jahr	Norderney: 2x pro Jahr Küste: alle drei Jahre	1x jährlich	Benthos: 1 bis 4x p.J. Plankton: wöchentl. bis 14täglich Grünalgen: 4x pro Jahr
Messgrößen	Temperatur, Salzgehalt, pH, Nährsalze, Schwebstoffe, Schwermetalle (nur Winter), Pestizide (nur Winter)	Korngrößenverteilung, Glühverlust, Kohlenstoffgehalt, Schwermetalle, Pestizide	Alter & Geschlecht (nur Fische), Größe, Schwermetalle, Pestizide	Artenzusammensetzung & Individuendichte (nur Plankton und Benthos), Bedeckungsgrad (nur Grünalgen), Biomasse (nur Benthos)

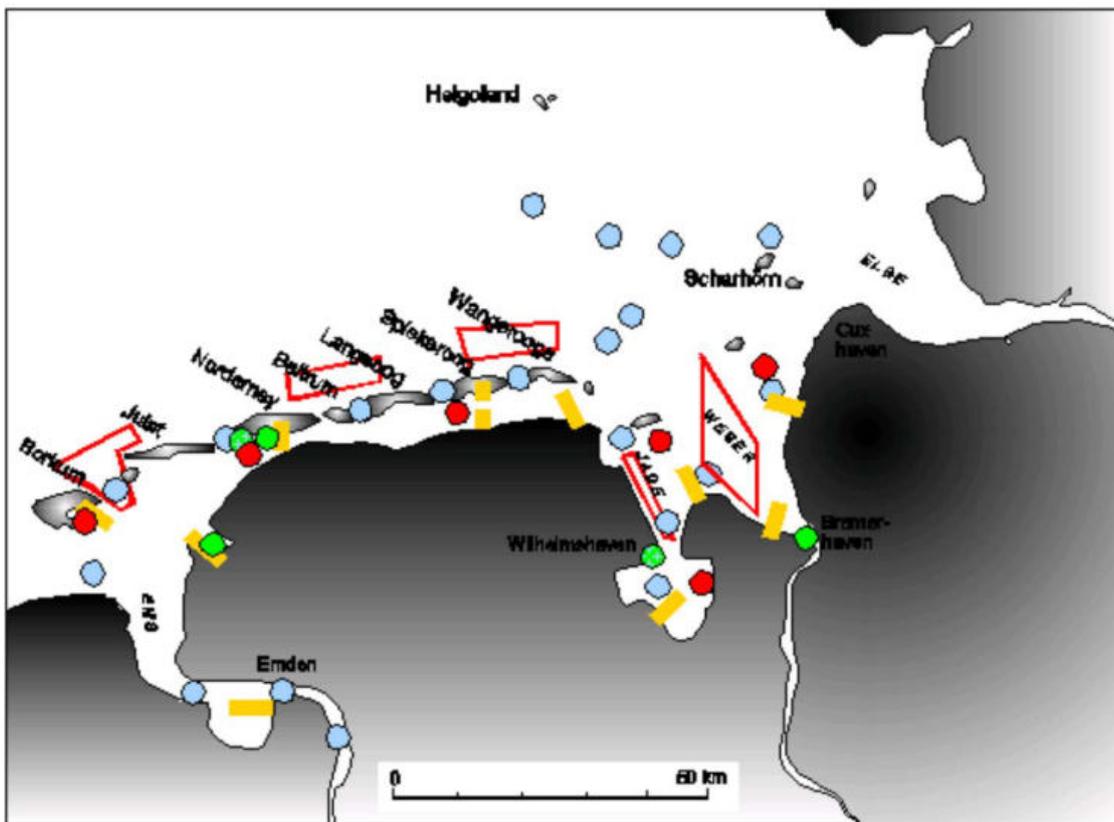
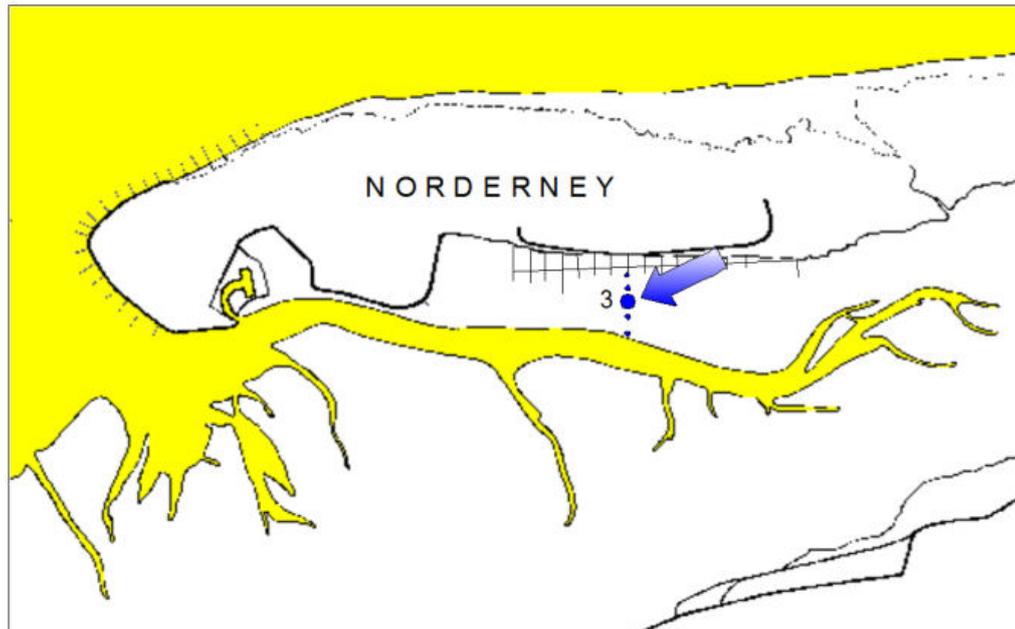
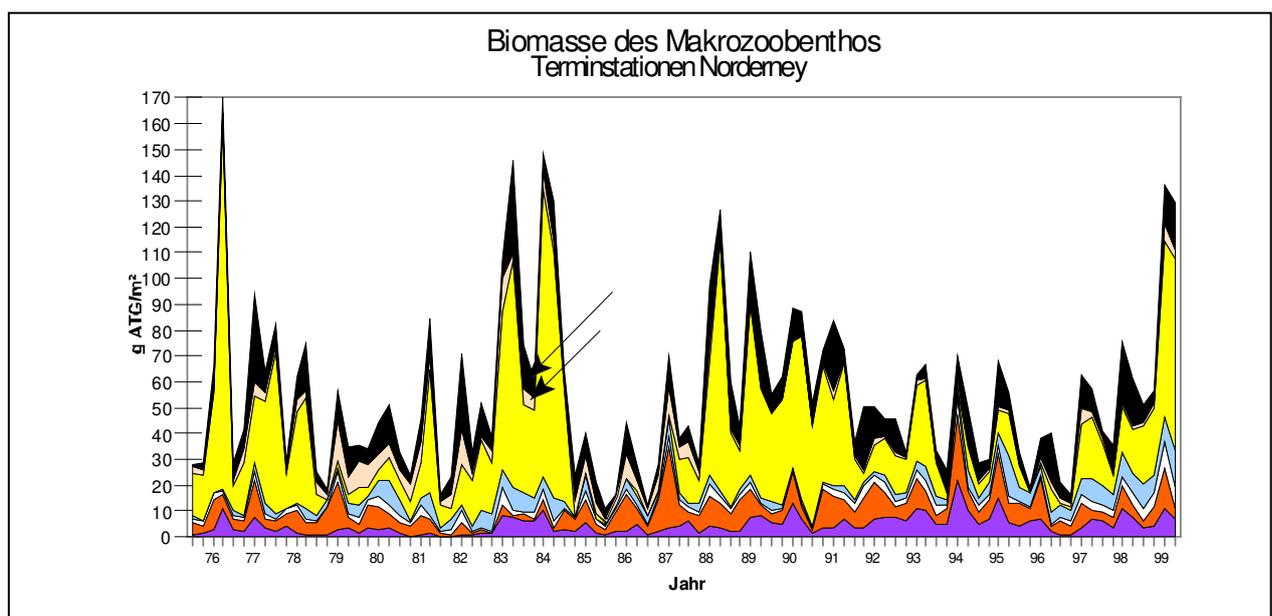


Abbildung 3: Messnetz des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen

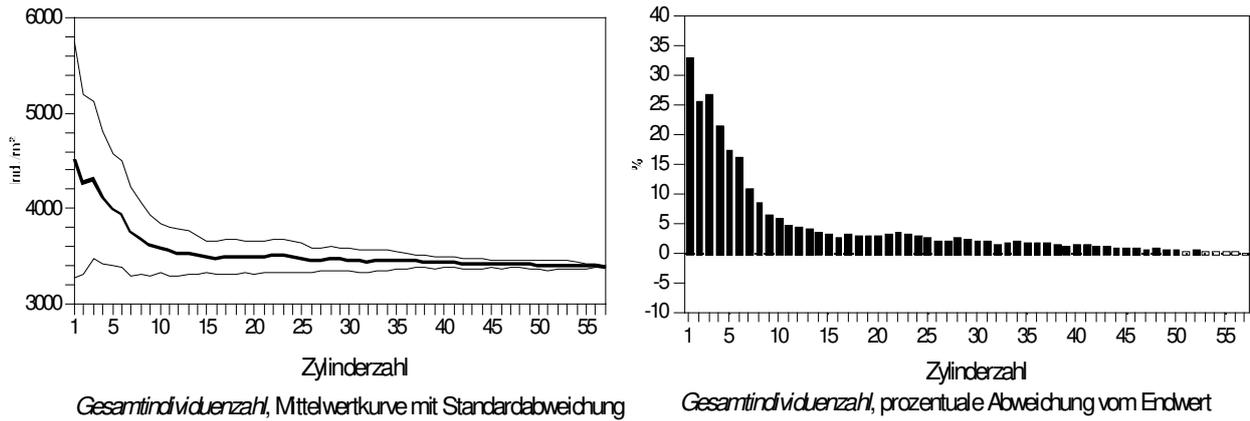
Seit 1976 wird im Norderneyer Watt an mehreren Stationen viermal jährlich das Makrozoobenthos auf Arten- und Individuenzahl hin untersucht (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5). Zur Absicherung der Beprobungsstrategie wurde ermittelt, wieweit die Probenzahl das Zählergebnis beeinflusst (Abbildung 6). Es zeigte sich, dass erst ab 10 Probenzylindern die Streuung der Ergebnisse auf ein vertretbares Maß sinkt.



**Abbildung 4:** Lage der Stationen im Norderneyer Watt

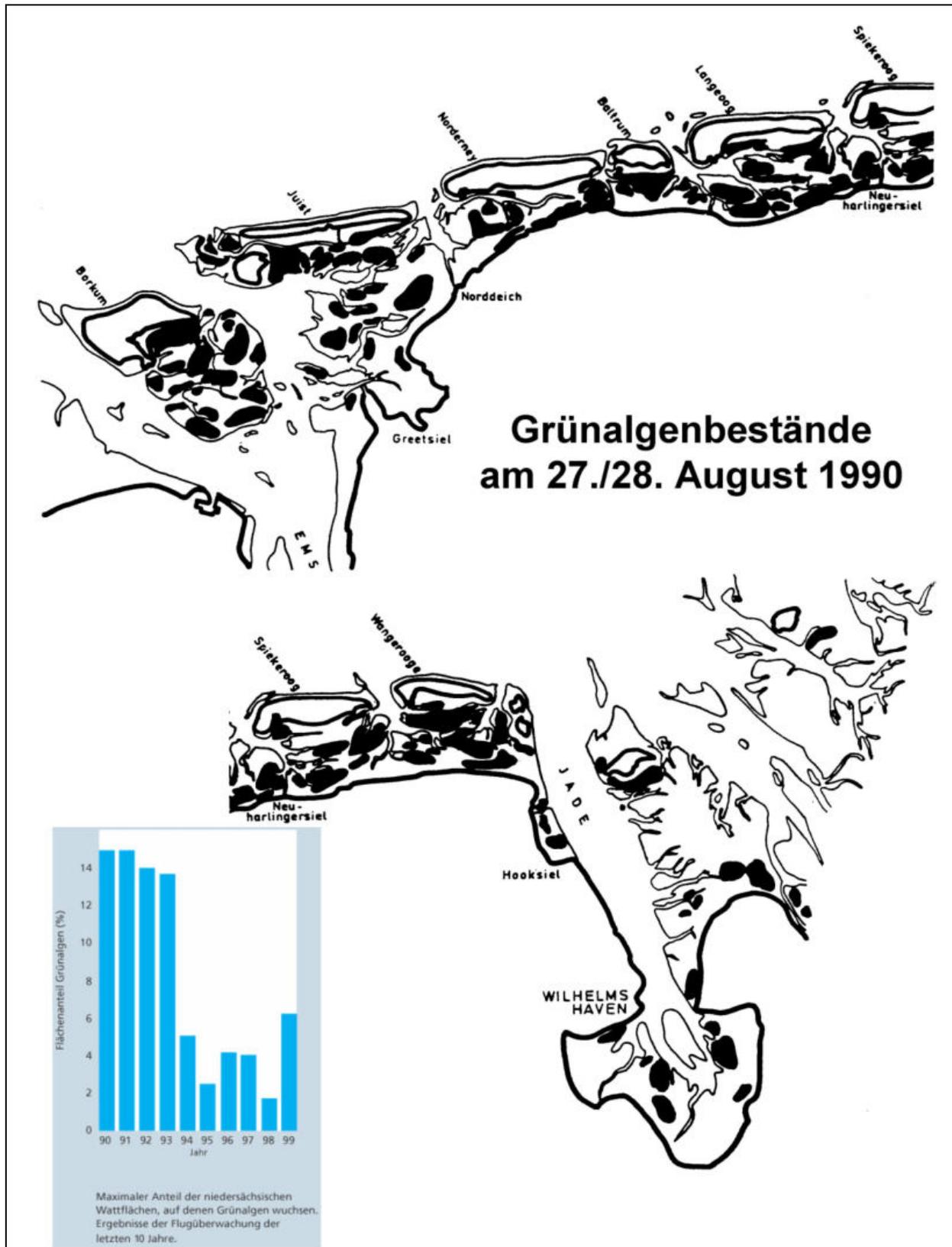


**Abbildung 5:** Makrozoobenthos-Messreihe seit 1976



**Abbildung 6:** Ermittlung der erforderlichen Probenzahl für statistisch gesicherte Ergebnisse bei den Makrozoobenthosuntersuchungen

Seit 1988 wird vom Flugzeug aus das gesamte niedersächsische Watt auf das Auftreten von Grünalgen hin kontrolliert. Dabei werden Verbreitungskarten erstellt, die sowohl die jahreszeitliche Entwicklung als auch die Veränderungen über die Jahre wiedergeben (siehe Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Ostfriesisches Wattgebiet in einem Sommer mit starker Makroalgenentwicklung, Entwicklung über die Jahre in der Grafik

## **2.4 Integriertes Schadstoff-Bioeffekt-Monitoring**

*M. Haarich; Bundesforschungsanstalt für Fischerei Hamburg*

### **2.4.1 Einleitung**

Erste Überlegungen zur Belastung der marinen Umwelt mit Schadstoffen Mitte der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts führten zur Einführung eines chemischen Monitorings, das mit grundlegenden Untersuchungen zur Belastung lebender Ressourcen mit Spurenmetallen und chlorierten Schadstoffen im Jahre 1975 begann. Organisiert wurde diese “Baseline Study” durch die ICES “Working Group on Pollution Baseline and Monitoring Studies in the Oslo Commission and ICNAF Areas” (MPNA). Für viele Jahre wurden die Schadstoffuntersuchungen in Fischen im „ICES Coordinated Monitoring Programme“ fortgesetzt. Unter den Meeresschutzkonventionen wurde bei OSPAR 1979 die „Joint Monitoring Group“ (JMG) gegründet, welche das „Joint Monitoring Programme“ (JMP) aufstellte, unter HELCOM wurde das „Baltic Monitoring Programme“ von der „Interim Baltic Marine Environment Commission“ im März 1979 gestartet.

Nach Abschluss des „Quality Status Reports 1993“ für die Nordsee wurde das „Joint Monitoring Programme“ (JMP) überarbeitet und enthielt als „Joint Assessment and Monitoring Programme“ (JAMP) Themen, die sich mit der Wirkung von Schadstoffen befassten. In der Folge wurde begonnen, Richtlinien für das „Biological Effects Monitoring“ zu entwickeln. So erscheint im Abschlussbericht 1997 der für das Monitoring zuständigen OSPAR-Arbeitsgruppe SIME folgende Forderung: „...the effects of environmental contamination should ultimately be assessed in biological terms and (that) SIME should implement an integrated chemical and bioeffects monitoring programme as soon as possible.“ (SIME 97 (I) Summary Record Agenda Item 7 – Assessment 7.3. d). Im Gegensatz zu einzelnen Wissenschaftlern, die in Bioeffektmethoden einen kosten- und zeitsparenden Ersatz für aufwendige chemische Analytik im Spurenbereich sahen, waren die meisten Biologen und Chemiker in ihren Erwartungen doch etwas vorsichtiger und erhofften aus der Verbindung von chemischen und biologischen Methoden Aufschlüsse über Ursache-Wirkungs-Beziehungen: “...if, in an integrated chemical and biological effects programme, effects are found then ecotoxicological assessment criteria could be used to diagnose which compounds may be responsible.” (SIME 97 (I) Summary Record Agenda Item 7 - Assessment 7.3. e). Ein erster „formaler“ Anfang wurde mit dem Entwurf der „Draft guidelines on contaminant-specific biological effects monitoring“ gemacht (SIME 97 (I) Summary Record, Annex 12). Eine Richtlinie für ein integriertes chemisches und Bioeffektmonitoring fehlt aber bis heute.

Was hat sich seit 1997 in dieser Hinsicht getan? Am Beispiel der Nordsee soll die Entwicklung der letzten Jahre nachvollzogen werden.

#### **2.4.2 Chemisches Monitoring in Biota**

In der Liste der untersuchten Schadstoffe im Rahmen des JAMP hat sich im Prinzip in den letzten Jahren nichts wesentliches verändert. Nach dem Prinzip des kleinsten gemeinsamen Nenners stehen im „Coordinated Environmental Monitoring Programme“ (CEMP) bei den Schwermetallen die Elemente Quecksilber (Hg), Cadmium (Cd) und Blei (Pb) auf der Liste. Kupfer und Zink werden zwar von vielen Laboratorien ebenfalls bestimmt, sind aber nicht verpflichtend. Beim Quecksilber gibt es einerseits Überlegungen, statt des Gesamtquecksilbers allein auch den Anteil des Methylquecksilbers zu bestimmen, auf der anderen Seite aber die Messfrequenz herabzusetzen (SIME 02/2/4). Ebenso gibt es Ansätze, Kupfer wegen seiner Bedeutung für die niederen trophischen Stufen in die Reihe der Pflichtparameter aufzunehmen.

Bei den organischen Schadstoffen stehen bei Fischuntersuchungen unverändert die polychlorierten Biphenyle (PCBs bzw. CBs), DDT und seine Metabolite TDE und DDE,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (HCHs) und Hexachlorbenzol (HCB), und seit 1994 auch Dieldrin und Nonachlor in den Ergebnislisten vieler Laboratorien, bei den Muscheln dazu die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs bzw. PAHs), verpflichtend sind im CEMP allerdings nur die PCBs und PAHs. Da die Anwendung von PCBs seit vielen Jahren verboten ist, tauchte diese Gruppe neben anderen ähnlich gelagerten Fällen in der Vorschlagsliste (COMMPS list) für die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL bzw. WFD) nicht mehr auf, da bei der Aufstellung offensichtlich nur Wasser- und Sedimentwerte in Betracht gezogen wurden, nicht aber die Bioakkumulation. Bei Verabschiedung der WRRL im Dezember 2002 erscheinen diese Stoffe prinzipiell unter „Persistente Kohlenwasserstoffe sowie persistente und bioakkumulierende organische toxische Stoffe“ (WFD, Anhang VIII: „Nicht erschöpfendes Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe“, Punkt 5), der Anhang X „Prioritäre Stoffe“ ist zu diesem Zeitpunkt aber noch eine leere Seite. Bei den organischen Schadstoffen wird es aber in Zukunft im Zuge der Angleichung der EU-Listen und der „Priority Substances“ Listen von OSPAR und HELCOM neue Verbindungen geben, die in das Monitoring aufgenommen werden dürften. Dazu zählen z. B. die polybromierten Diphenylether (PBDEs), die als Flammschutzmittel in großen Mengen eingesetzt und in marinen Biota nachgewiesen worden sind.

### 2.4.3 Bioeffekt-Monitoring

Zum Bioeffekt-Monitoring gehören im weiteren Sinn auch „klassische“ biologische Methoden, bei denen ein möglicher Zusammenhang zwischen Schadstoffeinwirkung und biologischer Beobachtung vermutet werden kann. Dazu zählen bestandskundliche Untersuchungen, Untersuchungen zur Reproduktion, zu äußerlich sichtbaren Krankheiten und histologisch nachweisbaren pathologischen Veränderungen. Bei den Bioeffekt-Methoden wird prinzipiell zwischen Biomarkern (Messung eines Schadstoff-beeinflussten Parameters am Organismus, der aus seiner natürlichen Umwelt entnommen wird) und Bioassays (Testsystem unter Nutzung biologischer Parameter) unterschieden. Schadstoffspezifische Bioeffektmethoden beinhalten sowohl biologische Methoden, Biomarker als auch Bioassays:

- Metall-spezifisches Biologisches Effektmonitoring:
  - MT Metallothionein (Cu, Zn, Cd, anorganisches Hg)
  - ALA-D (d-Amino Levulinsäure Dehydratase) (Pb)
- PAH-spezifisches Biologisches Effektmonitoring
  - Cytochrome P450 1A
  - DNA Addukte
  - Leber Pathologie

Die Tabelle 9 zeigt die empfohlenen Techniken und wie weit diese im Monitoring der OSPAR-Vertragsstaaten eingebunden sind. Im Folgenden wird überwiegend die englische Schreibweise genutzt, wie in den Dokumenten, aus denen die Informationen entnommen sind.

Es zeigt sich, dass eine Reihe von Techniken zwar 1996 in den nationalen Programmen eingesetzt, aber nicht als freiwilliger Beitrag zum CEMP gemeldet wurden. Darüber, welche Techniken es gibt, welche empfohlen und welche noch in der Entwicklung sind, gibt der Bericht der ICES Arbeitsgruppe für Biologische Effekte von Schadstoffen einen guten Überblick (Report of the ICES Working Group on Biological Effects of Contaminants - WGBEC - 2002; über [www.uba.de](http://www.uba.de) oder [www.ices.dk](http://www.ices.dk)).

**Tabelle 9:** Recommended technique and Contracting Parties including the technique in their national monitoring programmes 1996 (Sime (1)97/15/1 Annex 11) and in CEMP 2000 (ASMO 2000/SIME 02/2/1 App. 7/8), \*ergänzt durch die Angaben aus den nationalen Monitoring-Berichten von N, UK, NL

Recommended technique	Contracting Parties 1996	Contracting Parties 2000*
PAH-specific (not specified in source mentioned above)		B, (D), N, UK,
P450 1A1 (EROD)	NL, N, D, UK, S, B, F	N,
PAH Metabolites	NL, N, UK (future monitoring)	N, UK
DNA adducts	NL (research), N, S, UK (future monitoring)	UK
Metallothionein	N	N
Liver histopathology	NL, D, UK, B	
Liver nodules	NL, D, UK, B	
TBT (intersex/imposex)	NL, UK, N, IRL, DK	D, DK, IRL, N, P, UK
TBT Shell thickening		
Fish reproductive success	S	
Externally visible fish diseases	NL, D, UK, B	NL, D (UK)
Benthic community	DK, NL, N, D, UK, S, B, F	
ALA-D		N
Antioxidant enzymes		
Bioassays for whole sediment, pore water and the water column	NL, UK	Sediment sea water elutriates: NL, UK  Whole Sediment Bioassay: NL, UK  Sediment Pore-Water: NL, F
Lysosomal stability		

Für folgende Methoden sind gegenwärtig Richtlinien in Arbeit:

- CYP1a (EROD)
- Lysosomal stability
- Liver Neoplasia/Hyperplasia/nodules
- Externally Visible Fish Diseases
- Reproductive Success in Fish

Zu den Problemen und Erfahrungen mit den einzelnen Methoden gibt es in den Monitoring-Berichten einige Anmerkungen, von denen Beispiele aus Norwegen, den Niederlanden und dem Vereinigten Königreich in Tabelle 10 zusammengefasst sind.

Die Erfahrung in den vergangenen Jahren hat gezeigt, dass Bioeffekt-Methoden im Monitoring kein schneller und billiger Ersatz der chemischen Analytik sind, insbesondere, wenn eine ganze Suite von Bioeffektmethoden angewendet werden soll. Ebenso geben sie prinzipiell andere Informationen als die chemische Analytik. Andernfalls wäre die gleichzeitige Anwendung chemischer und Bioeffekt-Methoden doppelter Aufwand und eine Integration sinnlos. Chemische Analytik ist zeitaufwendig und teuer und daher im Umfang begrenzt, und die Ergebnisse (Konzentrationen) sagen ohne weitere biologische und toxikologische Informationen nichts über Wirkungen aus. Umgekehrt kann vom Auftreten eines Effekts, von dem bekannt ist, dass er bei Überschreiten einer bestimmten Konzentration einer Substanz auftritt, in den meisten Fällen nicht eindeutig auf eine Substanz und deren Konzentration zurück geschlossen werden. Daher sind beide Komponenten notwendig, will man eine Aussage über die Wirkung von Chemikalien auf Organismen treffen.

Chemische und biologische Daten müssen eine verlässliche Qualität haben. Qualitätssicherung ist unabhängig von Integration notwendig. Integration setzt Qualitätssicherung für beide Bereiche voraus. Die Voraussetzungen für die externe Qualitätssicherung sind durch BEQUALM und QUASIMEME vorhanden.

**Tabelle 10:** Kommentare zur Anwendung von Bioeffektmethoden

<b>EROD</b>	<p>(N, 1997):The activity of hepatic cytochrome P4501A (EROD) was clearly elevated at the most polluted site</p> <p>(UK, 2000):in flounders is induced significantly above baseline levels in fish collected from a number of UK estuaries</p>	<p>(N, 1997):.No adjustment for season, size or sex has been made even though these factors might be important....,</p> <p>(NL, 1998) Due to the <b>poor quality responses</b> combined with the high costs of analyses, monitoring of EROD will be stopped, from 2000 onwards</p>
<b>MT</b>	<p>(N, 1997):The hepatic concentrations of othe metal-binding protein metallothionein (MT) were lowest at the most polluted station 53B whereas levels at the other stations were similar.</p> <p>(N, 2000):There were no clear trends in the hepatic concentrations of metal-binding protein metalthionein (MT) in cod ..., and a number of <b>unexpected</b> relations between MT-levels at different stations were recorded....</p>	<p>(N, 1997):Eleveled levels of cadmium, mercury and zinc are found in Sorfjord. Hence, the results from station 53B are <b>unexpected</b>.</p> <p>(N, 2000):As for EROD, no adjustment has been made for sex, size or metal levels in tissues. Furthermore, differences between species have to be considered when comparing different areas</p>
<b>ALA-D</b>	<p>(N, 2000): Although ALA-D inhibition is lead-specific, it is <b>not possible to rule out interference</b> by other metals or organic contaminants. Also, there is likely that different species will <b>respond differently to the same exposure</b>, and this needs to be taken into account when comparing different areas with different indicator organisms (e.g. flounder, dab and plaice).</p>	
<b>FAC</b> Fluorescent Aromatic Compounds (PAH- metabolites)	<p>(N, 2000): Somewhat <b>surprisingly</b>, flatfish (flounder) from the polluted area 53F did not have higher levels of metabolites in bile than flatfish from other locations. An improved method for the analysis of PAH-metabolites has now been implemented (HPLC/synchronous scan fluorimetry detection). In 1999, both the former and the new method were used in parallel. The results indicate good agreement between both methods</p>	<p>(N, 1997):One major reason for those levels was thought to be the conditions for holding the fish before sampling...the cod were held in cages close to or at a jetty with boating activity.</p>

## 2.4.4 Integriertes Monitoring in Deutschland

Das Bund/Länder- Messprogramm für die Nord- und Ostsee beinhaltet bisher so gut wie keine Ansätze zu einem integrierten chemischen und Bioeffekt-Monitoring. Als eines der Hauptargumente muss die Personal- und Mittelknappheit und die Entwicklung der letzten Jahre, beides bei Bund und Ländern noch weiter abzubauen, angeführt werden. Dazu gibt es aber auch noch eine Reihe praktischer Probleme, z. B. bei der Probenahme:

- Geeignete Schiffe mit den notwendigen technischen Einrichtungen und ausreichend Platz für wissenschaftliche Fahrteilnehmer
- Abstimmung der Fahrtenpläne zwischen verschiedenen Institutionen
- geeignetes Personal (erfahren, seefest)
- Geeignete Proben (Art, Geschlecht , Größe, Anzahl)
- Ausreichend Zeit und Mittel für sinnvolles Stationsnetz (es fehlen oft geeignete Referenzgebiete)

Die BFA für Fischerei führt seit 1999 eine gemeinsame Fahrt von biologischen und chemischen Arbeitsgruppen für ein integriertes Schadstoff- und Bioeffekt-Monitoring an Fischen (Ende August/Anfang September) durch. Es gibt daher relativ wenige interne Abstimmungsprobleme. Es können aber nur eine begrenzte Anzahl von Proben genommen und nicht alle Kompartimente abgedeckt werden.

**Tabelle 11:** Integriertes Monitoring der BFA für Fischerei in der offenen See

	<b>Offene Nordsee (Kliesche)</b>	<b>Offene Ostsee (Kliesche, westliche Ostsee)</b>	<b>Offene Ostsee (Dorsch , Arkonasee)</b>
<b>Biologische Effekte</b>	EROD	EROD	
	Histopathologie	Histopathologie	
	Äußerlich sichtbare Krankheiten	Äußerlich sichtbare Krankheiten	Äußerlich sichtbare Krankheiten
	Leberknoten	Leberknoten	
<b>Hydrographie</b>	Salinität, Temp. Sauerstoff	Salinität, Temp. Sauerstoff	Salinität, Temp. Sauerstoff
<b>Chemie</b>	Organische Schadstoffe	Organische Schadstoffe	Organische Schadstoffe
			Spurenmetalle
	(Sedimente)	(Sedimente)	(Sedimente)
<b>Forschung</b>	Immunparameter		
	AChE		
	Sedimente		

Die in Tabelle 11 aufgeführten Parameter sind zum Teil nicht Bestandteil des offiziellen Monitorings, da sie nicht regelmäßig durchgeführt werden können. Sedimentproben sind bis 2001 in Zusammenarbeit mit dem BSH und für gemeinsame Projekte genommen worden.

#### **2.4.5 Auswertung**

Neben den praktischen Problemen bei der Probenbeschaffung gibt es eine Reihe von Aspekten, die bei der Auswertung und Zusammenführung biologischer und chemischer Messwerte zu bedenken sind. Oft sind auch Planungsfehler bei der Auswahl der Parameter und der Probenahme-strategie Ursache für Probleme bei der Interpretation der gewonnenen Daten. Hier sind unter anderem zu nennen:

- Biomarker sind
  - zumeist wenig substanzspezifisch
  - lassen sich nur mit umfassenden Kenntnissen über den natürlichen, art- und ortspezifischen Jahresgang interpretieren
- Bioassays
  - geben die natürlichen Vorgänge i. d. Regel nur ungenügend wieder (z. B. Einwirkung von Sedimentextrakten kann die physiologischen Abläufe nicht korrekt wiedergeben)
- Auswahl der analysierten chemischen Substanzen begrenzt (umfassende Analytik sehr kosten- und zeitaufwendig) und die verursachende Substanz wird nicht erkannt
- es werden nicht immer die relevanten chemischen Bindungsformen/Metabolite erfasst
- Zeitschienen passen nicht zusammen (z. B. Bioakkumulation und erhöhte Enzymaktivität)
- Daten passen wegen Mängeln bei der Probenahme nicht zusammen und führen daher zu falschen Schlüssen, u. a.
  - Poolproben statt Individuen-Basis
  - Unterschiedliche Individuen aus dem gleichen Fang werden für die verschiedenen Tests/Analysen eingesetzt, da die Probenmenge von einem Individuum oft nicht für alle Tests und chemischen Analysen ausreicht
- Daten stammen von verschiedenen Probenahmen, d. h. Zeit und/oder Ort sind nicht identisch.

#### **2.4.6 Forschungsaktivitäten mit deutscher Beteiligung außerhalb der Monitoringprogramme**

- BEEP-Projekt: Biological Effects of Environmental Pollution on Marine Coastal Ecosystems (EU)
- BECPALAC -Projekt: Biological Effects of Contaminants in the Pelagic Sea

- ISIS-Projekt: Identifizierung sedimentgebundener Schadstoffe: Toxizitätstest-geleitete Analytik (BMBF)
- EFFSTAT: Entwicklung und Anwendung neuer statistischer Verfahren auf die Auswertung chemischer und biologischer Meeresumweltdaten (BMBF)

Qualitätssicherungsaktivitäten für die Monitoringprogramme:

- BEQUALM
- QUASIMEME

#### 2.4.7 Fazit und Schlussbemerkungen

Es herrschen teilweise noch unklare Vorstellungen über die Einsatzmöglichkeiten, Begrenzungen und die Aussagekraft von einzelnen Bioeffekt-Methoden. Das Versuchsstadium ist für einen Teil der Bioeffekt-Methoden noch nicht überwunden, weitere Forschung wäre notwendig. Die Integration befindet sich immer noch im Anfangsstadium.

Der Monitoring-Einsatz von Bioeffekt-Methoden ist Erfolg versprechend:

- für ein Screening zum Erkennen von Problemgebieten, gefolgt von lokal gezielten chemischen Untersuchungen
  - kann regelmäßig, aber auch in mehrjährigem Abstand erfolgen
- zum Erkennen von negativen Folgen nach einem akuten Schadensereignis
  - gefolgt von chemischem Screening zur Identifizierung möglicher Verursacher/Ausschluss bekannter Verursacher/Suche nach unbekanntem Verursachern
  - kann situationsgebunden erfolgen
- zur Überwachung von Problemgebieten und möglichen Eintragsquellen von Schadstoffen (Estuare, Off-shore Anlagen, On-shore Industrien u. ä.)

Der Forschungseinsatz ist Erfolg versprechend für

- die Erforschung eines möglichen Zusammenhangs zwischen Schadstoffen und deren Wirkung
- das Gewinnen von Daten für die ökotoxikologische Einstufung der chemischen Ergebnisse (für ein Assessment)

und ist somit wichtig für die Monitoring-Begleitforschung bei der Entwicklung und Anwendung von so genannten Monitoring-Tools zur Bewertung des ökologischen Zustandes.

Chemische Analysendaten brauchen die Verknüpfung zur Biologie, um Aussagen über eine schädigende Wirkung von Stoffen zu ermöglichen. Biologische Daten brauchen die innere Verknüpfung mit der Physiologie und extern mit dem gesamten Ökosystem, um chemisch bedingte Effekte von anderen Ursachen unterscheiden zu können. Über den Nutzen von

Bioeffektmethoden für sich und in Verbindung mit chemischer Analytik kann gegenwärtig nur für einzelne Methoden bzw. Kombinationen und abhängig von der jeweiligen Fragestellung geurteilt werden.

## 2.5 Ultrapurenanalytik von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Seewasserproben und marinen Sedimenten – Vergleich GC-MS (EI), GC-MS (NCI) und GC-MS-MS

*N. Theobald; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg*

Trotz ihrer sehr großen Empfindlichkeit und Selektivität stößt die Anwendbarkeit der GC-MS Technik mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) in der marinen Umweltanalytik inzwischen immer häufiger an ihre Grenzen. Im Bereich unterhalb von 5 pg/l (Seewasser) oder unterhalb von 1 ng/g (Sediment) wird es oft sehr schwierig, Schadstoffe zuverlässig zu bestimmen. Limitierend ist dabei meist weniger eine zu geringe Signalintensität als vielmehr eine unzureichende Selektivität, welche die Analyten nicht mehr ausreichend von den Matrixbestandteilen trennt. Im Folgenden werden zwei Verfahren verglichen, bei denen zur Erhöhung der Selektivität alternative massenspektrometrische Verfahren angewendet werden. An realen Seewasser- und Sedimentproben werden die Vorteile und Limitierungen der GC-NCI-MS (negativ chemische Ionisation) und der GC-MS-MS (Tandem-Massenspektrometrie) untersucht.

**Tabelle 12:** Vergleich der Eigenschaften der GC-MS Technik mit negativ chemischer Ionisation und der GC-MS-MS Technik

	<b>GC-MS Technik mit negativ chemischer Ionisation (GC-MS-NCI)</b>	<b>GC-MS-MS Technik (Tandem-Massenspektrometrie)</b>
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ höhere Empfindlichkeit durch geringere Fragmentierung</li> <li>➤ höhere Selektivität durch sehr unterschiedliche Responsefaktoren für Zielverbindungen und Matrix (ähnlich wie ECD)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ sehr hohe Selektivität</li> <li>➤ universelle Anwendbarkeit</li> <li>➤ hohe Empfindlichkeit</li> </ul>
Probleme	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ eingeschränkte Anwendbarkeit z. B. auf hoch-halogenierte oder Nitro-Verbindungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ relativ neues Verfahren</li> <li>➤ spezielle Geräte notwendig</li> </ul>

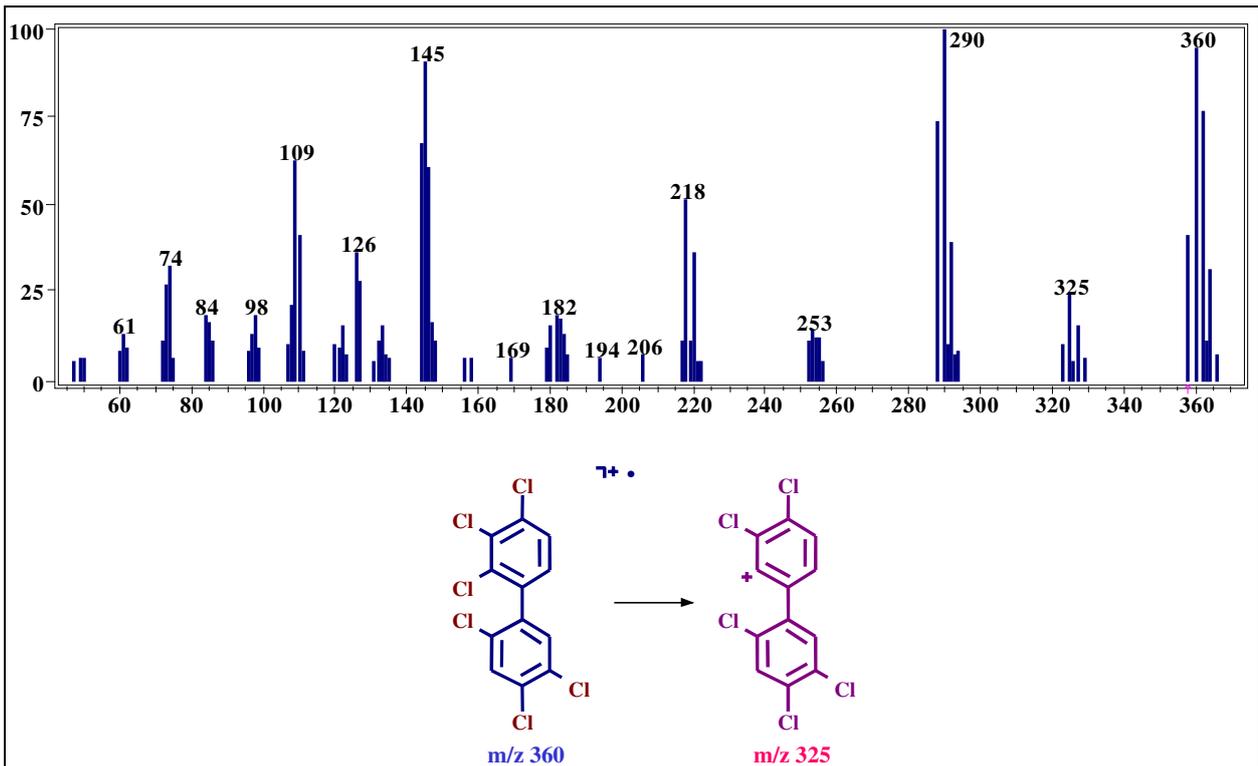


Abbildung 8: EI-MS und Fragmentierung von PCB 153

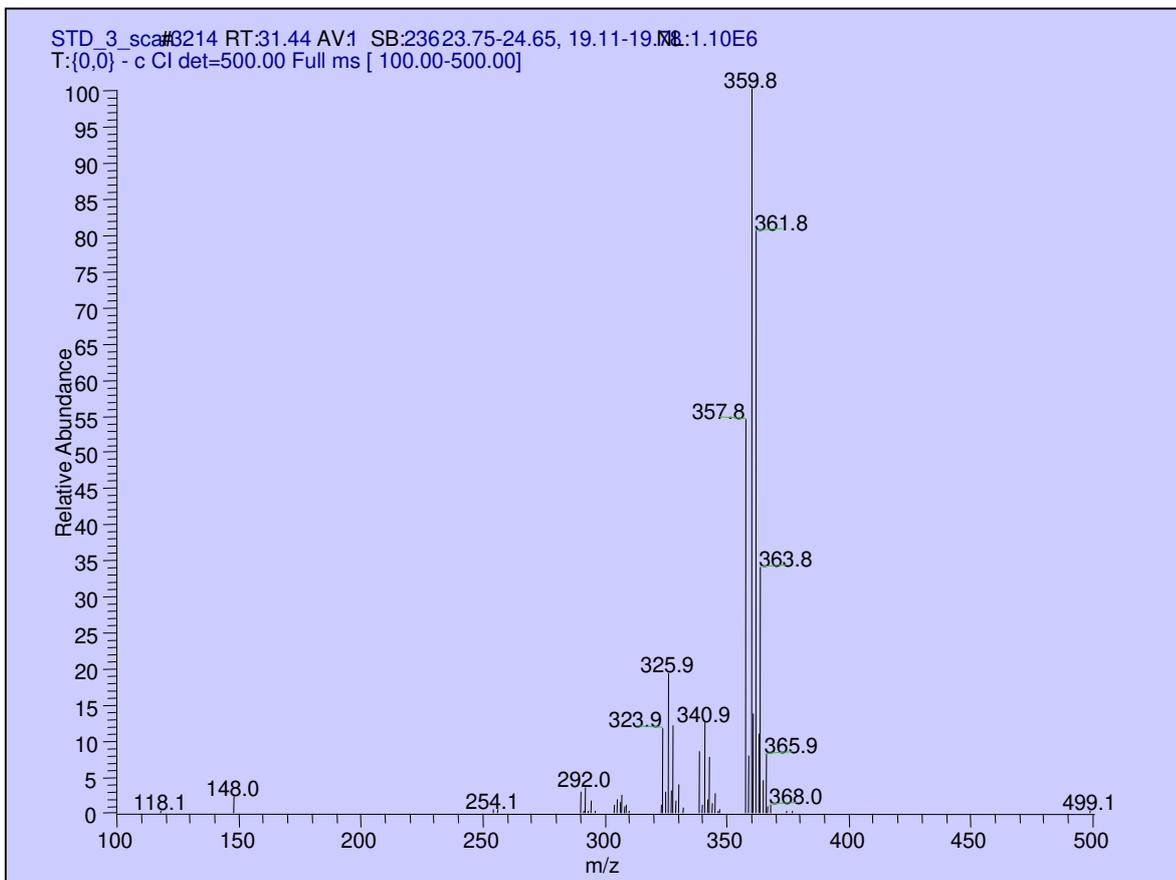


Abbildung 9: NCI Massenspektrum von CB 153

**Tabelle 13:** Vergleich von Triple-Quad und Ionen-Fallen MS/MS

	<b>MS-MS in Space (Triple Quad)</b>	<b>MS-MS in time (Ionen-Falle)</b>
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ alle MS/MS Techniken</li> <li>➤ gute MRM-Fähigkeit</li> <li>➤ gute Reproduzierbarkeit</li> <li>➤ großer Linearitätsbereich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ preiswert</li> <li>➤ MS<sup>n</sup> Möglichkeit</li> </ul>
Probleme	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ teuer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ kein Neutral Loss</li> <li>➤ kein Parent Scan</li> <li>➤ eingeschränkte MRM-Fähigkeit</li> <li>➤ geringe Reproduzierbarkeit</li> <li>➤ eingeschränkter Linearitätsbereich</li> </ul>

**Tabelle 14:** Bestimmungsgrenzen in Standard-Lösungen in pg absolut für S/N = 10

<b>Substanz</b>	<b>MS/MS</b>	<b>NCI (multi)</b>	<b>NCI (single)</b>
<b>p,p'-DDD</b>	0,3	4	
<b>p,p'-DDE</b>	1,9	4	
<b>p,p'-DDT</b>	0,4	5	
<b>Hexachlorbenzol</b>	0,2	0,1	0,05
<b>α-HCH</b>	0,5	4	1,6
<b>γ-HCH</b>	0,8	3	1,3
<b>Octachlorstyrol</b>	0,4	0,9	
<b>PCB-28</b>	0,8	32	7
<b>PCB-52</b>	0,6	5	
<b>PCB-101</b>	0,4	3	1,2
<b>PCB-118</b>	0,2		
<b>PCB-138</b>	0,1	0,8	
<b>PCB-153</b>	0,1	0,6	0,16
<b>PCB-180</b>	0,8	0,6	0,3
<b>PCB-156</b>		0,3	
<b>Dieldrin</b>		2	
<b>Transnonachlor</b>		9	2
<b>TCN</b>		2	

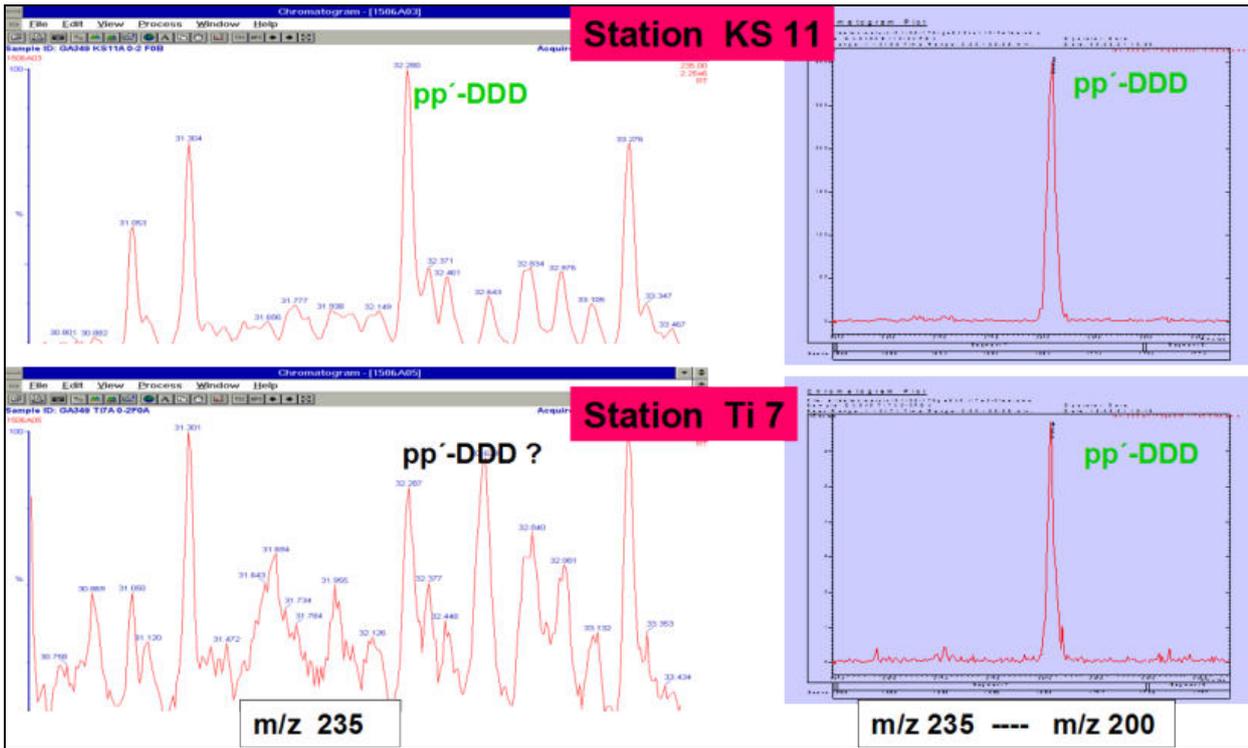


Abbildung 10: Selektivitätsvergleich zwischen GC-MS und GC-MS/MS

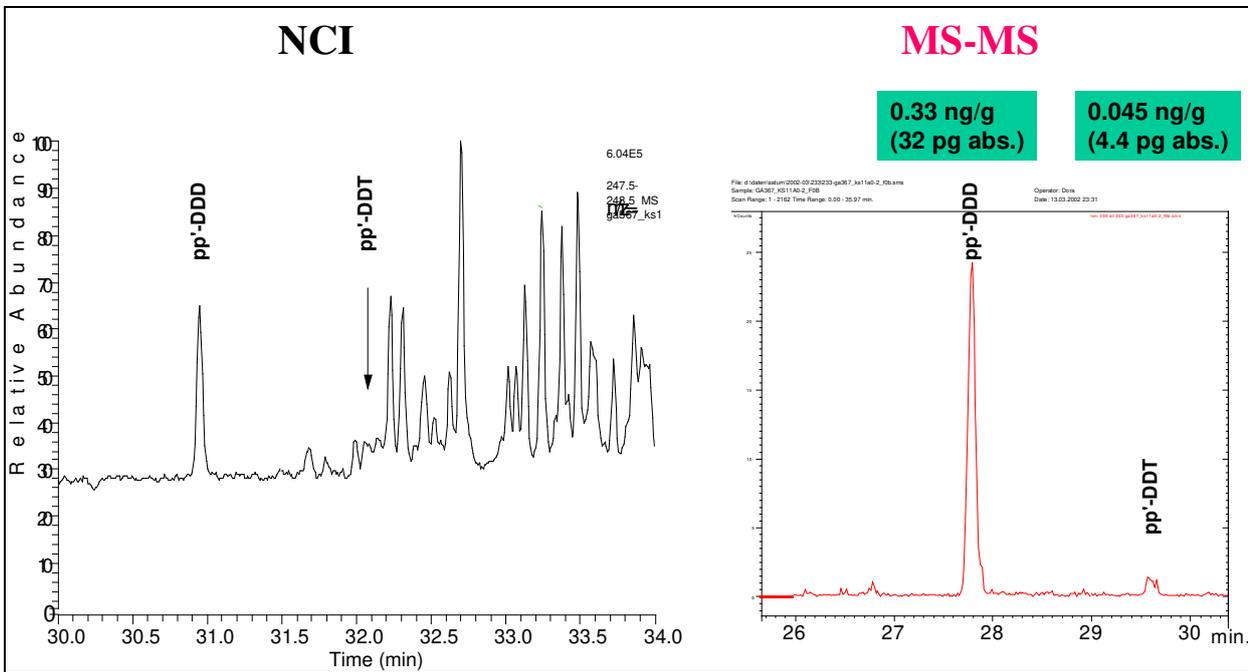


Abbildung 11: DDD und DDT in Sediment KS11

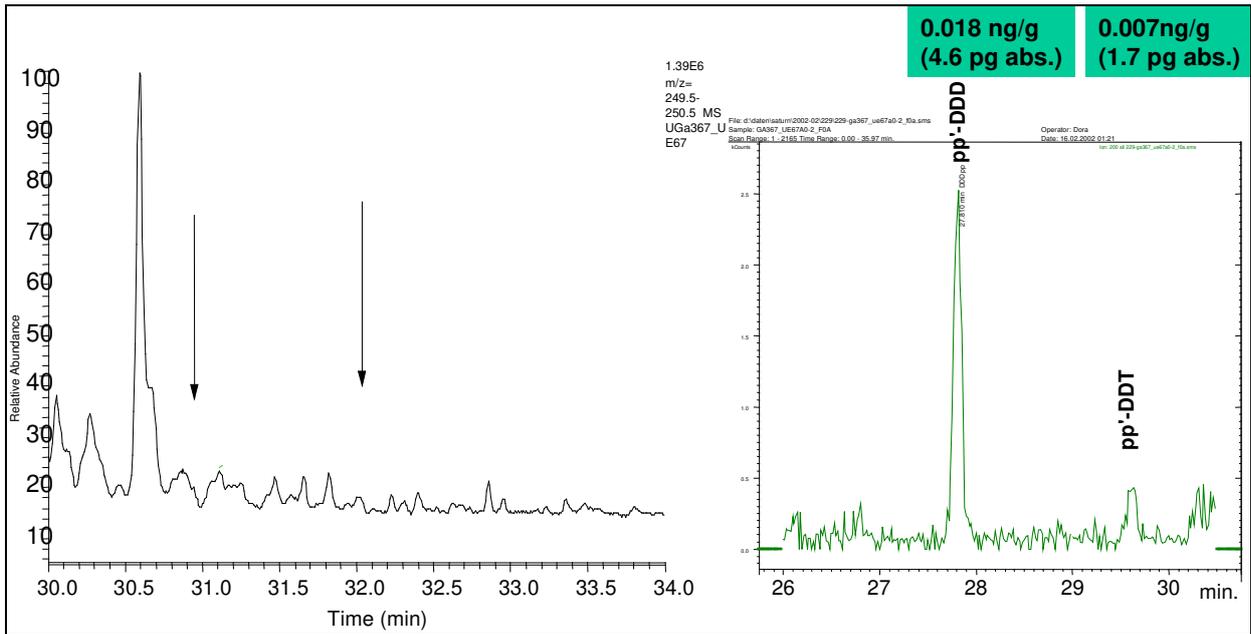


Abbildung 12: DDD und DDT in Sediment UE 67

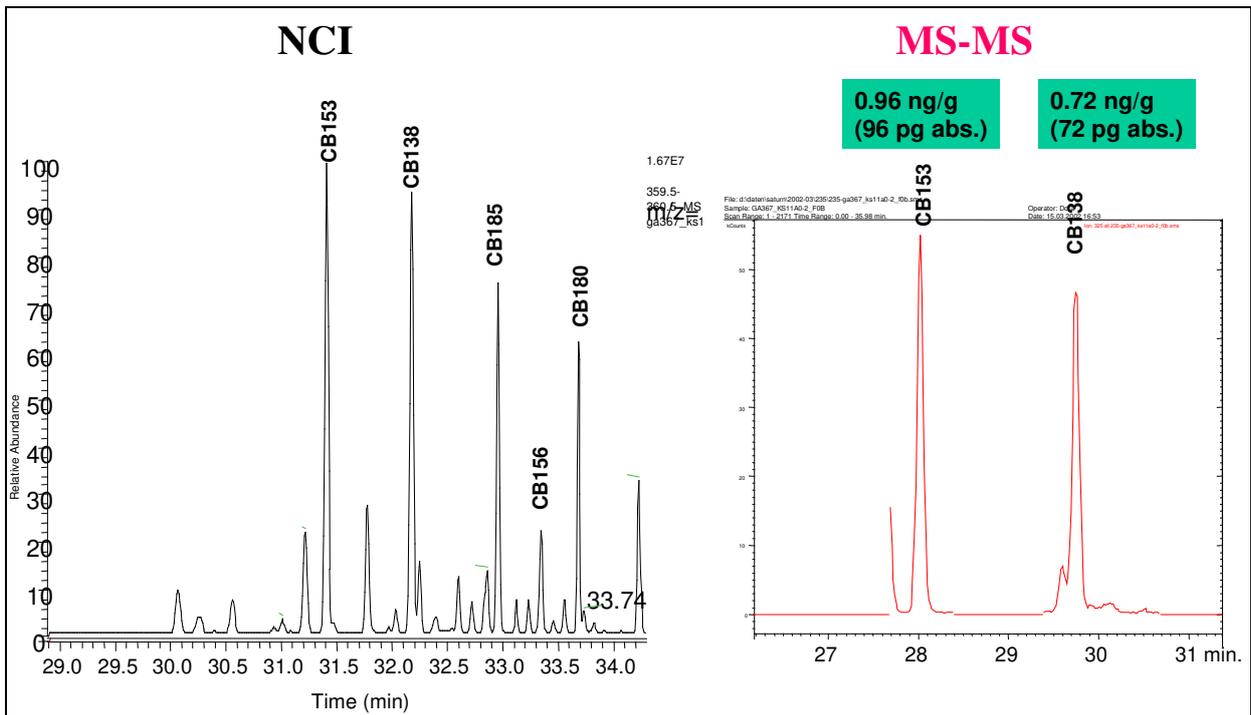


Abbildung 13: PCB-Isomere in Sediment KS11

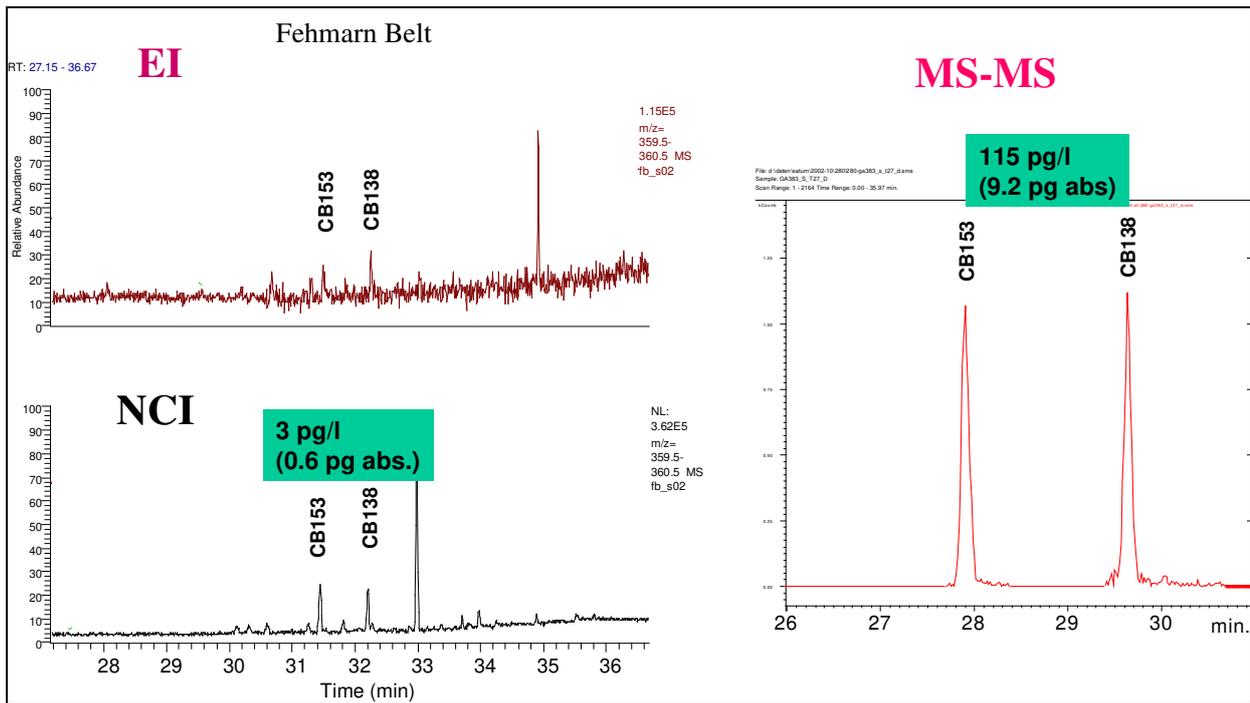


Abbildung 14: PCB-Isomere in Wasserproben

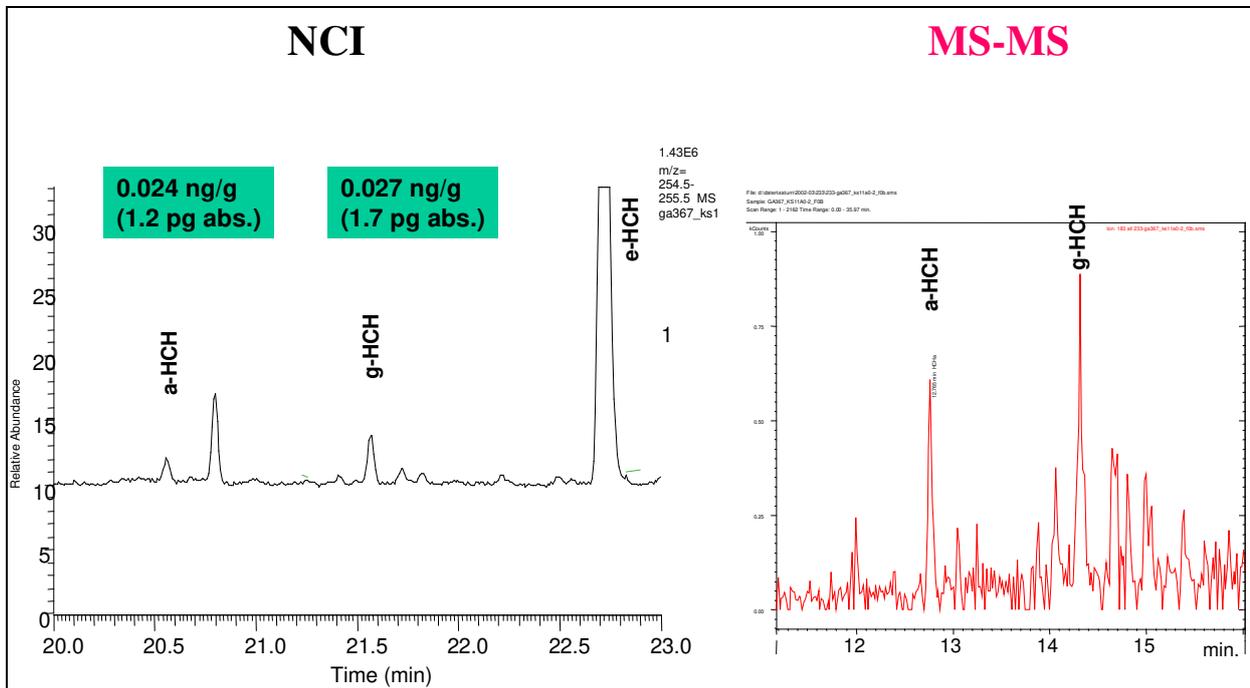


Abbildung 15: HCH-Isomere in Sediment KS11

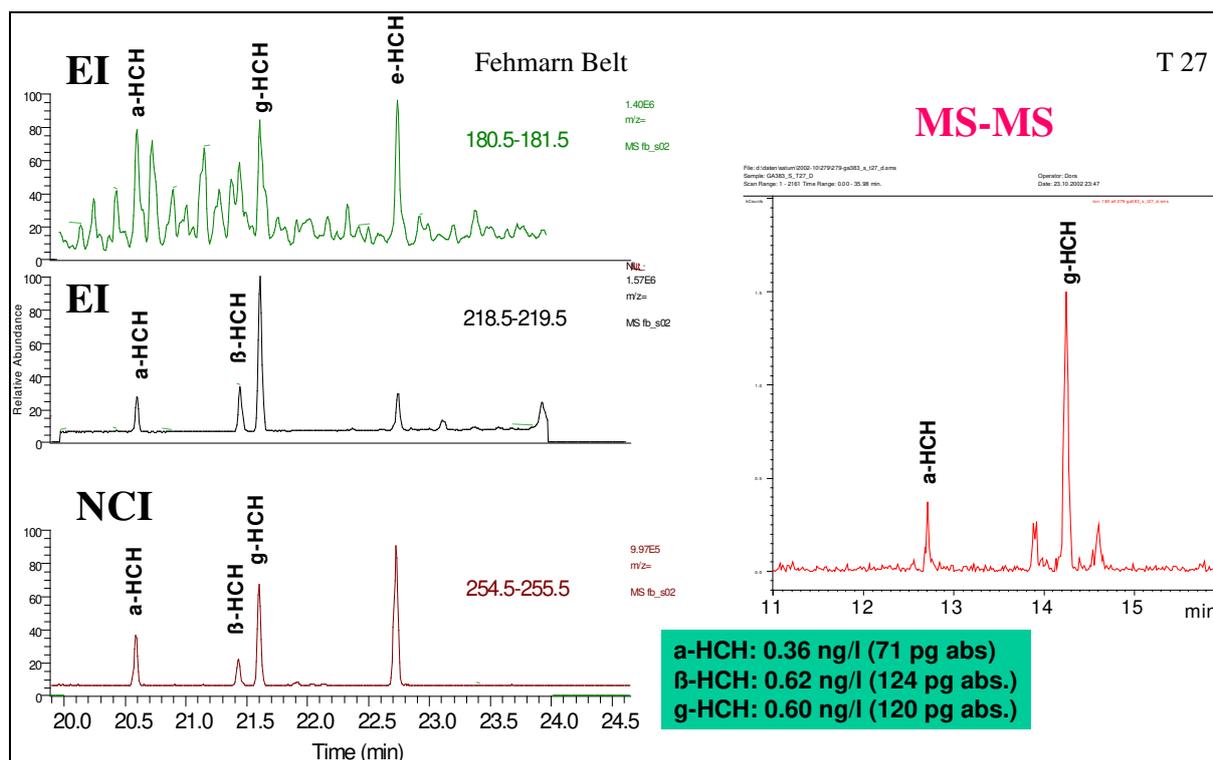


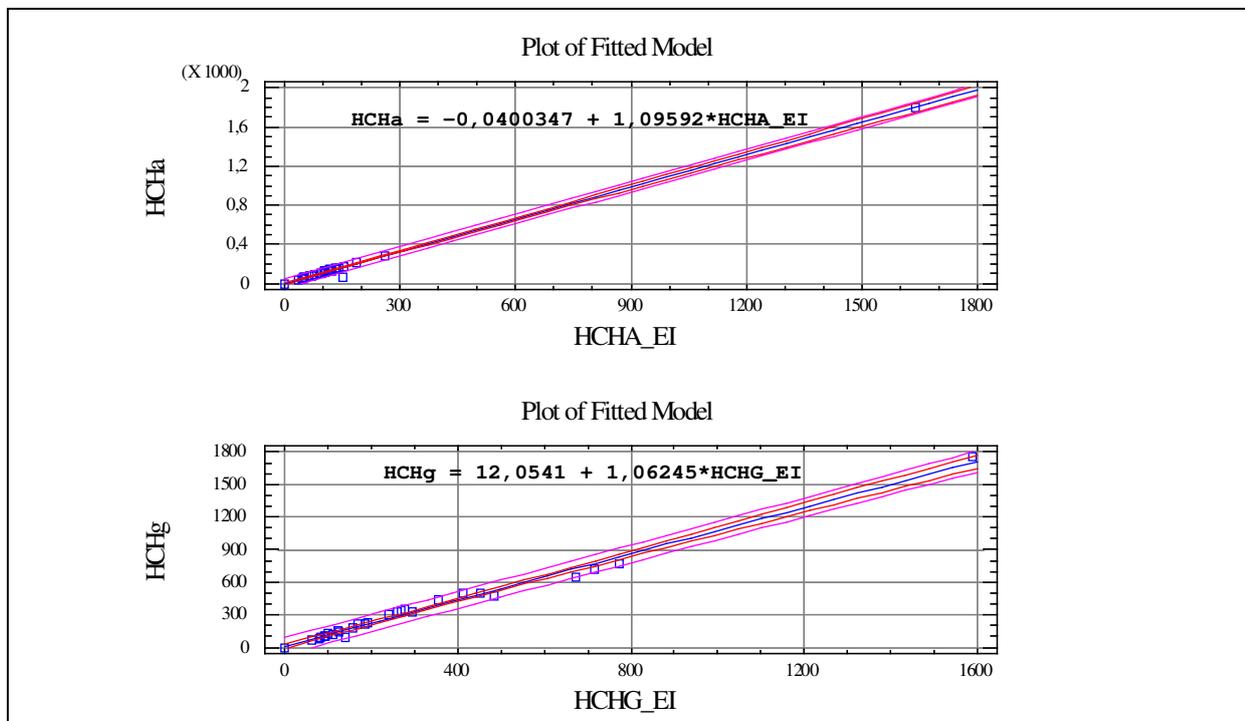
Abbildung 16: HCH-Isomere in Wasserproben

Tabelle 15: Variabilität: Standardabweichung von Standards, Realproben (nur GC-MS/MS) und des Gesamtverfahrens

Substance	Standard		Real sample		Whole procedure	
	Amount pg/ $\mu$ l	s %	Amount ng/g	s %	Amount ng/g	s %
DDDpp	12,27	2,5	2,63	4,7	1,31	3,1
DDEpp	8,21	2,9	0,74	8,3	0,49	3,3
DDTpp	10,82	2,6	0,42	7,9	0,47	15,4
HCH $\alpha$	8,82	4,8	0,15	30,5	0,09	20,7
HCH $\gamma$	10,49	5,4	0,13	16,9	0,09	27,6
OCS	8,96	3,6	0,04	12,3	0,05	4,8
TrNona	8,85	5,0	-	-	-	-
CB101	10,17	2,9	0,94	3,4	0,71	9,0
CB105	10,85	3,7	0,18	16,7	0,16	14,4
CB118	10,15	5,5	0,68	4,0	0,56	10,5
CB138	8,54	2,3	1,12	3,9	0,91	5,5
CB153	7,89	1,8	1,67	1,4	1,3	4,8
CB156	10,01	5,3	0,13	13,0	0,13	12,6
CB180	6,95	3,3	0,74	2,2	0,54	11,2
CB28	8,44	4,5	0,4	6,1	0,45	2,8
CB31	10,75	5,1	0,32	5,0	0,38	3,5
CB52	7,92	3,9	0,43	3,3	0,3	9,8
HCB	9,19	4,2	0,52	2,7	0,75	10,7

**Tabelle 16:** Richtigkeit: Vergleich von GC-ECD und GC-MS/MS (QUASIMEME Ringversuch - Sedimente)

	Q18-58			Q28-68		Q18-59		Q28-69
	assigned error %	z-Score MS/MS	z-Score ECD	z-Score MS/MS	assigned error %	z-Score MS/MS	z-Score ECD	z-Score MS/MS
<b>HCH<sub>α</sub></b>	43,93	-2,26	-1,28	-0,30	na	na	na	0,01
<b>HCH<sub>γ</sub></b>	31,78	-1,74	-1,21	-0,24	51,90	-0,98	-1,19	0,29
<b>OCS</b>	na	na	na		na	na	na	
<b>TrNona</b>	na	na	na		na	na	na	
<b>DDEp</b>	17,32	0,54	-1,44	0,13	29,89	-0,81	-2,54	-0,60
<b>DDDpp</b>	16,77	1,54	3,92	4,87	28,66	0,37	0,79	2,02
<b>DDTpp</b>	na	na	na	-0,17	24,14	-1,68	0,96	0,48
<b>HCb</b>	20,83	-0,60	-0,08	-0,02	22,70	0,02	-36,00	0,11
<b>CB31</b>	20,24	0,31	-2,13	-0,58	22,88	0,02	-2,09	-0,20
<b>CB28</b>	17,50	0,81	0,63	-0,48	20,03	-0,10	-0,38	0,89
<b>CB52</b>	16,40	0,78	-1,05	0,19	21,91	0,10	-1,21	-0,01
<b>CB101</b>	14,19	1,56	-0,71	-0,67	17,25	-0,86	-2,32	-0,82
<b>CB105</b>	14,66	0,10	0,12	-0,46	19,42	-1,26	-0,64	-1,42
<b>CB118</b>	13,37	1,46	0,59	-0,45	15,58	-1,28	-1,30	0,27
<b>CB153</b>	18,13	-0,90	0,37	-0,82	29,97	-1,53	-1,27	-0,45
<b>CB138</b>	13,42	-0,94	0,71	-1,68	15,79	-2,90	-1,75	-1,26
<b>CB156</b>	20,16	-0,68	-0,76	0,64	40,10	-0,76	-1,39	0,52
<b>CB180</b>	13,75	1,37	-0,34	-0,62	17,15	-1,30	-2,48	0,02



**Abbildung 17:** Vergleich von HCH-Bestimmungen mittels GC-MS(EI) und GC-MS-MS (Wasserproben aus der Nord See, 2001)

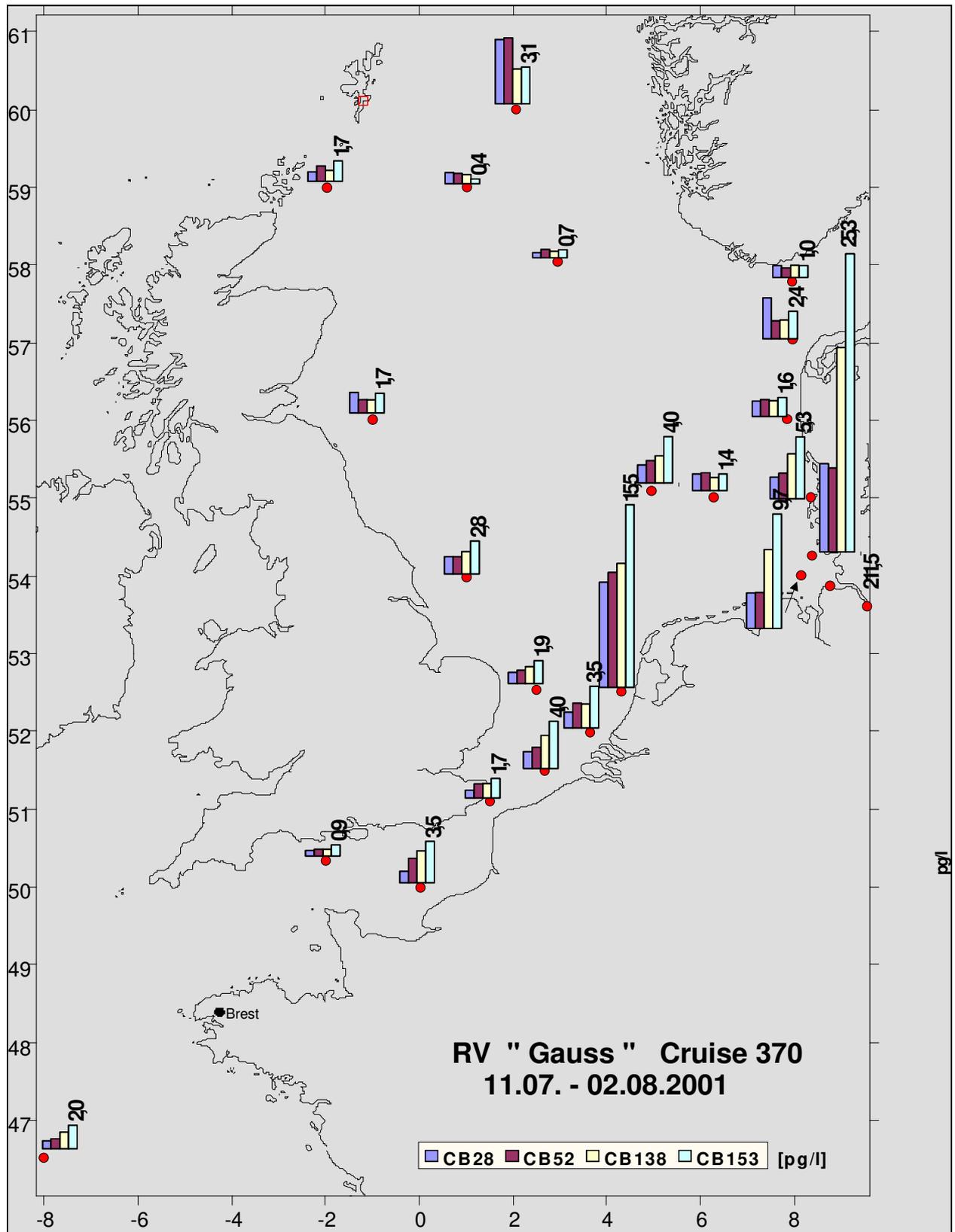


Abbildung 18: Verteilung von PCBs in der Nordsee (Bestimmungen mittels GC-MS-MS)

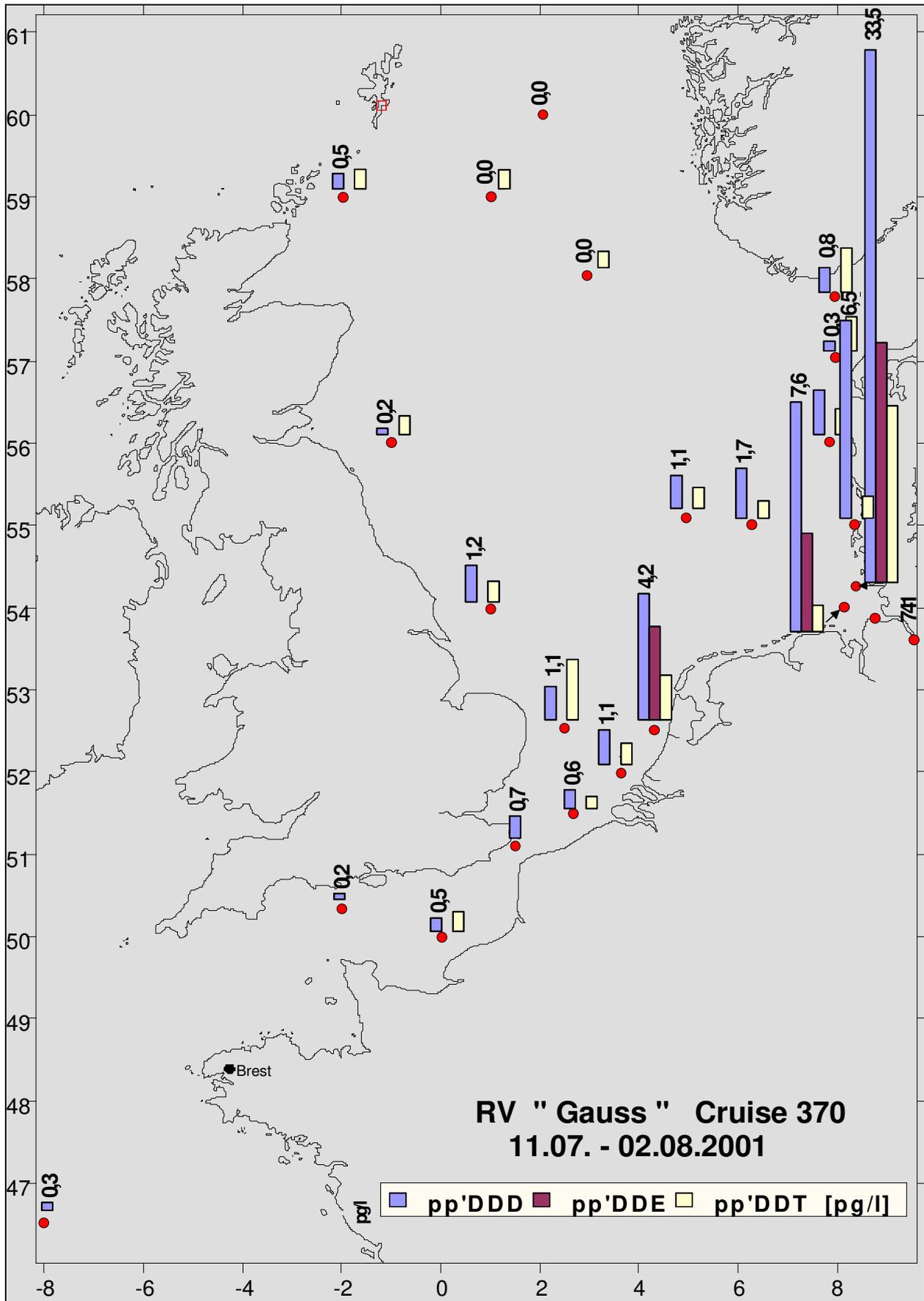


Abbildung 19: Verteilung von DDT, DDE und DDD in der Nordsee (Bestimmungen mittels GC-MS-MS)

Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass sowohl NCI als auch MS-MS eine deutliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit gegenüber EI-MS ermöglichen. Durch die höhere Selektivität wird einerseits eine einfachere und zuverlässigere Integration ermöglicht, andererseits eine hohe Empfindlichkeit bis in den fg-Bereich erzielt. Die Verfahren wurden durch Überprüfung der Validierungsparameter abgesichert.

Die beiden Verfahren zeigen in der Praxis deutliche Unterschiede und sind in ihrer Leistungsfähigkeit sowohl Substanz- als auch Matrix-abhängig. Welches Verfahren vorzuziehen ist, muss im Einzelfall entschieden werden.

Das GC-MS-NCI Verfahren bietet z. T. eine höhere Empfindlichkeit und ist oft Matrix-toleranter; allerdings ist die Empfindlichkeit stark strukturabhängig, so dass die Anwendbarkeit limitierter ist.

Das GC- MS-MS Verfahren ist dagegen universeller anwendbar und weist im Prinzip eine höhere Selektivität auf. Bei der hier verwendeten Ion-Trap Technik wurde eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber einer starken Matrix-Belastung festgestellt.

### Sowohl NCI als auch MS-MS ermöglichen eine deutliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit gegenüber EI-MS

- hohe Selektivität
- hohe Empfindlichkeit (fg-Bereich)
- einfache und zuverlässige Integration
- Validierungsparameter: ok

	MS-MS	NCI
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ universeller anwendbar</li> <li>➤ im Prinzip höhere Selektivität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ z. T. höherer Empfindlichkeit</li> <li>➤ Empfindlichkeit matrixtoleranter</li> </ul>
Probleme	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Empfindlichkeit matrixsensitiver (bei Ion Traps)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Empfindlichkeit stark strukturabhängig</li> </ul>
<b>Entscheidung für ein Verfahren ist Substanz- und Matrix-abhängig</b>		

## **2.6 Bromierte Flammschutzmittel (Polybromierte Diphenylether - PBDE) in der Umwelt – Überblick und eigene Untersuchungsergebnisse**

*P. Lepom; Umweltbundesamt Berlin*

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden jährlich weltweit in einer Menge von ca. 70.000 t produziert und als Flammschutzmittel eingesetzt. Sie werden Polymeren, die z. B. in elektrischen und elektronischen Geräten, Farben, Raumtextilien, Fahrzeugen und Flugzeugen Anwendung finden, zugesetzt, um das Brandrisiko zu minimieren. Wichtigste technische Produkte sind Penta-, Okta- und DekabDE, auf letzteres entfallen ca.  $\frac{3}{4}$  der Gesamtproduktion. PentaBDE wurde in die Liste der prioritär gefährlichen Stoffe der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen. Im Ergebnis der EU-Risikobewertung wurde ein Anwendungsverbot für PentaBDE festgelegt.

Theoretisch existieren 209 Kongenere (Bezeichnung entsprechend der IUPAC-Nomenklatur für PCBs) mit spezifischen physikalisch-chemischen und daraus resultierenden biologischen und toxikologischen Eigenschaften. Die meisten der in kommerziellen Produkten enthaltenen PBDE-Kongenere erwiesen sich als lipophil und persistent, sie besitzen somit eine hohe Tendenz zur Bioakkumulation. Für die Hauptkomponenten des technischen PentaBDE (BDE-47, BDE-99 und BDE-153) wurden höhere Biokonzentrationsfaktoren in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) ermittelt als für PCB mit vergleichbarem Chlorierungsgrad<sup>1</sup>. Die akute Toxizität der PBDEs ist relativ gering, aber Langzeitwirkungen, insbesondere auf das endokrine System, können nicht ausgeschlossen werden<sup>2</sup>.

Daten zum Vorkommen in der Umwelt beschränken sich im Wesentlichen auf tetra-, penta- und hexabromierte Kongenere, die Hauptbestandteile des technischen PentaBDE. Hohe Konzentrationen wurden in Spitzenpredatoren aquatischer Nahrungsketten (z. B. Robben, Wale, Kormorane, Trottellummen, Seeadler, Fische)<sup>2,3</sup> gemessen. DekabDE wurde bisher fast ausschließlich in Sedimenten nachgewiesen<sup>2,3</sup>. Kürzlich wurde DekabDE erstmals in Wanderfalkeneiern aus Schweden und Brassens aus Deutschland detektiert<sup>4,5</sup>.

Im Rahmen verschiedener Projekte wurden Untersuchungen zum Vorkommen von PBDE in Sedimenten aus der Donau, die während des „Joint Danube Survey 2001“ zwischen Regensburg und dem Donaudelta genommen wurden, sowie in Fischen und Schwebstoffen aus der Elbe durchgeführt, über deren Ergebnisse nachfolgend berichtet wird.

Es wurden insgesamt 33 Sedimentproben aus der Donau untersucht. Die ermittelten PBDE-Konzentrationen variierten entlang des Flusslaufs der Donau und sind insgesamt bis auf wenige Probenahmepunkte in Industrieregionen als niedrig einzustufen. Dies deutet im Wesentlichen auf

einen Eintrag aus diffusen Quellen hin. Ländliche Gebiete sind generell niedriger mit PBDE belastet als industrialisierte Regionen. Dekabromdiphenylether (BDE-209) macht durchschnittlich ca. 80 % der Gesamtbelastung mit PBDE aus. Die Konzentrationen lagen zwischen < 0,5 (Bestimmungsgrenze) und 84 µg/kg TS mit einem Median von 3,2 µg/kg TS. BDE-209-Konzentrationen von > 50 µg/kg TS wurden in einem Seitenarm der Donau am Zufluss des Nebenflusses Moson unterhalb der ungarischen Industriestadt Győr und in Rumänien am Nebenfluss Arges gemessen.

Im Rahmen einer Studie zur Fischartenzusammensetzung in der Elbe im Jahr 2001 wurden 22 Brassen- (*Abrama abramis*) und fünf Aalproben (*Anguilla anguilla*) in der Elbe zwischen Schmilka und Dresden genommen und auf PBDE untersucht. Die ermittelten Konzentrationen von 11 BDE-Kongeneren sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

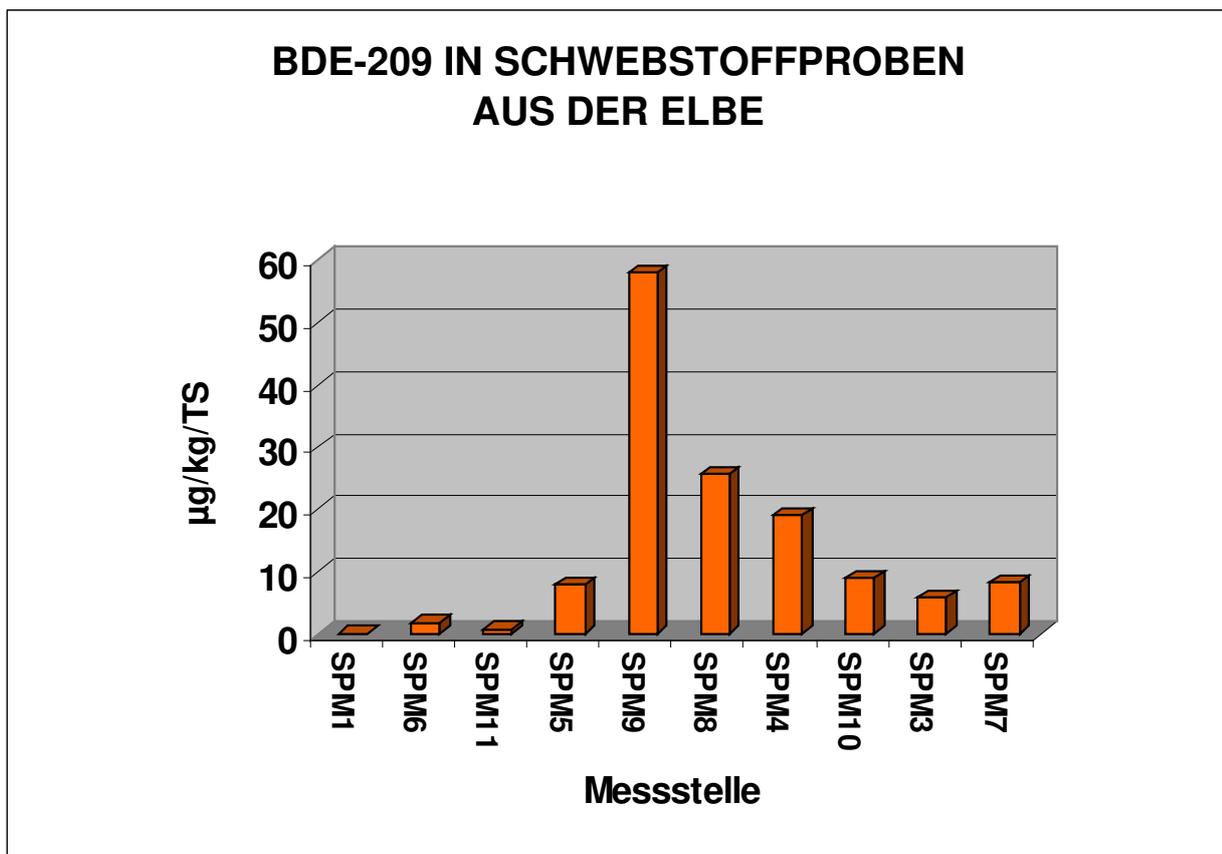
**Tabelle 17:** Konzentration von 11 BDE-Kongeneren in Brassen in ng/g Fett, n = 22. Der Fettgehalt der Proben lag zwischen 0,5 und 6,6%, BG = Bestimmungsgrenze

<b>BDE congener</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maximum</b>	<b>Median</b>
BDE 28	<BG	7,2	0,73
BDE 47	16,4	482	127
BDE 66	<BG	<BG	<BG
BDE 100	3,3	123	31,8
BDE 99	<BG	3,1	0,49
BDE 85	<BG	4,1	3,0
BDE 154	2,3	95,3	18,2
BDE 153	<BG	17,7	4,8
BDE 138	<BG	4,8	4,6
BDE 183	<BG	0,70	0,18
BDE 209	<BG	37,3	0,97
Sum of PBDE	26	728	198

Die BDE-Muster in Brassen und Aalen werden von BDE-47 dominiert und unterscheiden sich nur geringfügig. Dies steht in Einklang mit anderen Untersuchungen an Süßwasserfischen<sup>3</sup>. Im Unterschied zu technischem Penta-BDE, wo BDE-99 ca. 35 % ausmacht, betrug dessen Anteil am Gesamtgehalt an PBDE weniger als 1 %. Dies deutet darauf hin, dass BDE-99 von Süßwasserfischen relativ schnell metabolisiert wird. Brassenproben aus verschiedenen Ge-

wässern der Niederlande zeigten eine ähnliche BDE-Belastung wie die Fische aus der Elbe<sup>6</sup>. In 11 der 22 untersuchten Brassenproben wurde BDE-209 bis zu einer Konzentration von 37 ng/g Fett nachgewiesen. Dies ist der erste sichere Nachweis von Dekabromdiphenylether in Fischgewebe aus Mitteleuropa<sup>5</sup>. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass BDE-209, anders als bisher angenommen, doch bioverfügbar ist.

Die BDE-Belastung (Summe 11 Kongenere) in den untersuchten Aalen war mit 4 bis 21 ng/g Fett relativ gering.



**Abbildung 20:** Konzentrationen von BDE-209 in Schwebstoffproben aus der Elbe, Probenahme März 2001, Probenahmestellen: SPM7 = Schmilka (4 km), SPM3 = Gorsdorf/ Schwarze Elster, SPM10 = Dessau/Mulde, SPM4 = Rosenberg/Saale, SPM8 = Magdeburg (318 km), SPM9 = Schnackenburg (474 km), SPM5 = Bunthaus (610 km), SPM11 = Blankenese (636 km), SPM6 = Grauer Ort (660 km), SPM1 Cuxhaven (727 km).

Erste Analysen von Schwebstoffproben aus der Elbe zeigten einen Anstieg der Konzentration an BDE-209 vom Oberlauf der Elbe bis Schnackenburg und danach einen sehr starken Abfall, der sich bis in den Bereich des Hamburger Hafens und nach Cuxhaven fortsetzte (Abbildung 20).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass polybromierte Diphenylether in Sedimenten, Schwebstoffen und Fischen in zum Teil erheblichen Konzentrationen nachzuweisen sind. Deshalb sind systematische Untersuchungen zum Vorkommen von PBDE in deutschen Gewässern sowie zu möglichen Eintragungspfaden, zum Metabolismus und zur Anreicherung in aquatischen Nahrungsketten dringend notwendig.

### **Literatur**

- 1 **Gustafsson K., Björk M., Burreau S., Golek M.:** Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (Polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, 18, 1218-1224
- 2 **de Boer J., de Boer K., Boon J. P.:** Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part K New Types of Persistent Halogenated Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000, 62-95
- 3 **de Wit C.:** An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 2002, 46, 589-624
- 4 **Sellström U., Lindberg P., Häggberg L., de Wit C.:** Higher brominated PBDEs in eggs of Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden. Abstract of the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR 2001, Stockholm 14-16 May, 2001, 159-162
- 5 **Lepom P., Karasyova T., Sawal, G.:** Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fish from Germany, *Organohalogen Compounds* 2002, 58, 209-212
- 6 **de Boer J., van der Horst A., Wester P.G.:** PBDEs and PBBs in Suspended Particulate Matter, Sediments, Sewage Treatment Plant In- and Effluents and Biota from the Netherlands. *Organohalogen Compounds*, 2000, 47, 85-88

## **2.7 Moschusverbindungen in marinen Ökosystemen**

***J. Müller, Andrea Wenzel, Walter Böhmer; Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Angewandte Ökologie Schmallenberg***

Polyzyklische Moschusverbindungen und Nitro-Moschusverbindungen zählen zu den wichtigsten Duftstoffen und werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Es handelt sich dabei um künstliche (synthetische) Substanzen, die mit dem aus dem Drüsensekret von Moschustieren gewonnenen echten Moschus keine strukturelle Verwandtschaft haben. Nach Gebrauch gelangen die Substanzen über das Abwasser in die aquatische Umwelt. Da es sich um sehr lipophile Stoffe mit zudem hoher Persistenz handelt, akkumulieren sie in Fettgeweben mit der Folge einer Anreicherung in der Nahrungs-

kette. Dies führte dazu, dass die Stoffgruppe als potentielle Umweltschadstoffe Aufmerksamkeit erlangt hat.

**Tabelle 18:** Untersuchte Probenarten und Probenahmegebiete

Probenart		Probenahmegebiete
marin:	- Blasentang	- Elbe (Mulde, Saale)
	- Miesmuschel	- Rhein, Saar
	- Aalmuttermuskulatur	- Bornhöveder Seengebiet
	- Silbermöwenei	- BR/NP Wattenmeer
limnisch:	- Brassenmuskulatur	- NP Vorpommersche Boddenlandschaft
	- Dreikantmuschel	

**Tabelle 19:** Analysiertes Stoffspektrum

Nitro-Moschusverbindungen	polyzyklische Moschusverbindungen
Moschus-Xylol	- Galaxolide® HHCB
Moschus-Keton	- Tonalide® AHTN
	- Phantolide® AHDI
	- Celestolide® ADBI
	- Traseolide® ATII
	- Versalide® ATTN

Daher wurden in einem retrospektiven Monitoring [1] marine und limnische Biotapproben der Umweltprobenbank (Tabelle 18) auf Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen untersucht (Tabelle 19).

Zunächst wurde eine Methodik zur quantitativen Bestimmung der Moschusverbindungen in Biotapproben entwickelt und validiert. Das Verfahren beruht auf einer Extraktion der Analyten mittels „Beschleunigter Lösemittelextraktion“ (ASE), einer zweistufigen Aufreinigung der gewonnenen Extrakte und abschließender Messung mittels GC-MS-MS.

In den marinen und limnischen Organismen wurde eine geringe Kontamination mit Nitro-Moschusverbindungen festgestellt, die zudem einen rückläufigen Trend aufweist. Dagegen waren die Belastungen mit polyzyklischen Moschusverbindungen z. T. sehr hoch, wobei

Galaxolide® (HHCB) und Tonalide® (AHTN) dominierten. Dieser Befund entspricht Erhebungen zum derzeitigen Gebrauch der synthetischen Moschusverbindungen.

Bedingt durch den Eintrag in die aquatische Umwelt, der überwiegend aus Kläranlagenabläufen erfolgt, ist ein deutliches Gefälle in den Duftstoff-Gehalten der Organismen aus dem limnischen hin zum marinen Bereich festzustellen.

Miesmuscheln des niedersächsischen Wattenmeeres der deutschen Ostseeküste waren nur gering bzw. nicht belastet.

In limnischen Systemen ergibt sich anhand der Untersuchungen von Brassenmuskulaturen eine deutliche Reihung der verschiedenen Probennahmestandorte. Die Belastung steigt von nahezu unbelasteten Standorten über solche mit mittlerer Belastung (etwa 50 – 200 µg HHCB/kg FG) bis zu Standorten mit Belastungen von 500 – 1700 µg HHCB/kg FG. Tabelle 20 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Hinsichtlich der ökotoxikologischen Relevanz der im Fischkörper nachgewiesenen Duftstoff-Gehalte können keine definitiven Aussagen getroffen werden, mangels Untersuchungen zu Langzeitwirkungen und zu Gewebekonzentrationen in ökotoxikologischen Tests. Eine vorsichtige Abschätzung mit publizierten BCFs deutet aber darauf hin, dass die Expositionskonzentration der Fische in „Hot Spots“ oberhalb der PNEC für HHCB und AHTN liegen kann.

**Tabelle 20:** Zusammenfassung der Ergebnisse (Werte in µg/kg Frischgewicht)

	marine Ökosysteme	limnische Ökosysteme	
<b>Nitro-Moschusverbindungen</b>	< 0,1 - 0,6	bis ca. 5	
<b>Polyzyklische Moschusverbindungen (Galaxolide®, HHCB)</b>	< 0,1 - 1,7	Saar	500 - 1700
		Saale	ca. 320
		Rhein	30 - 260
		Elbe	30 - 52
		Mulde	ca. 15
		Belauer See	ca. 0,5

### Literatur

- [1] Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben, Methodische Entwicklung und aktuelles sowie retrospektives Monitoring, F&E-Vorhaben Nr. 299 71 237 des Umweltbundesamtes Berlin

## 2.8 Polare Pestizide in Nord- und Ostsee

*W. Gerwinski; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg*

### 2.8.1 Einleitung

Das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) ist im Rahmen nationaler und internationaler Programme an der Überwachung der marinen Umwelt beteiligt. Während sich in der Vergangenheit die Analytik überwiegend auf unpolare (GC-gängige) Substanzen konzentrierte, sind mit der Entwicklung der HPLC-MS-Kopplung bessere instrumentelle Möglichkeiten für die Bestimmung polarer Verbindungen gegeben. Polare Pestizide und ihre Metaboliten stellen eine große Gruppe von Schadstoffen in aquatischen Systemen dar und wurden beim BSH deshalb prioritär mit der neuen Technik bearbeitet. Die Auswahl der bisher untersuchten Pestizide erfolgte nach den in Deutschland und der EU mengenmäßig relevanten Produkten und/oder nach positiven Befunden in Wasserproben anderer Institutionen. Die meisten Substanzen werden als Insektizide oder Herbizide in der Landwirtschaft eingesetzt, zwei Verbindungen gelangen auch als Bestandteil von Schiffsfarben in das aquatische System. Die untersuchten Stoffe stammen aus folgenden Verbindungsklassen:

- Triazine und Triazinone
- Phenylharnstoffe
- Phosphorsäure-Ester
- Anilinderivate

Nachfolgend soll ein Überblick über den Stand der Analysenmethode des BSH und den bisher ermittelten Schadstoffkonzentrationen in Nord- und Ostsee gegeben werden.

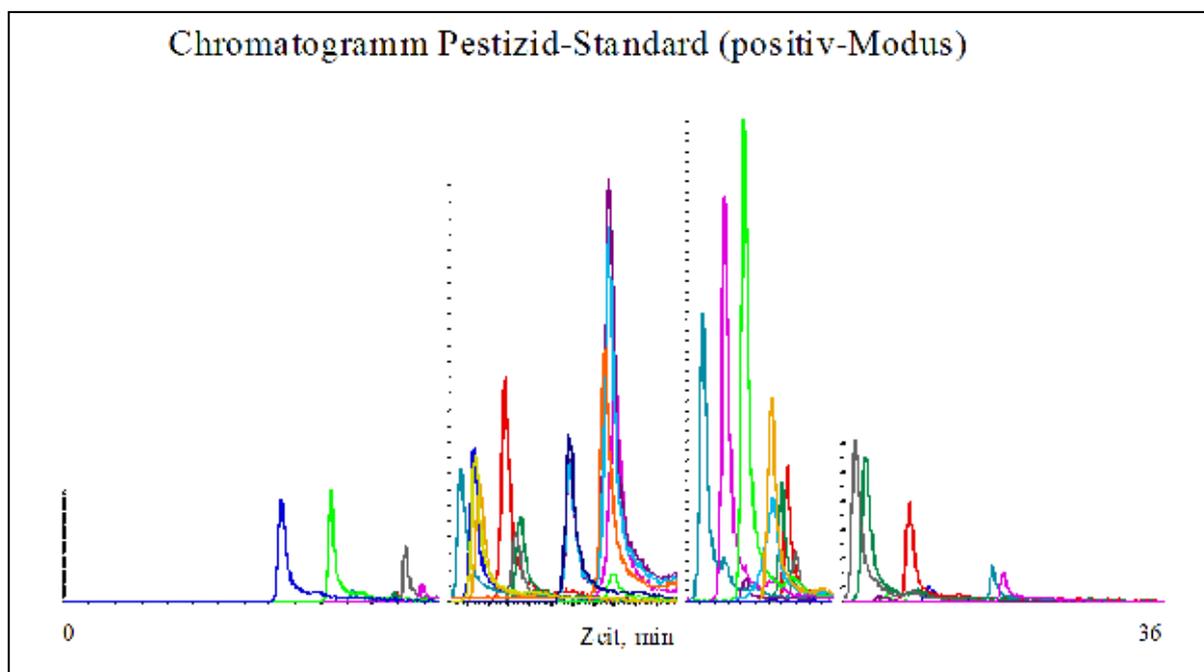
### 2.8.2 Probengewinnung

Die Entnahme der Wasserproben auf See erfolgte mit 10-Liter-Glaskugeln während mehrerer Reisen in den Jahren 2000 bis 2002. Die Extraktion von polaren Stoffen aus einer Wasserprobe erfordert andere Bedingungen als die Anreicherung der klassischen unpolaren Substanzen. Bei der flüssig/flüssig-Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan) sind nur geringe Ausbeuten an polaren Stoffen zu erwarten, beim Einsatz von Lösungsmittelgemischen (polar/unpolar) würden auch merkliche Mengen Wasser in die organische Phase mit extrahiert werden. Aus diesen Gründen wurde eine Festphasenextraktion (SPE) mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol als Sorbens eingesetzt. Hierbei werden insgesamt 6 Liter Wasserprobe über Kartuschen mit dem Sorbens (1,8 g) gepumpt, anschließend salzfrei gewaschen und ge-

trocknet. Danach erfolgt die Elution der angereicherten Stoffe mit ca. 35 ml geeigneten (HPLC-kompatiblen) Lösungsmitteln. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bis 0,4 ml aufkonzentriert, wobei in der Endphase Methanol zugemischt wird, um eine überwiegend aus Methanol bestehende Messlösung zu erhalten.

### 2.8.3 Messung am LC-MS/MS-System

Der Probenextrakt wird in einen HPLC-Strom injiziert, in einer Trennsäule aufgetrennt und die einzelnen Substanzen im MS/MS-Modus detektiert. Als Trennsäule hat sich für die hier untersuchten Substanzen eine Phenylphase mit Etherbrückenbindung zum Silicagel bewährt (Synergi Polar RP von Phenomenex). In der Dimension 2 x 75 mm ergibt sich eine ausreichende Auftrennung der Substanzen bei praktikablen Fluss- und Druckbedingungen (0,25 ml/min) im System. Der HPLC-Eluent (Wasser/Methanol) wird mit einem Mischungsgradienten von 20 % auf 95 % Methanol gefahren. Beide Komponenten sind mit einem Puffer aus 10 mM Ammoniumacetat und 10 mM Essigsäure versetzt und haben einen pH-Wert von etwa 4,5.



**Abbildung 21:** Chromatogramm Pestizid-Standard

Die meisten der betrachteten Substanzen werden im positiven Ionisierungsmodus gemessen. Dabei wird der gesamte Lauf in 4 Perioden unterteilt und jeweils eine Gruppe von etwa 10 Substanzen bzw. MS/MS-Übergängen detektiert. Für Positiv- und Negativmessung ist jeweils

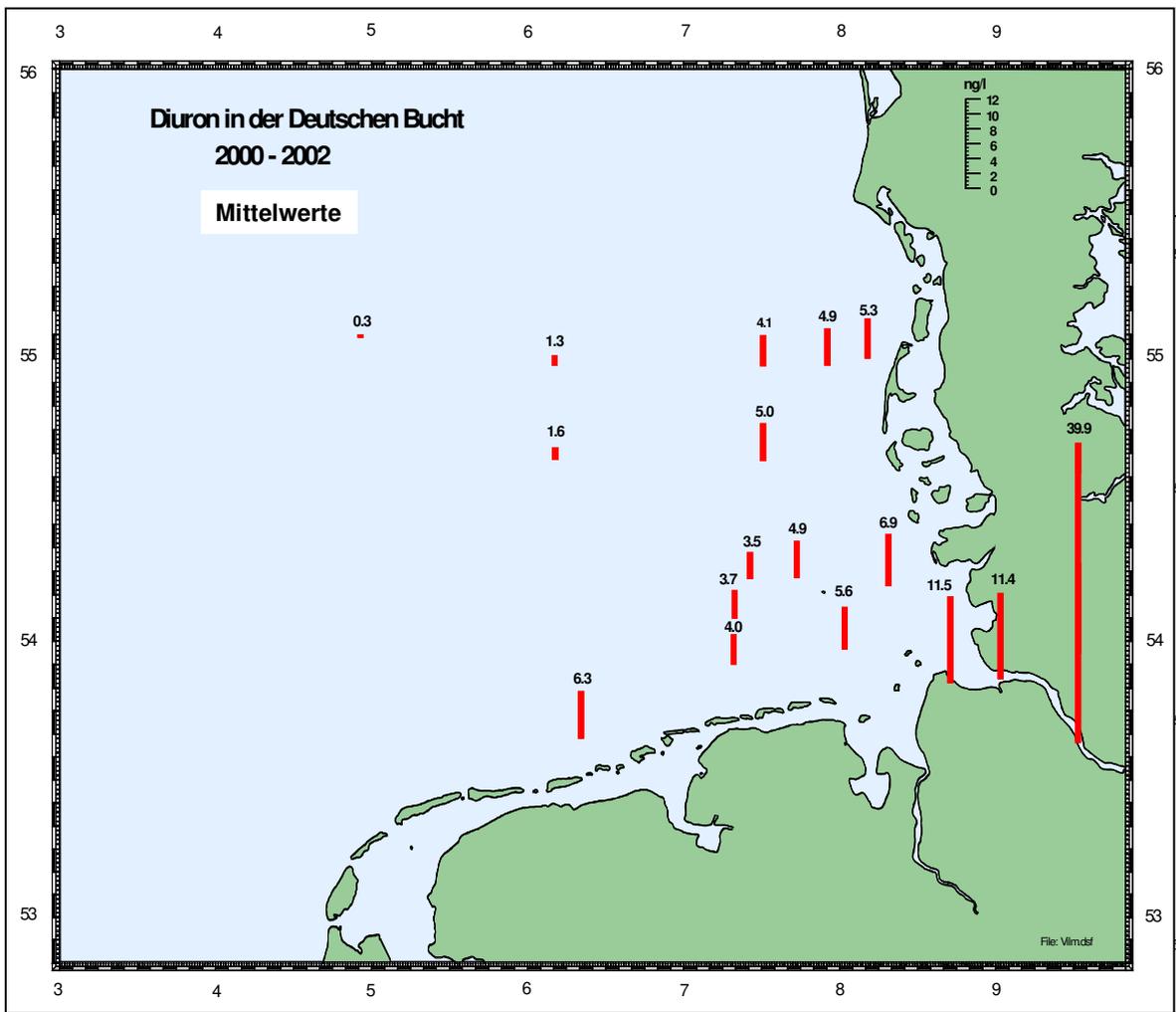
eine separate Injektion erforderlich. Die Quantifizierung erfolgt gegen interne Standards (deuterierte Pestizide), die bereits vor der SPE-Aufarbeitung der Probe zugegeben werden.

#### 2.8.4 Ergebnisse der Untersuchungen in der Nordsee

Im Laufe des Untersuchungszeitraums wurden mehrere Fahrten zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt. Das Überwachungsgebiet des BSH umfasst die Deutsche Bucht mit den angrenzenden Küstenregionen und Estuarbereichen und ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl relativ hohe Konzentrationen in den Flussmündungen als auch sehr niedrige Konzentrationen von gering kontaminiertem Atlantikwasser zu finden sind. Erwartungsgemäß deutlich ist der Eintrag und das Verteilungsmuster durch die Elbe, wobei die gefundenen Konzentrationen ein bis zwei Größenordnungen höher liegen als bei den früher verwendeten (unpolaren) Organochlor-Pestiziden HCH und DDT. Jahreszeitliche Abhängigkeiten aufgrund von bevorzugten Anwendungszeiträumen (Frühjahr/Sommer) sind vorhanden, aber aufgrund der relativ kurzen Untersuchungsdauer noch nicht genau beschreibbar.

**Abbildung 22:** Diuron in der Deutschen Bucht (2000 – 2002)

**Abbildung 23:** Diuron in der Deutschen Bucht (2000 – 2002), Mittelwerte



Im Juli 2001 konnten auf einer Reise durch den Englischen Kanal in Richtung Biscaya Vergleichswerte aus diesen Meeresgebieten gewonnen werden. Besonders unbelastetes Seewasser war auf der Biscaya-Station (Schelfrand) zu erwarten und zeigte sich durch entsprechend niedrige Pestizid-Konzentrationen, größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze.

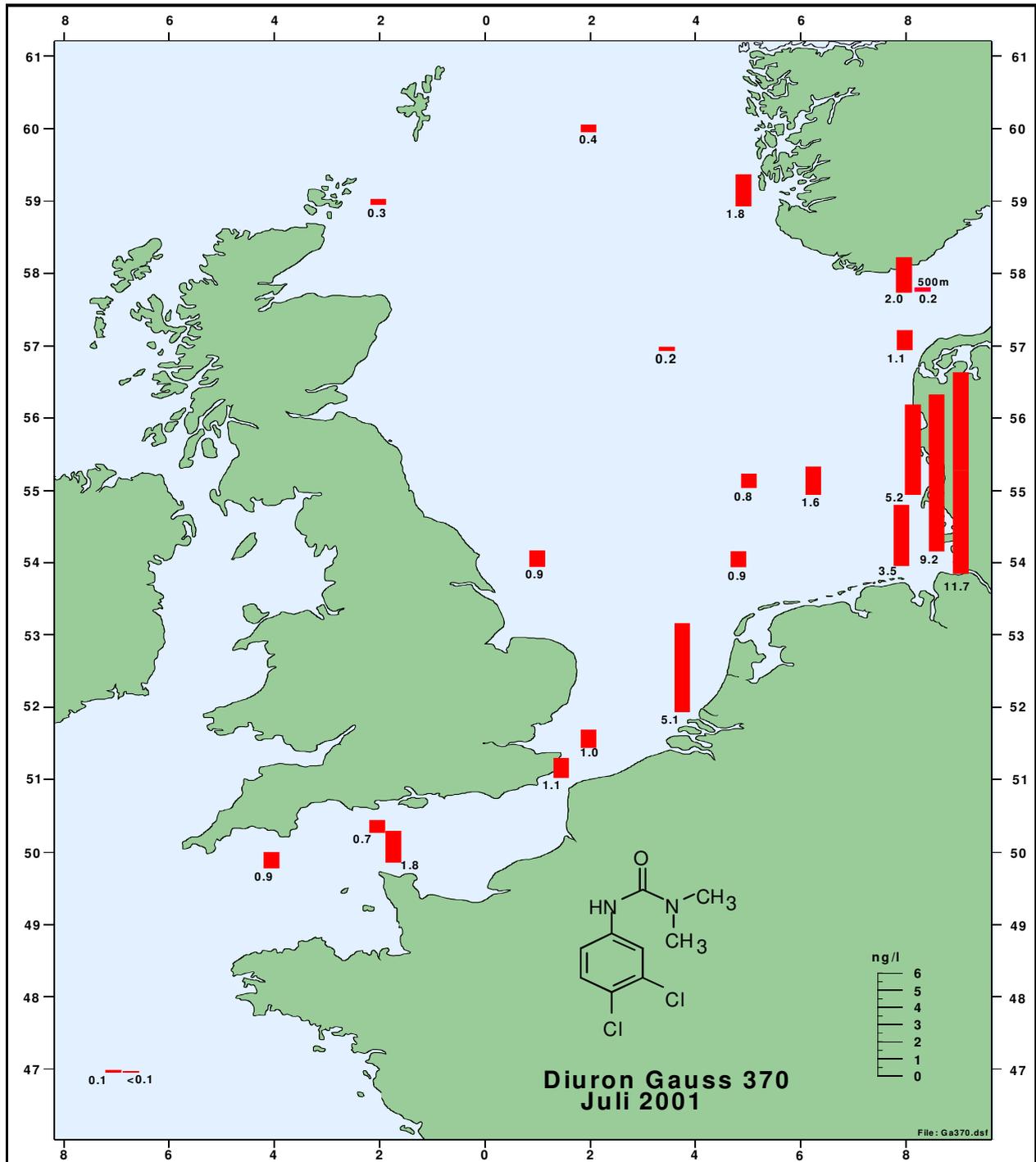


Abbildung 24: Diuron-Messwerte Juli 2001

### 2.8.5 Ergebnisse der Untersuchungen in der Ostsee

Auf zwei Fahrten in 2001 und 2002 (jeweils Ende August) wurden Wasserproben aus dem deutschen Zuständigkeitsbereich untersucht. Die im Jahr 2001 auffällig hohen Werte von 2,4-D im Bereich der Odermündung konnten im nachfolgenden Jahr nicht in dieser Höhe wieder gefunden werden, bleiben aber im Vergleich zu den anderen Phenoxycarbonsäuren und zur Deutschen Bucht hoch. Die Probenahmestellen im westlichen Bereich (Förden) sind eher auffällig bei Diuron und Irgarol, wobei letzteres vermutlich im Zusammenhang mit Werftbetrieben und Häfen steht.

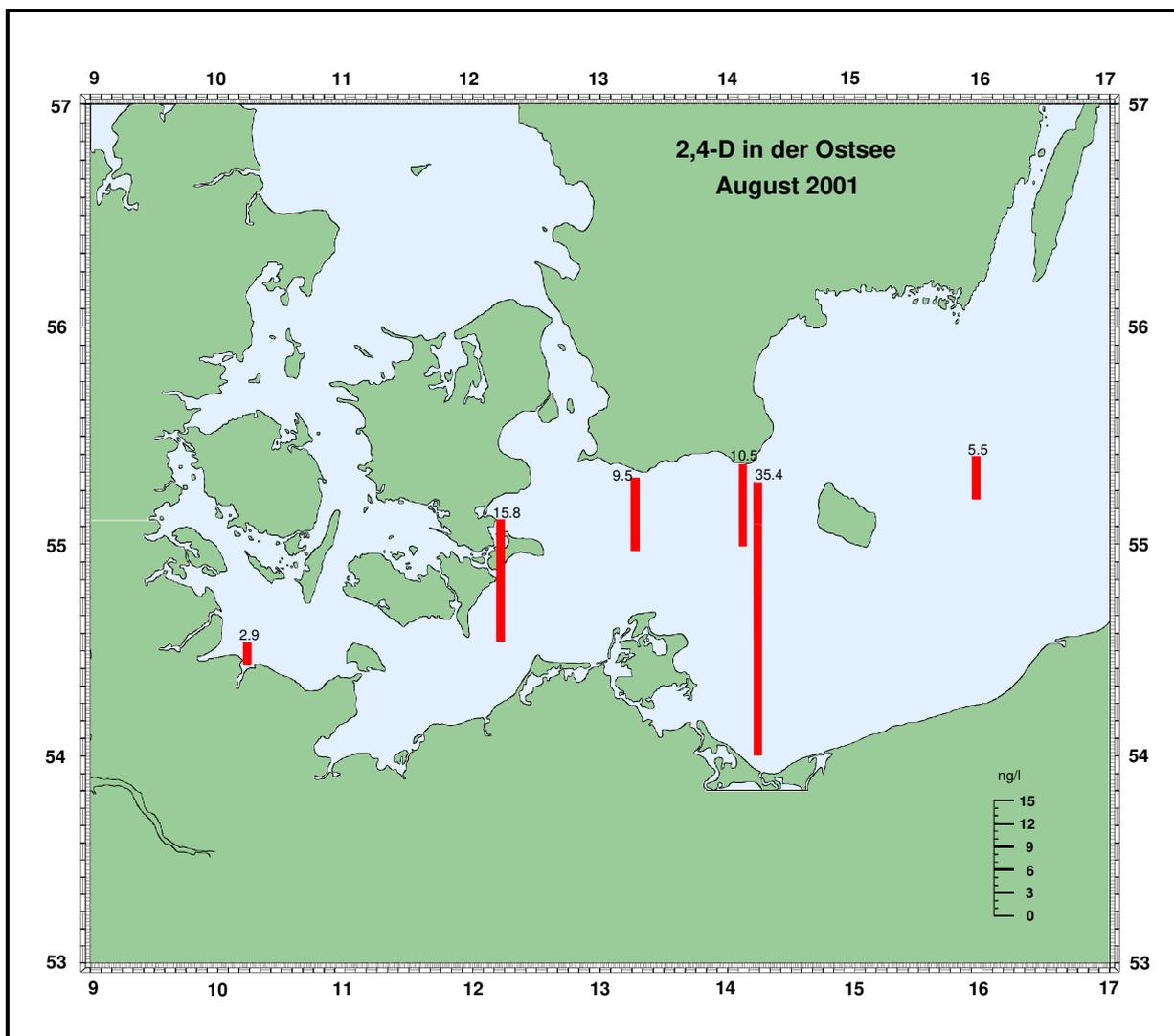


Abbildung 25: 2,4-D in der Ostsee, August 2001

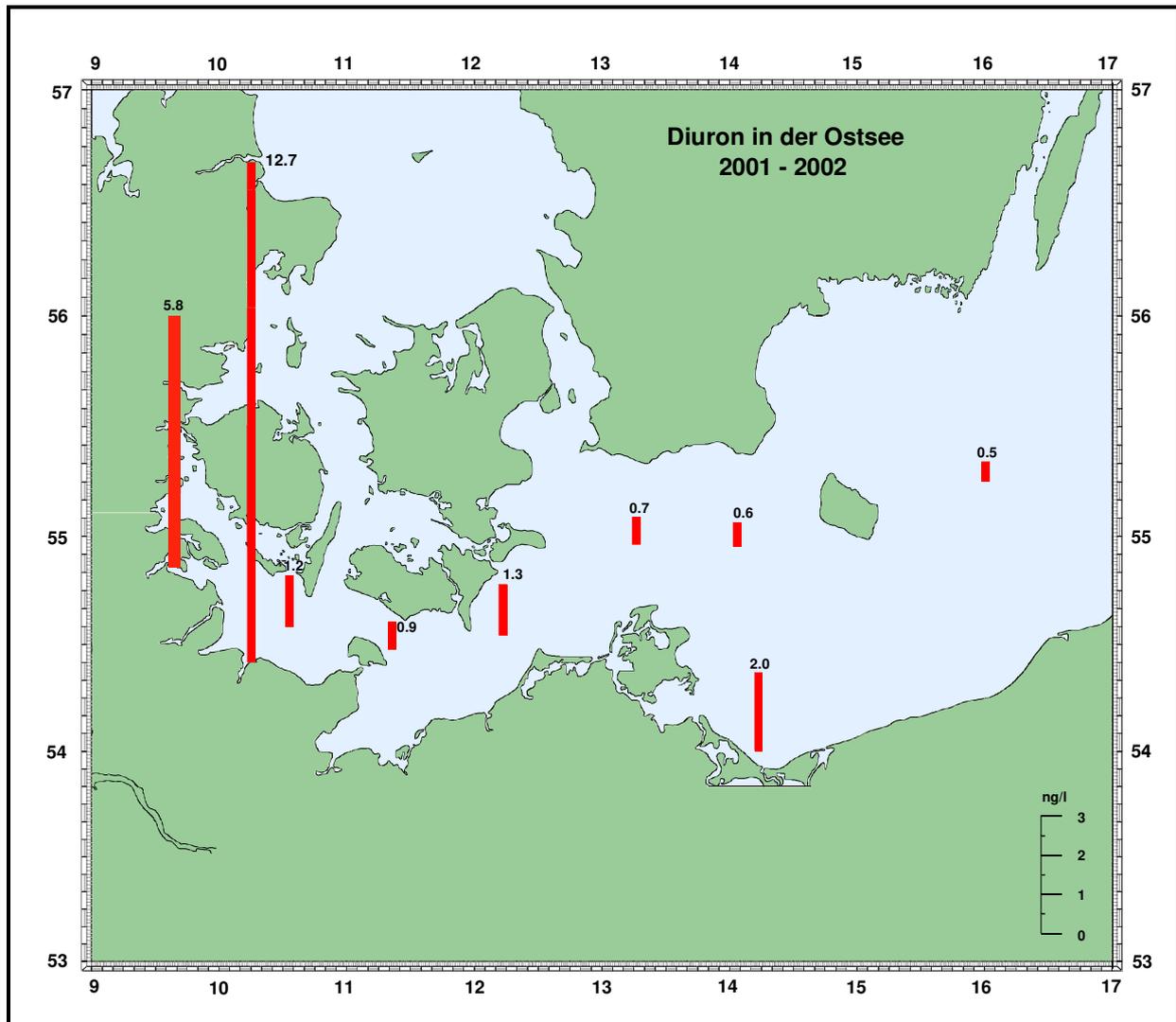


Abbildung 26: Diuron in der Ostsee, 2001 - 2002

## 2.8.6 Zusammenfassung

Die Festphasenextraktion (SPE) mit Sorbentien auf Polymerbasis ist in der Lage, polare Pestizide aus unterschiedlichen Substanzgruppen aus Seewasser anzureichern. Mittels HPLC auf einer Phenylsäule und Wasser/Methanol-Gradientenprogramm lassen sich die gesuchten Komponenten auftrennen und im MS/MS-Spektrometer quantifizieren. Für die meisten Komponenten werden bezüglich Ionisation und Signalbildung ausreichend gute Bestimmungsgrenzen erreicht, um eine Überwachung zumindest der küstennahen Stationen zu gewährleisten. Es ist nicht auszuschließen, dass einige der Substanzen in dem gemessenen Konzentrationsbereich Bioeffekte zeigen. Eine weitere Überwachung wird daher für erforderlich gehalten.

**Tabelle 21:** Auftreten von polaren Pestiziden in Seewasser (ng/l), Übersicht

Substanz	Gruppe	Unter- Elbe	Deutsche Bucht	Nord- see	Ostsee (Förden)	Ostsee	NWG
Azinphos-ethyl	P-Ester	0,3					0,20
Azinphos-methyl	P-Ester	-					0,20
Chlorfenvinphos	P-Ester	0,3					0,20
Chlorpyriphos-ethyl	P-Ester	0,6					0,30
Chlorpyriphos-methyl	P-Ester						1,00
Diazinon	P-Ester	0,6	0,2		0,2		0,10
Dichlorvos	P-Ester	-	-				3,00
Dimethoat	P-Ester	0,5	0,1				0,10
Fenitrothion	P-Ester						5,00
Fenthion	P-Ester						0,40
Malathion	P-Ester						0,10
Parathion-ethyl	P-Ester						3,00
2-4-D	Phenoxy-Carbonsäure	5,9	1,4	0,4	10,1	5,5	0,30
Clofibrinsäure	Phenoxy-Carbonsäure	4,8	1,7	0,4	0,6	0,6	0,30
Dichlorprop	Phenoxy-Carbonsäure	3,2	0,9	0,4	1,0	0,5	0,30
MCPA	Phenoxy-Carbonsäure	8,9	1,3	0,4	1,8	1,1	0,30
Mecoprop	Phenoxy-Carbonsäure	7,6	2,3	1,5	1,0	0,5	0,30
Chlortoluron	Phenyl-Harnstoff	3,9	1,7	0,7	0,4	0,2	0,20
Diuron	Phenyl-Harnstoff	13,8	5,6	1,4	6,4	0,9	0,20
Fenuron	Phenyl-Harnstoff	2,8	0,2	0,1	0,4		0,10
Isoproturon	Phenyl-Harnstoff	8,4	3,3	1,6	1,2	0,4	0,10
Linuron	Phenyl-Harnstoff	1,1	0,2				0,20
Monolinuron	Phenyl-Harnstoff	0,3	0,2				0,20
Alachlor	Sonstige	1,1					0,20
Metazachlor	Sonstige	4,0	0,4	0,1	0,2	0,2	0,10
Metolachlor	Sonstige	4,7	0,8	0,1	0,3		0,10
Pendimethalin	Sonstige	2,4	1,4				0,30
Atrazin	Triazin	27,4	5,5	1,9	8,8	3,7	0,20
Irgarol	Triazin	2,5	0,3	0,1	3,1	0,2	0,05
Prometryn	Triazin	3,9	0,3		0,6	0,6	0,10
Propazin	Triazin	1,3	0,1		0,3	0,2	0,10
Sebuthylazin	Triazin						0,20
Simazin	Triazin	8,4	1,5	0,6	2,7	2,9	0,20
Terbuthylazin	Triazin	9,7	2,1	0,4	2,2	0,6	0,05
Terbutryn	Triazin	2,4	0,5	0,2	0,4		0,05
Metamitron	Triazinon						1,00
Metribuzin	Triazinon	2,1					1,00

### 3 Qualitätssicherung

#### 3.1 Neue Erkenntnisse bei der Abschätzung der Messunsicherheit für verschiedene Prüfverfahren in einem Routinelabor

***M. Gluschke; Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern***

Von kompetenten Laboratorien, die gemäß der DIN EN ISO/IEC 17025 arbeiten, wird erwartet, dass sie über Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit der von ihnen ermittelten Prüfergebnisse verfügen.

Zum Thema Messunsicherheit existieren eine Reihe von Leitfäden und technischen Regeln, die bezüglich der Behandlung von Unsicherheiten im Prüfwesen nur zum Teil aufeinander abgestimmt sind und z. T. nur spezifische bzw. Einzelaspekte dieses Problems behandeln. Sowohl national wie auch international besteht deswegen ein erheblicher Bedarf für gegenseitige Verständigung und Harmonisierung.

Die Grundlage zur Schätzung der Messunsicherheit ist der "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" GUM [1]. Da der GUM für die praktische Anwendung im Labor zu formal und mathematisch erscheint, hat EURACHEM einen eigenen Leitfaden erarbeitet [2].

Bei der praktischen Umsetzung des Messunsicherheitskonzeptes gelten folgende Grundsätze:

- Zur Abschätzung der Messunsicherheit können die bereits im Labor vorhandenen Daten herangezogen werden (z. B. Analysendaten aus Kontrollkarten)
- Eine mathematisch statistisch strenge Vorgehensweise ist nicht immer notwendig.
- Möglichst alle Messunsicherheitskomponenten sollten im Auge behalten werden.
- Die Komponenten, die den größten Anteil zur Messunsicherheit liefern, sind bei der Messunsicherheits-Abschätzung mindestens zu berücksichtigen.
- Verfahren, die lediglich die Gesamtunsicherheit abzuschätzen erlauben (z. B. Kenndaten von Ringversuchen) sind ebenfalls zulässig.
- Basis können auch Know-how und Erfahrung sein.

Einen möglichen Berechnungsansatz im Labor bietet das Combine-Manual der HELCOM [3]. Grundlage bildet die Auswertung von Kontrollkarten beim Einsatz von (zertifizierten) Referenzmaterialien.

Zur Überprüfung der Richtigkeit (Bias) wird aus den Analysendaten des Referenzmaterials die Wiederfindung ermittelt und ggf. ein Korrekturfaktor eingeführt. Auf die genaue Vorgehensweise, die in [3] ausführlich dargestellt ist, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Die Unsicherheit wird im genannten Berechnungsansatz nach folgender Gleichung abgeschätzt:

$$u(fR) = fR * \sqrt{\left(\frac{u(x_q)}{x_q}\right)^2 + \left(\frac{u(x_r)}{x_r}\right)^2}$$

u(..) Standardunsicherheit

fR Wiederfindung(srate)

xr Referenzwert des eingesetzten (zertifizierten) Referenzmaterials (CRM)

xq Analysenwert der CRM-Messung, in diesem Fall Mittelwert aller Messungen

In Erweiterung des Vortrages und in Auswertung der Diskussionen zum Vortrag kann festgestellt werden, dass die so ermittelte Standardunsicherheit den Anteil der Wiederfindung und damit des Bias an der Gesamtunsicherheit darstellt. Eine analoge Richtigkeitsbetrachtung findet sich auch im „Protocol for uncertainty evaluation from validation data“ des britischen VAM-Projektes 3.2.1 [4].

Zur Abschätzung der Messunsicherheit für die im Labor eingesetzten Prüfverfahren ist als weitere wichtige Unsicherheitskomponente die Präzision berücksichtigt worden.

Die Abschätzung der Präzision erfolgte durch Berechnung der Standardabweichung aller CRM-Messungen in einer Kontrollkarte, da das eingesetzte Referenzmaterial sowohl im Hinblick auf die Probenmatrix als auch auf die Konzentration typisch ist für die mit dem jeweiligen Verfahren durchgeführte Routineanalytik. Hinzu kommt, dass die Auswertung einer ausreißerbereinigten Kontrollkarte N=20-30 CRM-Messungen umfasst und damit folgende Verfahrensschritte einschließt:

- Kalibrierung (verschiedene Kalibrierungen mit neuen Ansätzen der Kalibrierlösungen),
- Reagenzien (verschiedene Chargen der eingesetzten Reagenzien),
- Bearbeiter (wenn mehrere Bearbeiter in dieser Zeit zum Einsatz kommen).

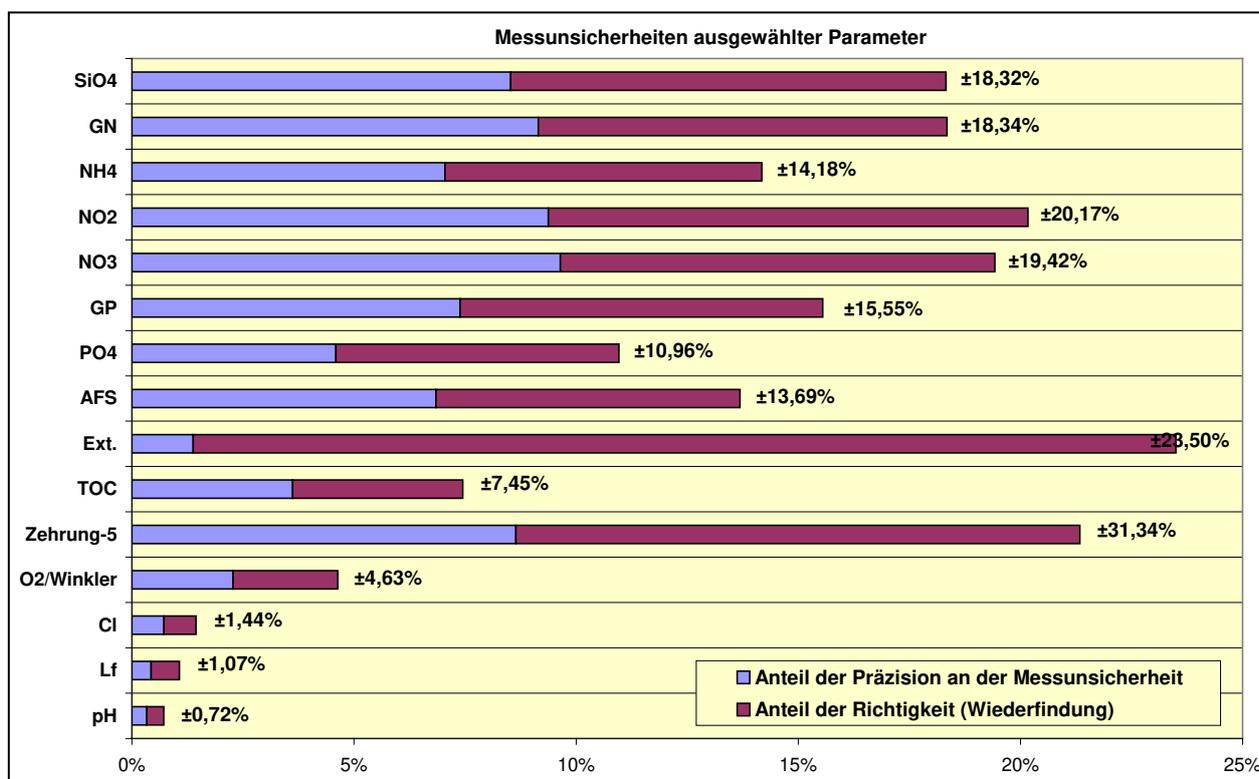
Die Berechnung der Gesamtunsicherheit erfolgte entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach folgenden Gleichungen:

$$u(y) = \sqrt{(u(f_R))^2 + (SD)^2}$$

$$U(y) = k * u(y) = 2 * u(y)$$

- $u(y)$  kombinierte Standardunsicherheit  
 $u(fR)$  Unsicherheit der Wiederfindung  
 $SD$  Standardabweichung der CRM-Messungen  
 $U(y)$  erweiterte kombinierte Standardunsicherheit  
 $k$  Erweiterungsfaktor, in diesem Fall  $k = 2$  (entspricht  $P = 95\%$ , siehe dazu [1 - 4])

Die so berechneten Messunsicherheiten sind als relative Größen in Abbildung 27 dargestellt.

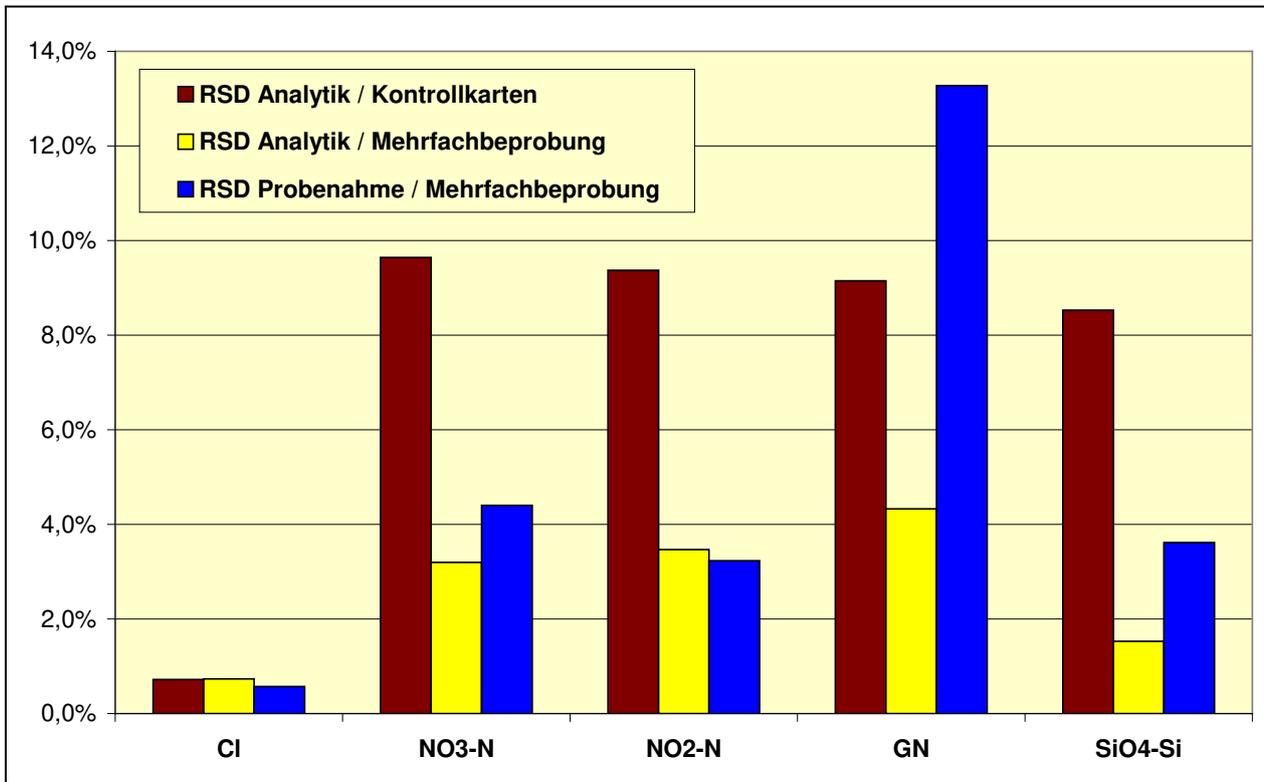


**Abbildung 27:** Messunsicherheiten ausgewählter Parameter im Labor für Küstengewässeruntersuchungen in Stralsund, dargestellt mit den Anteilen der Präzision und der Richtigkeit

Bei den oben dargestellten Messunsicherheiten wird die Probenahme als wichtige Unsicherheitskomponente nicht berücksichtigt. Zu deren Abschätzung wurde an der Ostsee-Station O11 eine Mehrfachbeprobung durchgeführt und mittels robuster ANOVA ausgewertet.

In Abbildung 28 wird deutlich, dass die Probenahme eine wesentliche Einflussgröße ist, wenn man das Gesamtverfahren betrachtet. Es muss aber eingeschätzt werden, dass die einmalige Mehrfachbeprobung der Messstelle O11 nicht ausreicht für eine signifikante Aussage und die

Einbeziehung der Probenahme als Unsicherheitskomponente in die Gleichung 2. Aus diesen Gründen ist die Wiederholung des Experimentes geplant.



**Abbildung 28:** Relative Standardabweichungen in Auswertung von Kontrollkarten im Vergleich zur Mehrfachbeprobung, dargestellt mit den Anteilen der Probenahme und des Analyseverfahrens

### ***Fazit der Untersuchungen:***

Die Größe der Messunsicherheit hängt stark vom Verfahren seiner Ermittlung und von der Anzahl der durchgeführten Analysen ab. Die Ermittlung der Messunsicherheit in Auswertung von Kontrollkarten unter Einsatz von (zertifizierten) Referenzmaterialien ist für ein Monitoring-Labor eine effektive Methode mit plausiblen Ergebnissen. Das Verfahren ermöglicht Aussagen über den systematischen Fehler (Bias) und integriert alle für das Küstenlabor in Stralsund relevanten Unsicherheitskomponenten. Ausnahme bildet die Probenahme.

### ***Literatur***

- [1] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, "GUM", BIPM, ISBN 9267101889, 1993/1995 (dt. Titel: "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen", DIN Vornorm ENV 13005, 2. Ausgabe, 1999-06)

- [2] **EURACHEM/CITAC Guide (2000)**: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem/CITAC, 1995/2000 ([www.eurachem.bam.de](http://www.eurachem.bam.de)) (dt. Titel: EURACHEM/CITAC Leitfaden: „Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen“, 2. deutsche Auflage, 2000)
- [3] **HELCOM-Manual, (2002)**: „TECHNICAL NOTE ON MEASUREMENT UNCERTAINTY“, Annex B-4, <http://www.helcom.fi/Monas/CombineManual2/>
- [4] **Barwick, V. J.; Ellison, S. L. R. (1999)**: Protocol for uncertainty evaluation from validation data. LGC Report Reference LGC/VAM/1999/088 (<http://www.vam.org.uk/>)

### 3.2 Ergebnisse eines Ringversuchs zur Vergleichbarkeit von Chlorophyll *a*-Bestimmungen

*P. Schilling, Umweltbundesamt*

Im Rahmen der Qualitätssicherung des BLMP wurde 2002 ein Ringversuch zur Vergleichbarkeit verschiedener Methoden zur Chlorophyll *a*-Bestimmung mit Probenmaterial aus der Ostsee durchgeführt, an dem 11 Labore teilnahmen. Im Einzelnen sollten folgende spektralphotometrische Chlorophyll *a*-Bestimmungsmethoden verglichen werden:

1. DIN 38 412 Teil 16 (Heiß-Ethanol-Extraktion, 1985),
2. HELCOM-Combine-Manual, C-4 (Kalt-Ethanol-Extraktion, HELCOM 1988) und
3. die von den Laboren tatsächlich eingesetzte laborinterne Routinemethode.

Die statistischen Auswertungen erfolgten mittels der Software PROLAB 2002 entsprechend der DIN 38402 Teil 42 sowie der Q-Methode in Kombination mit dem Huber-Schätzer. Darüber hinaus wurde ein von Cofino et al. (2000) vorgeschlagenes Auswerteverfahren eingesetzt.

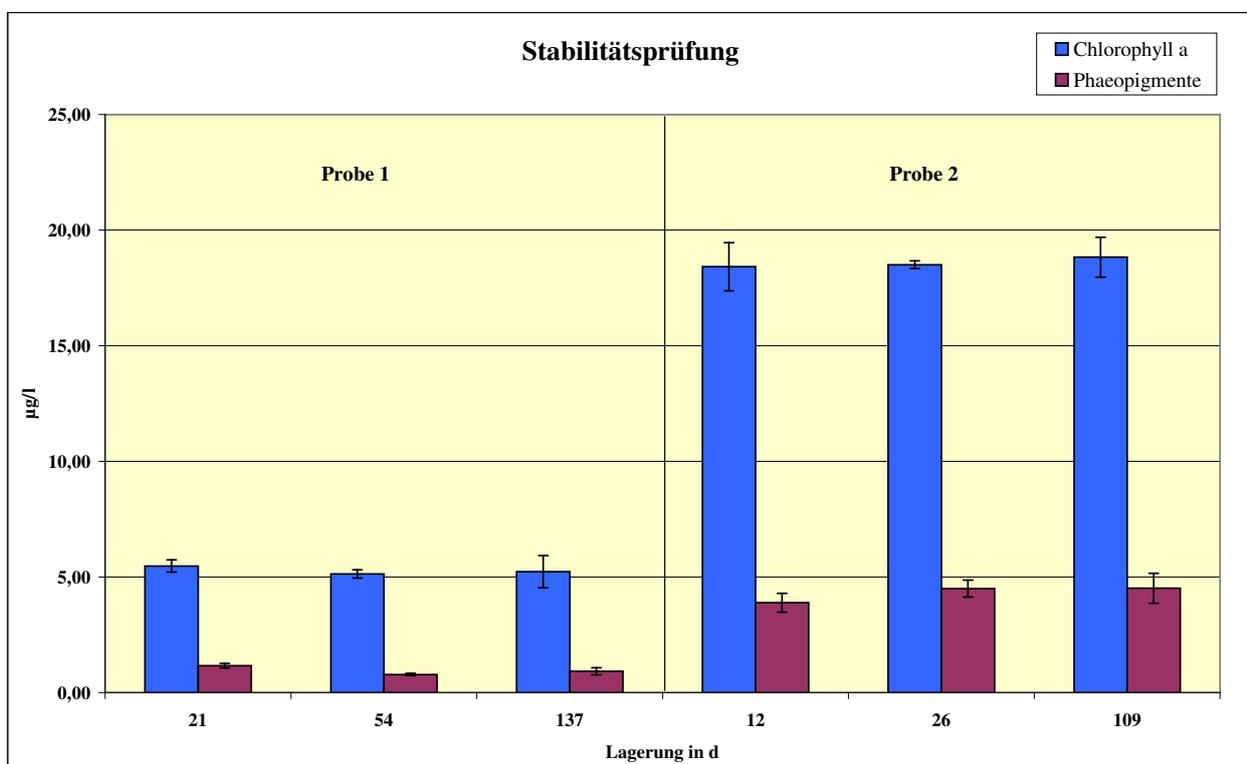
Vor Ausgabe des Ringversuches wurden Homogenitäts- und Stabilitätsprüfungen durchgeführt. Dazu wurden zufällig ausgewählte Filter der Chlorophyll *a*- und Phaeopigmentbestimmung nach DIN 38 412 Teil 16 (Heiß-Ethanol-Extraktion) unterzogen. Die Ergebnisse der Homogenitätsprüfung sind in Tabelle 22 zusammengestellt, die Ergebnisse der Stabilitätsprüfung in Abbildung 29. Danach konnte davon ausgegangen werden, dass die Proben hinsichtlich Chlorophyll *a* eine zufriedenstellende Homogenität aufwiesen und ausreichend stabil waren.

Bei Probe 1 handelte es sich um eine von großzelligen Dinophyceen und Diatomeen dominierte Phytoplanktonprobe, die durch hohe Chlorophyll *a*- und *c*- sowie Peridinkonzentrationen gekennzeichnet war. Die höher konzentrierte Probe 2 wurde von coccalen Cyanobacteria und Chlorophyceen dominiert und enthielt neben Chlorophyll *a* auch Zeaxanthin, Lutein und  $\beta$ -Carotin. Die vergleichsweise mittels HPLC ermittelten absoluten Chlorophyll *a*-Konzentrationen

lagen um etwa die Hälfte niedriger als die mittels Spektralphotometer ermittelten Konzentrationen.

**Tabelle 22:** Ergebnisse der Homogenitätsprüfung nach DIN 38 412 Teil 16

Homogenitätsprüfung nach DIN 38 412 Teil 16	Probe 1		Probe 2	
	Chlorophyll <i>a</i>	Phaeopigment	Chlorophyll <i>a</i>	Phaeopigment
Anzahl der Messwerte (n)	25	25	25	25
Anzahl Messwiederholungen	3	3	3	3
Gesamtmittelwert (µg/l)	<b>5,02</b>	<b>1,04</b>	<b>19,35</b>	<b>4,17</b>
Maximalwert (µg/l)	5,92	2,62	21,38	5,32
Minimalwert (µg/l)	4,24	0,34	17,10	2,20
relative Standardabweichung des Filtereffektes	7,67 %	39,40 %	5,92 %	14,30 %
Konfidenzintervall für die STD des Filtereffektes (95 %- Niveau)	5,24 % - 10,94 %	25,06 % - 57,89%	4,11 % - 8,37 %	6,90 % - 22,46 %



**Abbildung 29:** Ergebnisse der Stabilitätsprüfung. Chlorophyll *a*- und Phaeopigmentgehalte der Probe 1 nach 21, 54 und 137-tägiger und der Probe 2 nach 12, 26, und 109-tägiger Lagerung bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (n = 4), nach DIN 38 412 Teil 16

Die Bewertung der Ringversuchsergebnisse erfolgte, wie bei chemischen Ringversuchen, auf der Basis normierter Abweichungen der jeweiligen Analysenergebnisse vom konventionell richtigen Wert mittels sogenannter Z-Scores:

$$\text{Z-Score} = (\text{Analysenwert} - \text{Sollwert}) / \text{Soll-Standardabweichung.}$$

Sind die Analysenergebnisse normalverteilt, liegt die Wahrscheinlichkeit, dass der Absolutbetrag des Z-Scores den Wert 2 nicht überschreitet, bei ca. 95 %. Deshalb wird in den meisten Fällen als Qualitätsgrenze ein Z-Score von 2 festgelegt. Wird dieser Wert überschritten, kann mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % angenommen werden, dass das Labor bei der betreffenden Analyse fehlerhaft gearbeitet hat.

Da bei großen Variationskoeffizienten (> 25 %) eine Bevorzugung von zu kleinen Labormittelwerten auftritt, wurde ein korrigierter Z-Score, der sogenannte  $Z_U$ -Score verwendet. Diesem liegt ein asymmetrisches Toleranzintervall zugrunde, das dieser Tatsache Rechnung trägt. Gleichzeitig ist damit gewährleistet, dass die untere Toleranzgrenze niemals < Null ist.

Zur Ermittlung der  $Z_U$ -Scores werden die Z-Scores wie folgt modifiziert:

$$z_U = \begin{cases} \frac{g}{k_1} \cdot z & \text{falls } z < 0 \\ \frac{g}{k_2} \cdot z & \text{falls } z \geq 0 \end{cases}$$

wobei  $k_1$  und  $k_2$  durch die folgenden Gleichungen eindeutig bestimmt sind:

$$\left(k_2 + \frac{1}{\nu}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}k_2^2\right\} = \left(k_1 + \frac{1}{\nu}\right) \exp\left\{-\frac{1}{2}k_1^2\right\}$$

$$\left(1 - \Phi\left(-\frac{1}{\nu}\right)\right)^{-1} (\Phi(k_2) - \Phi(-k_1)) = 1 - \alpha$$

Nähere Einzelheiten hierzu in Uhlig 1998.

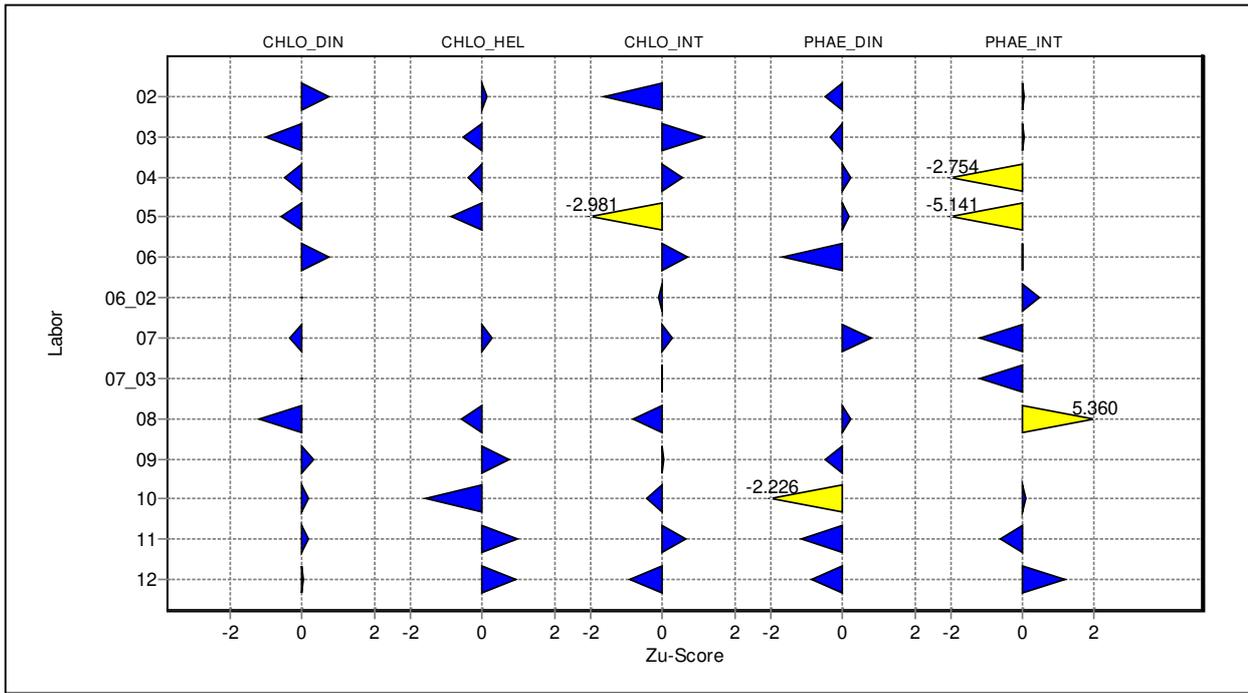


Abbildung 30:  $Z_u$ -Scores Probe 1 (DIN 38402 Teil 42)

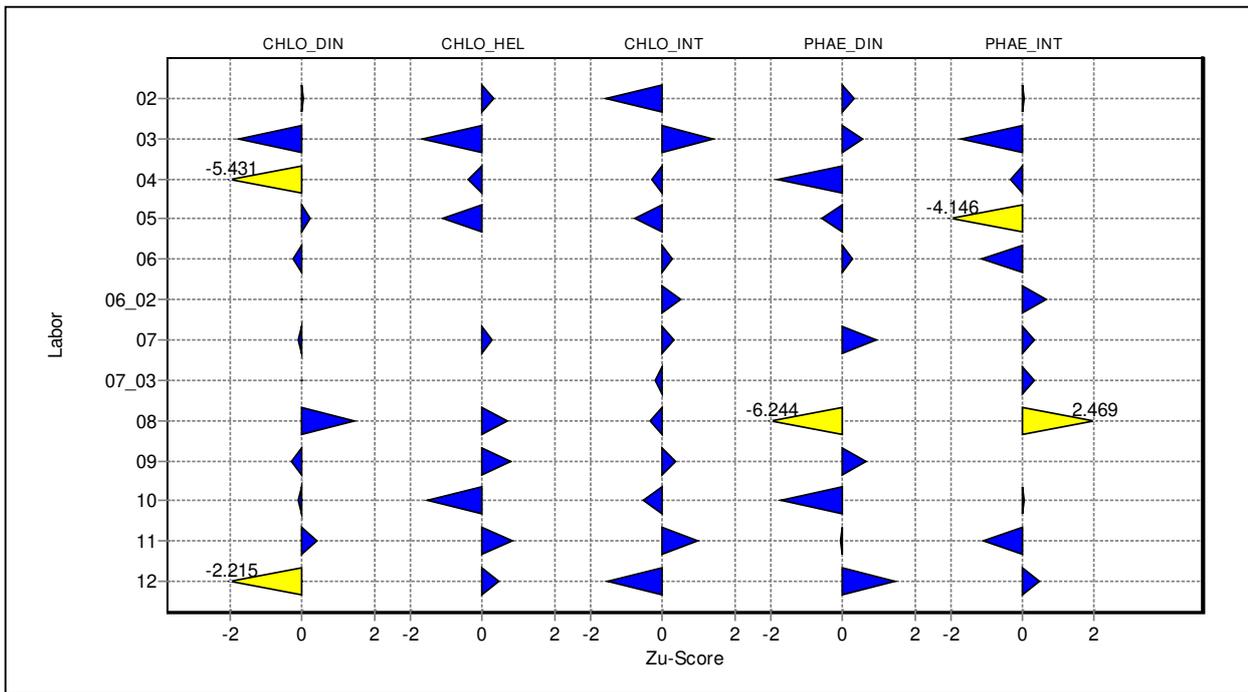


Abbildung 31:  $Z_u$ -Scores Probe 2 (DIN 38402 Teil 42)

Beispielhaft sind die Ergebnisse der Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt. Überschreitungen des  $Z_u$ -Scores von 2 sind in gelber Farbe hervorgehoben. Die Bewertung der Labore wurde nur auf Basis der  $Z_u$ -Scores der Chlorophyll *a*-Ergebnisse vorgenommen, weil die Ergebnisse der Phaeophytinbestimmung auf Grund sehr hoher

relativer Standardabweichungen nicht als reproduzierbar angesehen werden konnten. Dies hatte sich in den Voruntersuchungen bereits abgezeichnet.

Der robuste Mittelwert für Chlorophyll *a* der Probe 1 liegt bei den laborinternen Routinemethoden mit 5,35 µg/l etwas über den Werten der DIN-Methode (4,82 µg/l) und der HELCOM-Methode (4,86 µg/l). Im Falle der Probe 2 liegen die Mittelwerte für Chlorophyll *a* bei 18,89 µg/l bei den laborinternen Routinemethoden bzw. bei 18,12 µg/l bei der DIN-Methode und bei 17,83 µg/l bei der HELCOM-Methode.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bestimmung des Chlorophyll *a*-Gehaltes mit allen drei untersuchten Analysenverfahren durchführbar ist und bei Anwendung der DIN-Methode eine relative Vergleichsstandardabweichung von ca. 24 % aufweist. Eine Streuung von ca. 30 % ergibt sich bei Anwendung der HELCOM-Methode. Die kleinsten relativen Vergleichsstandardabweichungen konnten bei Anwendung der laborinternen Routinemethoden festgestellt werden (17 – 20 %).  $Z_u$ -Score-Überschreitungen der Toleranzgrenzen  $\pm 2$  traten bei allen drei Analysenmethoden auf. Damit weist die HELCOM-Methode gegenüber den beiden anderen Methoden unabhängig vom verwendeten statistischen Auswerteverfahren eine etwas höhere Streuung auf. Das ist möglicherweise auf mangelnde Erfahrungen mit dieser Methode zurückzuführen, denn nur zwei Labore hatten angegeben, dass sie die HELCOM-Methode in abgewandelter Form als laborinterne Routinemethode einsetzen. Auffällig ist weiterhin, dass die Anwendung der laborinternen Methoden bessere Resultate als die DIN-Methode liefert, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Labore mit ihrer eigenen Methode eine längere Erfahrung haben und daher routinierter umgehen.

Die sehr hohe Variabilität der Untersuchungsergebnisse bei den Phaeopigmentbestimmungen lässt den Schluss zu, dass keine der drei betrachteten Messmethoden eine reproduzierbare Bestimmung dieses Parameters ermöglicht. Sowohl unter Wiederhol- als auch unter Vergleichsbedingungen liegen die Standardabweichungen teilweise weit oberhalb von 50 %. Daher empfiehlt es sich, die Vorgehensweise bei der Phaeopigmentbestimmung grundsätzlich zu überdenken und insbesondere nach den Einflussfaktoren zu suchen, die das Verfahren destabilisieren. Eine Überprüfung und Überarbeitung der bestehenden DIN 38412 Teil 16 und der ISO 10260 ist anzustreben.

Für die statistische Auswertung der Ringversuchsdaten hat sich die Q-Methode gekoppelt mit dem Huber-Schätzer als die Methode der Wahl erwiesen, weil nur mit dieser Methode gewährleistet ist, dass die Bewertung der Labore nicht von der in manchen Fällen scheinbar willkürlichen Identifizierung von Ausreißern bestimmt ist (wie bei DIN 38402 Teil 42), bzw.

nicht vom Verhältnis zwischen systematischen Abweichungen zwischen den Laboren einerseits und zufälligen Abweichungen innerhalb der Labore andererseits (wie bei der Cofino-Methode) bestimmt ist.

Die Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit der regelmäßigen Durchführung von Ringversuchen. Eine Wiederholung in 2- bis 3jährigem Rhythmus sollte angestrebt werden.

Der gesamte Bericht kann unter folgender Internet-Adresse eingesehen werden:

[http://www.umweltdaten.de/wasser/bericht\\_1\\_rv\\_chla\\_04\\_12\\_02.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/bericht_1_rv_chla_04_12_02.pdf)

### *Literatur*

**Cofino, W. P.; van Stokkum, I. H. M.; Wells, D. E.; Ariese, F.; Wegener, J.-H. M.; Peerboom, R. A. L. (2000):**

A new model for the inference of population characteristics from experimental data using uncertainties. Application to interlaboratory studies. Chemometrics and intelligent laboratory systems 53, 37-55.

**DIN 38402 Teil 42 (1984)**

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Ringversuche, Auswertung (A42). 45. Lieferung 1999.

**DIN 38412 Teil 16 (1985)**

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) – Bestimmung des Chlorophyll-a-Gehaltes von Oberflächenwasser (L42). 16. Lieferung 1986.

**Huber, P. J. (1981):**

Robust Statistics. John Wiley

**Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM**

ANNEX C-4 PHYTOPLANKTON CHLOROPHYLL-*a*

[http://www.helcom.fi/combine\\_manual/anxc4.html](http://www.helcom.fi/combine_manual/anxc4.html)

**Powilleit, M.; Hübner, Th. (2002):**

Dokumentation des Ringversuchsmaterials für den Ringversuch „Vergleichbarkeit von Chlorophyll a-Bestimmungen“ im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms (BLMP) Nord- und Ostsee, F&E-Vorhaben im Auftrag des Umweltbundesamtes, unveröffentlicht.

**Uhlig, St. (1998):**

ProLab 98, Benutzerhandbuch, Berlin.

**Uhlig, St. (2002):**

Auswertung des Ringversuchs „Vergleichbarkeit von Chlorophyll a-Bestimmungen“ im Rahmen des Bund/Länder-Messprogramms (BLMP) Nord- und Ostsee, unveröffentlicht.

**Uhlig, S. und Lischer, P. (1998):**

Statistically based performance characteristics in laboratory performance studies. *The Analyst* 2, 167-172.

**3.3 Ergebnisse einer „Intercomparison Exercise“ zum Spurenmetall-Monitoring in oxischem und anoxischem Ostseewasser**

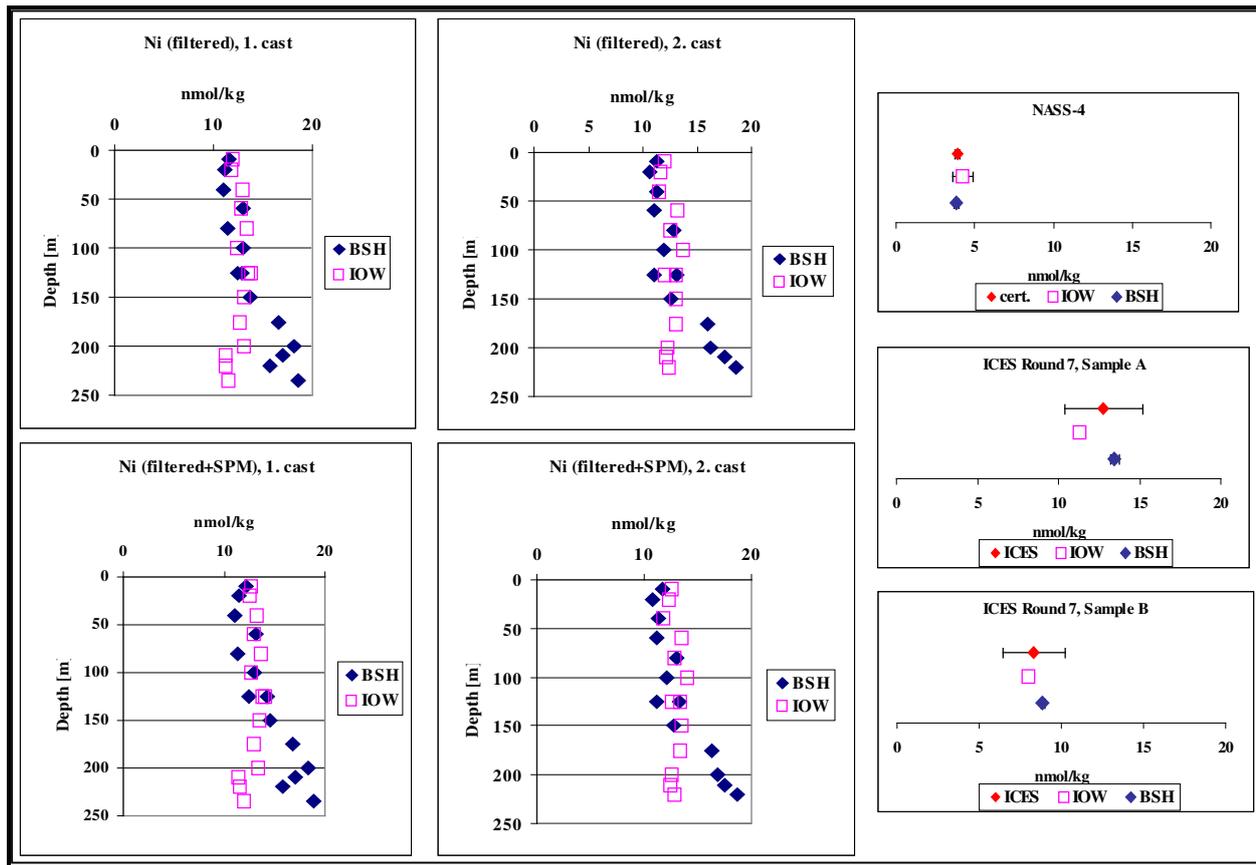
*C. Pohl; Institut für Ostseeforschung Warnemünde*

***Zusammenfassung***

Im Rahmen einer externen Intercalibrierung wurden die Konzentrationen von Spurenmetallen in Meerwasserproben (Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb) in der gelösten (< 0,4 µm) und partikulären Fraktion sowie Hg (gesamt) und Hg (reaktiv) bestimmt. Die Probenahme wurde im Gotland-Becken, einer Region in der zentralen Ostsee, durchgeführt, die sich durch Spurenmetall Gradienten im Bereich der Haloclinen und der Redoxclinen auszeichnet. Die Intercalibrierung wurde von den Spurenmetallarbeitsgruppen des BSH (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie) sowie vom IOW (Institut für Ostseeforschung, Warnemünde) durchgeführt. Die Probenahme von zwei Vertikalprofilen unter „Reinst“-Bedingungen an Bord der „FS GAUSS“ wurde von beiden Laboren gemeinsam durchgeführt, während die Analyse in den jeweiligen Heimatlaboren mit z. T. unterschiedlichen Methoden stattfand. Zur Interpretation der Ergebnisse sowie zur Charakterisierung der Wassersäule wurden parallel die hydrographischen und hydrochemischen Parameter (Salzgehalt, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Nitrat, Phosphat) bestimmt. Die Übereinstimmung der Messergebnisse beider Labore wurde mittels CRM (Certified Reference Material) abgesichert. Weiterhin wurde ein Vergleich zu den Ergebnissen einer internationalen Intercalibrierung durchgeführt.

Die Daten beider Labore zeigten, dass für alle Metalle die charakteristische Vertikalverteilung sowie der Konzentrationsbereich vergleichbar zu Literaturdaten aus dieser Region ist.

Die gemessenen Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Laboren im Betrag von Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb und Hg waren besser als der angegebene Vertrauensbereich für eine internationale Intercalibrierungs-Studie (ICES 2000). Geringe Konzentrationsunterschiede für Nickel im anoxischen Wasserkörper sind vermutlich auf die „schwefelhaltige Matrix“ und deren Einfluss bei den unterschiedlichen Anreicherungsverfahren zurückzuführen.



**Abbildung 32:** Nickel: Einzelergebnisse der Konzentrationen in der gelösten Phase sowie die Gesamt-Konzentrationen von IOW und BSH für zwei Vertikalprofile im Vergleich zu CRM (NASS4) und zu Ergebnissen in Bezug zur ICES Interkalibrierung.

Für Pb und Hg lagen die Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze unserer Methoden. Mögliche Kontaminationen auf einem niedrigen Niveau werden hier als Ursache für die Abweichungen vermutet. Geringe Unterschiede bei den gelösten Mangankonzentrationen im anoxischen Bereich werden der unterschiedlichen Probenahme und Filtration zugeordnet. Daraus schließen wir, dass die Probenahme, Probenfiltration und Probenaufarbeitung immer noch die empfindlichsten Schritte bei der Analyse von Schwermetallen vor allem in anoxischen Wasserkörpern sind. Dennoch sind die von uns angewendeten Methoden sehr zufriedenstellend zur Bestimmung der absoluten Konzentrationen von Cd, Cu, Pb, Mn, Fe und ausreichend, um biogeochemische Kreisläufe von Spurenmetallen in oxischen und anoxischen Wasserkörpern zu studieren.

### Literatur

**ICES (2000):** Seventh Intercomparison Exercise on trace metals in seawater. Cooperative research report, No. 237. International council for the exploration of the sea, Palagade 2-4, 1261 Copenhagen, Denmark, 95pp.

**Pohl, C.; Schmidt, D.; Nagel, K.; Freimann, P.; Hennings, U; Jacobsen, A.; Michel, U.; Neubauer-Ziebarth, A.; Schulz, A. (2001):** An intercomparison exercise for trace metal monitoring in oxic and anoxic Baltic waters. Accreditation and Quality Assurance; 6; 459-465.

### **3.4 Qualitätssicherung der Meeresmonitoring-Daten in der Meeresumweltdatenbank (MUDAB, Stand: November 2002)**

*M. Boethling; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie*

Die Meeresumweltdatenbank (MUDAB), die gemeinsam vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) und dem Umweltbundesamt (UBA) betrieben wird, beinhaltet gegenwärtig (Nov. 2002) ein breites Spektrum an Daten aus den Untersuchungen der Meeresmonitoring-Programme:

- physikalische Daten
- chemische Daten
- biologische Daten
- Bioeffekt-Daten

Zu den physikalischen Daten wurden neben den Temperatur- und Salzgehaltmessungen aus den Bottle-Untersuchungen CTD-Daten und Messungen aus den automatischen Messstationen aufgenommen.

Die chemischen Daten beinhalten Messungen aus vier Kompartimenten:

- Nähr- und Schadstoffe im Wasser
- Schadstoffe im Schwebstoff
- Schadstoffe in Sedimenten
- Schadstoffe in Biota

Einen wesentlichen Teil der Daten aus den chemischen Untersuchungen bilden inzwischen die Angaben zur analytischen Qualitätssicherung. Um den hohen Ansprüchen an qualitätsgesicherte Daten, die aktuell national und international gestellt werden, zu genügen, wurde die Datenbank um weitere Module zur Aufnahme der internen und externen Qualitätssicherung erweitert (siehe Beispiel Biota in Abbildung 33). Bei den Angaben zur internen Qualitätssicherung handelt es sich um Angaben zum analytischen Verfahren und zu den Ergebnissen an Referenz-Materialien. Die externe Qualitätssicherung umfasst Angaben und Ergebnisse aus der Teilnahme des analytischen Labors an Ringversuchen/Interkalibrierungen.

Die biologischen Daten in der MUDAB stammen aus folgenden Bereichen:

- Makrozoobenthos
- Phytoplankton / Mikroplankton
- Mesozooplankton
- Makrophytobenthos

Und die Qualitätssicherung dieser Daten in der MUDAB beinhaltet die Komponenten:

- einheitliche taxonomische Artenliste
- einheitliche Spezifikationen
- externe Qualitätssicherung

Die einheitlichen taxonomischen Listen werden unter Federführung der Qualitätssicherungsstelle des BLMP am UBA zusammengestellt und gelten bindend für alle am Bund/Länder-Messprogramm (BLMP) beteiligten Labore. Um den internationalen Datenaustausch und die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, werden die Listen mit den ITIS-Codes versehen. Die einheitlichen Spezifikationen, u. a. Größenklassen, Entwicklungsstadien, werden durch die Arbeitsgruppe Qualitätssicherung/Biologie des BLMP unter Berücksichtigung der internationalen Anforderungen festgelegt. Zu den Maßnahmen der externen Qualitätssicherung zählen taxonomische Workshops auf nationaler und internationaler Ebene und Ringversuche mit natürlichen oder synthetischen Proben.

**Tabelle 23:** Übersicht zum Stand der in der MUDAB vorhandenen Makrozoobenthos-Artenliste

<b>Letzte Änderung:</b>	01.12.2001
<b>Anzahl Taxa:</b>	526 (Stamm bis Unterart)
<b>Stand:</b>	zur Zeit Überarbeitung durch die Qualitätssicherungsstelle des BLMP am UBA
<b>Taxonomische Codes</b>	ITIS-Code
<b>Abgedeckte Gebiete:</b>	Deutsche Bucht und Ästuare, westliche Ostsee
<b>Zweck:</b>	Langzeit-Archivierung/Austausch (BLMP, HELCOM, OSPAR)
<b>Vorhaben:</b>	Übernahme von Brack- und Flusswasser-Arten

**Interne Qualitätssicherung Ändern**

Dialog Bearbeiten Hilfe

**Berichtendes Institut** BFA Bundesforschungsanstalt für Fischerei

**Parameter** Code: B Medium: C Disziplin: Cd Name: Cadmium in organisms Einheit: µg/kg Gewebe: Liver Basis: Wet

**Laboranalyse** Labor: IFOE Labormethode: AASGF  
 Institut für Fischereikologie der BFA Hamburg Graphite Furnace AAS  
 Physikalische Behandlung: BFD Chemische Behandlung: MPD  
 Biota Freeze Drying of samples. Biota: Microwave sample digestion under Pressure in addition of HNO3.  
 Beschreibung: Cd, Cu, Pb determination in fish liver tissue employing graphite furnace AAS after freeze Start: 01.01.1996 Ende:

**Qualitätssicherung** Referenzmaterial: CRM422 RM-Typ: CRM Wert: 17.000 Standardabw.: 2.000 Kontrollkarte: RMC

**Laborergebnisse** Mittelwert: 16.500 Standardabweichung: 2.300 Nachweisgrenze: 0.240 Wiederrückführungsrate: Anzahl der Messungen: 21 Anzahl der Wochen zur Qualitätssicherung: Beginn-datum: 03.01.2001 Ende-datum: 31.05.2001

Kommentar

Schließen Auswahl Leer

**Externe Qualitätssicherung Ändern**

Dialog Bearbeiten Hilfe

**Veranstalter** DAFSUK DAFS Aberdeen

**Parameter** Code: B Medium: C Disziplin: Cd Name: Cadmium in organisms Einheit: µg/kg

**Laboranalyse** Labor: IFOE Labormethode: AASGF  
 Institut für Fischereikologie der BFA Hamburg Graphite Furnace AAS  
 Physikalische Behandlung: BFD Chemische Behandlung: MPD  
 Biota Freeze Drying of samples. Biota: Microwave sample digestion under Pressure in addition of HNO3.  
 Beschreibung: Cd, Cu, Pb determination in fish liver tissue employing graphite furnace AAS after freeze Start: 01.01.1996 Ende:

**Ringversuch** QTM048BT, Ex. 456, QUASIMEME Vergleichsrunde: 22

**Qualitätssicherung** Referenzmaterial: QTM048BT RM-Typ: CRM Wert: Standardabw.:

**Laborergebnisse** Mittelwert: 183.300 Standardabweichung: Anzahl der Messungen: 1 D-score: Z-score: 0.020 Robust Mean: 184.48c Beginn-datum: 01.07.2000 Ende-datum: 31.10.2000

Kommentar

Schließen Auswahl Leer

Abbildung 33: Interne und externe Qualitätssicherungsdaten in der MUDAB, Beispiel Biota

In den taxonomischen Tabellen der MUDAB sind folgende Angaben vorgesehen: wissenschaftlicher Name, taxonomische Stufe, deutscher Name, englischer Name, bekannte Gruppenbezeichnung, wissenschaftliche Bezeichnung der Gruppe, Synonyme, ITIS-Code und natürlich Systematik mit den zutreffenden taxonomischen Stufen (Reich, Unterreich, Stamm/Abteilung,

Unterstamm/Unterabteilung, Überklasse, Klasse, Unterklasse, Infraklasse, Überordnung, Ordnung, Unterordnung, Infraordnung, Überfamilie, Familie, Unterfamilie, Gattung, Untergattung, Art, Unterart, Varietät, Form, Autor und Jahr).

Gegenwärtig werden noch die einheitlichen BLMP-Artenlisten für die Bereiche Phytoplankton, Zooplankton und Makrophytobenthos durch die Arbeitsgruppe Qualitätssicherung (Biologie) des BLMP unter Leitung der Qualitätssicherungsstelle am UBA zusammengestellt. Die Entwicklung der entsprechenden Module für die MUDAB läuft ebenfalls parallel.

Unsere Ziele bei der MUDAB-Entwicklung und Betrieb, um die zeitgemäße Datenhaltung und den reibungslosen Datenaustausch gewährleisten zu können, sind:

- einheitliche Artenlisten zur Langzeit-Archivierung und Bewertung
- Anbindung an eine taxonomische Datenbank breiter Akzeptanz (ICES/ITIS) / zu Biodiversitäts-Einrichtungen (GBIF)
- einheitliche Definitionen für Arten-Eigenschaften: Größenklassen, Entwicklungsstadien, Zählseinheiten
- ökologische Aspekte der Arten: Verbreitung, Rote Listen, regional definierte eingeschleppte Arten, Salzgehalts-Präferenzen, Ernährungstypen

Scientific name		Taxonomic rank	
<b>Dinophysis acuminata Claparede and Lachmann, 1859</b>		<b>species</b>	
Common name (german)	Common name (english)	Type group	Scientific name of type group
<b>Kieselalgen</b>	<b>Dinoflagellate</b>	<b>Algae dinoflagellates</b>	<b>Dinophyceae</b>
Synonyms	RUBIN-Code	NODC-Code	ITIS-Code
			<b>9938</b>
Kingdom	Subkingdom	Phylum/Division	Subphylum/-division
<b>Plantae</b>		<b>Pyrrophycomphyta</b>	
Superclass	Class	Subclass	Infraclass
	<b>Dinophyceae</b>		
Superorder	Order	Suborder	Infraorder
	<b>Dinophysiales</b>		
Superfamily	Family	Subfamily	
	<b>Dinophysiaceae</b>		
Genus	Subgenus_epithet		
<b>Dinophysis</b>			
Species_epithet	Subspecies_epithet		
<b>acuminata</b>			
Variety_epithet	Form_epithet	Author	Year of publication
		<b>Claparede and Lachmann</b>	<b>1859</b>

Abbildung 34: Beispiel zu taxonomischen Informationen zu Phytoplankton-Arten (Dinophysis)

Scientific name: **Cerastoderma edule (Linnaeus, 1758)** Taxonomic rank: **species**

Common name (german): **Herzmuschel** Common name (english): **Common european cockle** Type group: **Mussels** Scientific name of type group: **Bivalvia**

Synonyms: **Cardium edule** RUBIN-Code:  NODC-Code:  ITIS-Code: **80901**

Kingdom: **Animalia** Subkingdcm:  Phylum/Division: **Mollusca** Subphylum/-division:

Superclass:  Class: **Bivalvia** Subclass: **Heterodonta** Infraclass:

Superorder:  Order: **Veneroida** Suborder:  Infraorder:

Superfamily: **Cardioidea** Family: **Cardiidae** Subfamily:

Genus: **Cerastoderma** Subgenus\_epithet:

Species\_epithet: **edule** Subspecies\_epithet:

Variety\_epithet:  Form\_epithet:  Author: **Linnaeus** Year of publication: **1758**

Abbildung 35: Beispiel zu taxonomischen Informationen zu benthischen Arten (Herzmuschel)

Probe: **1** Analysebeginn: **01.10.1997** -ende: **20.12.1997**

Spezies: **80901 Cerastoderma edule (Linnaeus, 1758)** Spezifizierung:

Institut: **LANU** Labormethode: **MPH**

Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein

Morphological, anatomical determination

Laboranalyse: **Macrozoobenthos species determination and counting.** Beginn: **01.01.1996** Ende:

Physikalische Behandlung: **S03** Chemische Behandlung: **F4N**

**Sieving, 0,3 mm mesh size.** **Formalin fixation 4%, unstained.**

Parameter: **ABUNDN** Abundance

Meßwert-Flag	Meßwert	Einheit
<input type="text"/>	<b>13</b>	<b>Number/m²</b>

Meßwertqualität: **A Acceptable** Anzahl signifikante Stellen: **2** Meß-Wiederholung: **1**

Zugriffsrecht: **R** **Restricted**

Kommentar:

**Schließen**

Abbildung 36: Beispiel zu zusätzlichen Informationen zu den in der MUDAB gespeicherten biologischen Messwerten, Anzahl von Herzmuscheln

The screenshot shows a software window titled "Benthos Meßwert Ändern" with a menu bar (Datei, Bearbeiten, Hilfe). The main area is divided into several sections:

- Probe 1**: Sample ID.
- Spezies**: 65263 Eteone longa (Fabricius, 1780).
- Institut**: LANU (Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein).
- Laboranalyse**: Macrozoobenthos species determination and counting.
- Physikalische Behandlung**: S03 (Sieving, 0,3 mm mesh size).
- Chemische Behandlung**: F4N (Formalin fixation 4%, unstained).
- Analysebeginn**: 01.10.1997, **-ende**: 20.12.1997.
- Spezifizierung**: cf.
- Labormethode**: MPH (Morphological, anatomical determination).
- Parameter**: ABUNDN (Abundance).
- Meßwertqualität**: A Acceptable.
- Zugriffsrecht**: R Restricted.
- Meßwert-Flag**: (empty), **Meßwert**: 94, **Einheit**: Number/m<sup>2</sup>.
- Anzahl signifikante Stellen**: 2, **Meß-Wiederholung**: 1.
- Kommentar**: (empty text box).
- Schließen**: Close button.

**Abbildung 37:** Beispiel zu zusätzlichen Informationen zu den in der MUDAB gespeicherten biologischen Messwerten, aschefreies Trockengewicht von Herzmuscheln

### 3.5 Langzeittrends des Phytoplanktons in der Ostsee

*N. Wasmund; Institut für Ostseeforschung Warnemünde und St. Uhlig; quo data Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH*

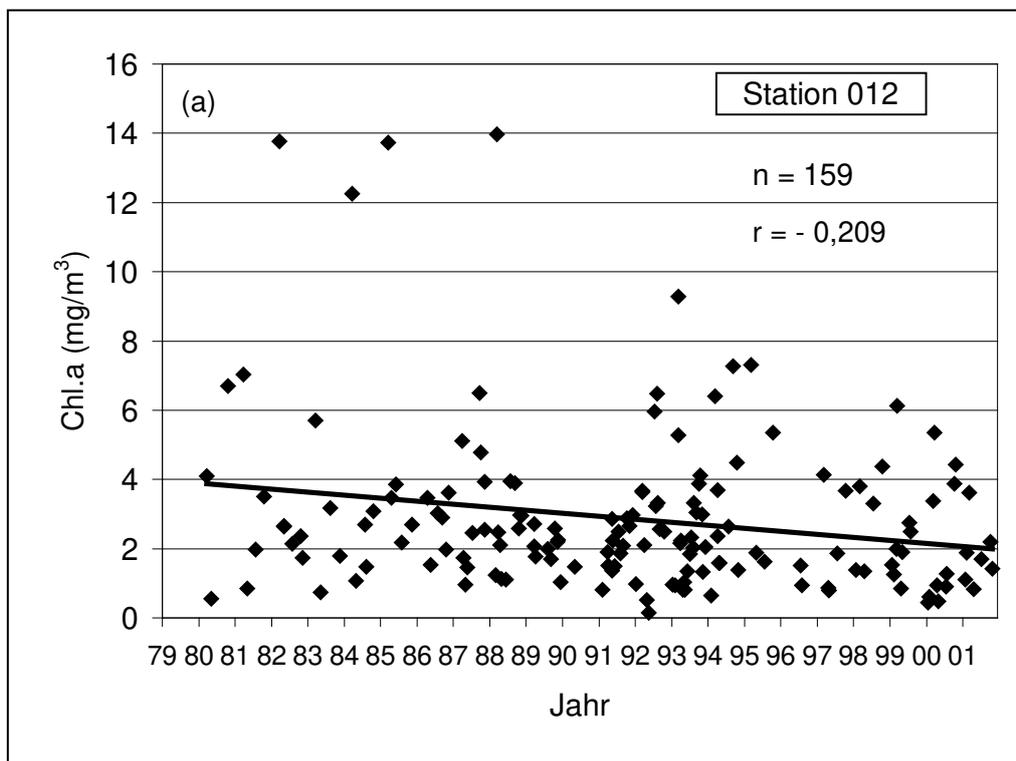
#### 3.5.1 Einführung

Seitdem in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts die heute gängigen Methoden zur Analyse der Nährstoffe, Pflanzenpigmente, Primärproduktion und Phytoplanktonbiomasse als Routinemethoden entwickelt wurden, konnte man die Eutrophierung als ein Hauptproblem der Ostsee nachweisen. Unter anderem zur Untersuchung der Nährstoff- und Biomassetrends sowie zur Bekämpfung der Eutrophierung wurde im Jahre 1974 die Helsinki Commission (HELCOM) durch alle Ostsee-Anrainer gegründet. Sie lässt seit 1979 ein Monitoring durch die beteiligten Länder durchführen und die Ergebnisse in 5-jährigen Zustandsanalysen auswerten.

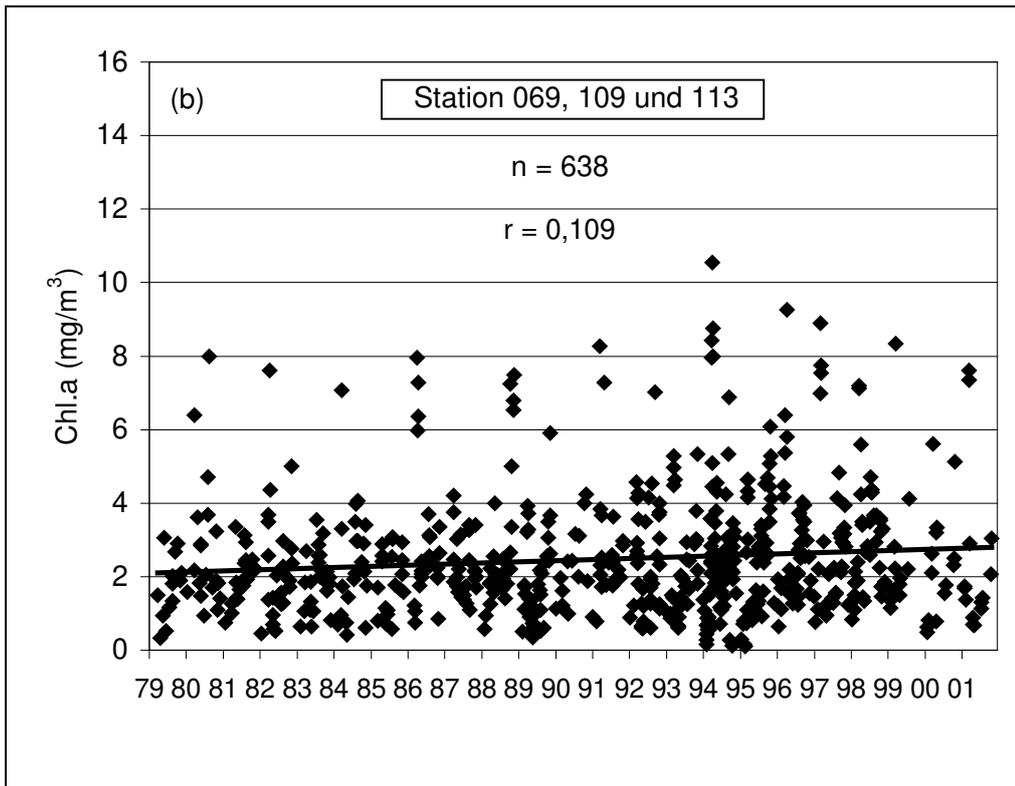
#### 3.5.2 Ergebnisse

Bislang versuchte man, den Trend der Chlorophyll-Konzentrationen in der Regel durch eine einfache lineare Regression zu erfassen. Ein nicht-parametrischer WHIRSCH-Test (HELCOM 1996) ergab im wesentlichen dieselben Aussagen. Bis zur 3. Periodischen Zustandseinschätzung (Daten von 1979-1993, HELCOM 1996) war an einigen Stationen der eigentlichen Ostsee ein

signifikanter Anstieg der Chlorophyll *a*-Konzentrationen festzustellen. Das galt aber nicht mehr für die Kieler und die Mecklenburger Bucht, wo die Chlorophyll *a*-Werte des Sommers nur bis etwa 1989 angestiegen waren. Mit der nun durchgeführten Verlängerung der Datenreihe bis zum Jahre 2001 wurde der Anstieg der Regressionsgeraden (alle Jahreszeiten) in der Mecklenburger Bucht (Station 012 = BMP M2) sogar negativ ( $p = 0.05$ , Abbildung 38), während in der eigentlichen Ostsee nur noch die zentrale Arkonasee (3 Stationen: 109 = BMP K4, 113 = BMP K5, 069 = BMP K7) einen signifikanten Anstieg ( $p = 0.01$ , Abbildung 39) zeigte. Diese simple, auf der Annahme eines monotonen Trends basierende Methode ist insbesondere wegen der starken Variabilität der Daten problematisch. Andererseits kann der Anstieg der Chlorophyll *a*-Konzentrationen insbesondere bis etwa zum Jahre 1994 nicht geleugnet werden, zumal der abgestimmte Probenahmeplan (nach einem immer wiederkehrenden Zeitmuster) eine repräsentative Abdeckung der Jahresgänge im Allgemeinen gewährleistet.

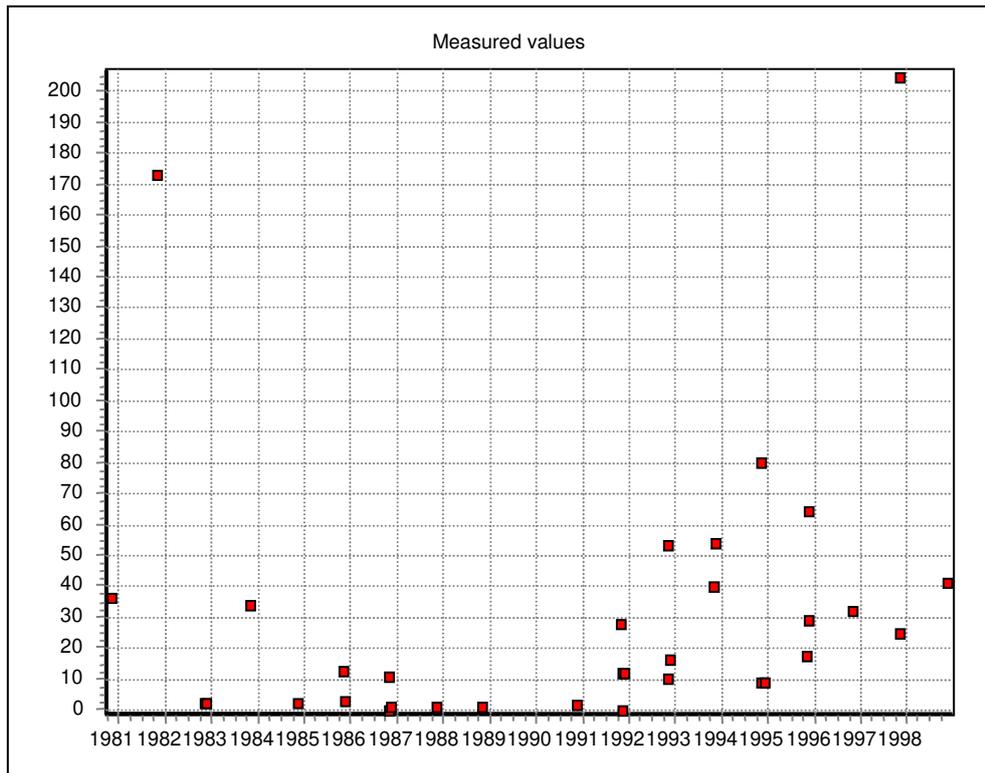


**Abbildung 38:** Trend 1979-2001 der Chlorophyll *a*-Konzentration (Mittelwerte aus 0 – 10 m Wassertiefe) in der Mecklenburger Bucht (aus Wasmund et al. 2002)

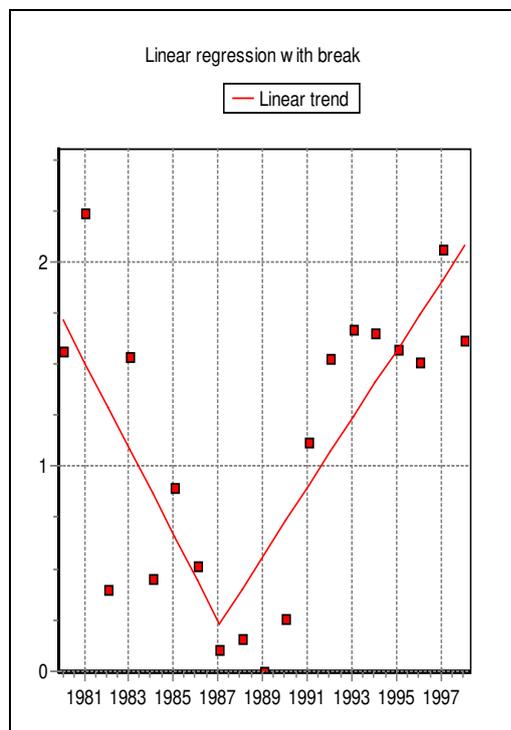


**Abbildung 39:** Trend 1979-2001 der Chlorophyll *a*-Konzentration (Mittelwerte aus 0 – 10 m Wassertiefe) in der Arkonasee (aus Wasmund et al. 2002)

Untersuchungen zu Trends einzelner taxonomischer Gruppen des Phytoplanktons erfordern einen wesentlichen höheren Aufwand bezüglich der Datenbankarbeit und der statistischen Analyse und wurden unter anderem aus diesen Gründen bisher nicht bei den HELCOM-Zustandseinschätzungen durchgeführt. Durch Beschränkung auf taxonomische Gruppen können auch fehlbestimmte Arten und unbestimmte Taxa innerhalb der Gruppe berücksichtigt werden. Aus den Daten der Jahre 1979-1999 wurden die drei wichtigsten taxonomischen Gruppen (Kieselalgen, Dinoflagellaten, Cyanobakterien) extrahiert, deren Saisonmittelwerte gebildet und diese logarithmiert. Bei einer zu geringen Datenmenge (generell im Winter) wurde keine Auswertung vorgenommen. Die Arbeiten wurden für 24 Stationen der eigentlichen Ostsee und des Kattegat-Beltsee-Gebietes durchgeführt.



**Abbildung 40:** Biomasse-Trend der Dinoflagellaten im Herbst (Oktober-Dezember) von 1980 bis 1998 an Station K1: (a) Biomasse-Messwerte in mg/m<sup>3</sup> (aus Wasmund und Uhlig, im Druck)



**Abbildung 41:** Biomasse-Trend der Dinoflagellaten im Herbst (Oktober-Dezember) von 1980 bis 1998 an Station K1: „linear two-sections model“ mit arithmetischen Saisonmitteln der Biomasse (logarithmische Skala) und gebrochener Trendlinie (aus Wasmund und Uhlig, im Druck)

Drei Verfahren wurden angewendet:

- 1.) Mann-Kendall-Test (ein nicht-parametrischer Test für monotone Trends), ergänzt durch Theil slope zur Abschätzung der Trendlinie,
- 2.) Test auf der Basis des LOESS smoothers, für nicht-monotone Trends (Uhlir 2001),
- 3.) Test für lineare Trends mit Trendbruch („Linear two-sections model“). Details zum „linear two-sections model“ siehe unter <http://www.wfdgw.net/>: "The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results", Final Report, Chapter 6.5.1.

Ein Beispiel wird in Abbildung 40 und Abbildung 41 gegeben. Abbildung 40 zeigt die Original-Messwerte der Biomasse der Dinoflagellaten an Station BMP K1 (südliche Gotlandsee) im Herbst (Oktober-Dezember) von 1980 bis 1998. Daraus wurde nach Bildung der saisonalen Mittelwerte und Logarithmierung die Abbildung 41 entworfen, in die die beiden Trendgeraden entsprechend dem „linear two-sections model“ eingezeichnet sind.

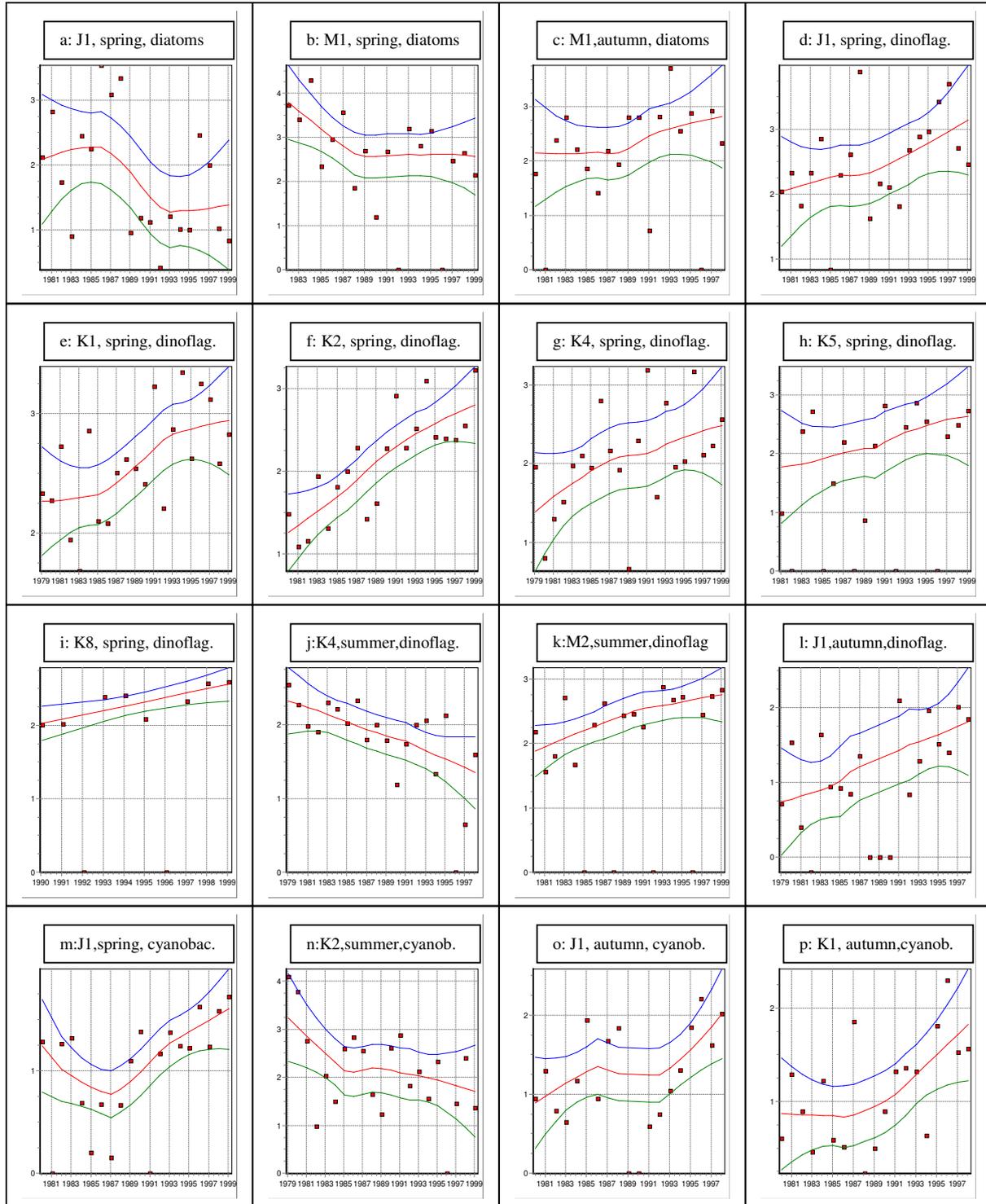
Die Ergebnisse der Trendanalysen durch die unterschiedlichen Methoden sind in Tabelle 24 zusammengefasst, in separaten Zeilen für die Resultate des Mann-Kendall-Tests (MK) und des Tests, der auf dem „LOESS smoother“ basiert. In 5 Fällen erbrachte die „linear two-sections“-Analyse signifikante Ergebnisse, davon in 4 Fällen im ersten Zeitabschnitt einen Abwärts- und im zweiten Abschnitt einen Aufwärtstrend (vgl. Abbildung 41). Im Falle eines signifikanten Trends (für eigentliche Ostsee und Mecklenburger Bucht, vgl. Tabelle 24) wird der Graph des LOESS smoothers in Abbildung 42 dargestellt.

Ein Rückgang der **Kieselalgen** im Frühjahr ist an 6 Stationen von der nördlichen eigentlichen Ostsee bis zum Kattegat statistisch nachzuweisen (Tabelle 24). An den Stationen der südlichen Ostsee ist der Kieselalgenrückgang anhand des reduzierten Silikat-Verbrauchs in Frühjahr, insbesondere seit 1989/90, nachgewiesen worden (Wasmund et al. 1998). Andererseits nehmen die Kieselalgen im Herbst zu (Stationen BMP I1, M1, N3, R6 und R7). Die **Dinoflagellaten** nehmen im Frühjahr an allen Stationen der eigentlichen Ostsee zu. Im Sommer entwickeln sie sich seegebietsweise unterschiedlich: abnehmender Trend an Station BMP K4, zunehmender Trend an Station BMP M2. Im Herbst kommt es zu einer Zunahme der Dinoflagellaten-Biomasse an Station BMP J1. Die Zunahme der **Cyanobakterien**-Biomasse im Frühjahr und Herbst sollte man nicht überbewerten, da deren Biomasse-Niveaus zu diesen Jahreszeiten sehr gering sind und damit kleine absolute Änderungen schnell zu Trends führen, die relativ unbedeutend sind. Die Abnahme der Sommer-Biomasse der Cyanobakterien sollte man jedoch ernst nehmen. Die Frage, ob Cyanobakterienblüten zu- oder abnehmen, ist oft gestellt und kaum be-

friedigend beantwortet worden. Finni et al. (2001) führten eine umfangreiche Analyse historischen Datenmaterials (ab 1887) durch und schlossen auf eine Zunahme der Cyanobakterien-Abundanzen mindestens bis in die 1960er Jahre. Nach unseren Befunden nahmen die Cyanobakterien im Sommer seit 1980 gerade im Gebiet der stärksten Cyanobakterienblüten (östliche Gotlandsee) ab.

**Tabelle 24:** Ergebnis der Trendanalysen der Biomasse von 3 Phytoplanktongruppen in 3 Jahreszeiten an 15 Stationen mittels Mann-Kendall-Test (MK) und Test basierend auf dem LOESS smoother: D = Abwärtstrend (downwards), U = Aufwärtstrends (upwards). Die Ergebnisse des Tests für das „2-sections model“ werden angezeigt: v symbolisiert, dass ein Abwärtstrend von einem Aufwärtstrend gefolgt wird, ^ symbolisiert, dass ein Aufwärtstrend von einem Abwärtstrend gefolgt wird. Leere Felder = kein sign. Trend; n.a. = not available; (aus Wasmund und Uhlig, im Druck).

Station	Method	Bacillariophyceae			Dinophyceae			Cyanobacteria		
		Spring	Summer	Autumn	Spring	Summer	Autumn	Spring	Summer	Autumn
H1	MK	D						U		
80-99	LOESS							U		
H2	MK	D						U		
80-99	LOESS	D						U		
H3	MK							n.a.	n.a.	n.a.
79-96	LOESS							n.a.	n.a.	n.a.
I1	MK			U	U			D		
79-96	LOESS			U	U					
J1	MK	D			U	v	U	U v		U
79-99	LOESS	D					U	U		U
K1	MK				U		v		v	U
79-99	LOESS				U					U
K2	MK				U				D	
79-99	LOESS				U				D	
K4	MK				U	D				
79-99	LOESS				U	D				
K5	MK				U					
81-99	LOESS									
K8	MK				U					
89-99	LOESS				U					
M1	MK	D		U						
80-99	LOESS									
M2	MK					U				n.a.
80-99	LOESS					U				n.a.
N3	MK			U				n.a.	D	n.a.
86-99	LOESS			U				n.a.	D	n.a.
R6	MK	D		^				n.a.	n.a.	n.a.
80-96	LOESS			U				n.a.	n.a.	n.a.
R7	MK	D		U				n.a.	n.a.	n.a.
80-93	LOESS							n.a.	n.a.	n.a.



**Abbildung 42:** Trends der saisonalen Mittel der Biomasse ausgewählter Gruppen von ausgewählten Stationen (BMP-Stationscode), dargestellt durch den LOESS smoother. Obere und untere Linien zeigen die 95%-Vertrauensgrenzen der Trendlinie an. Die Biomasse (in mg m<sup>-3</sup>) wird angezeigt auf der logarithmischen y-Achse mit Zahlen, die den Logarithmus zur Basis 10 darstellen (aus Wasmund und Uhlig, im Druck, gekürzt)

### ***Danksagung***

Das vom Institut für Ostseeforschung durchgeführte biologische Monitoring wird finanziell getragen durch das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie. Die durch quo data durchgeführte Trendanalyse wurde im Rahmen einer Finanzierung durch das Umweltbundesamt realisiert.

### ***Literatur***

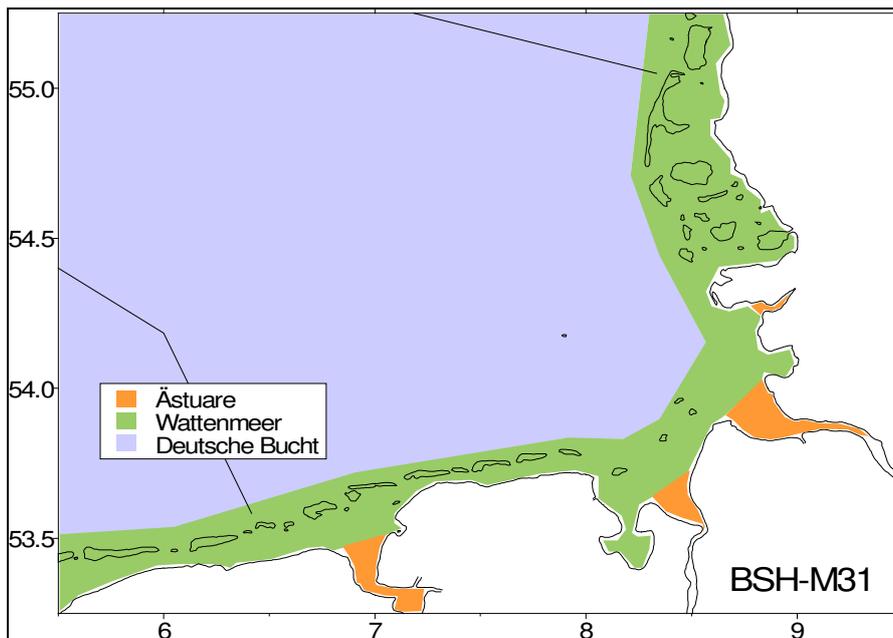
- FINNI, T., KONONEN, K., OLSONEN, R., WALLSTRÖM, K., 2001:** The history of cyanobacterial blooms in the Baltic Sea. - *Ambio*, 30, 172-178.
- HELCOM, 1996:** Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993; background document. - *Baltic Sea Environment Proceedings* 64 B, 1-252.
- UHLIG, S. 2001.** The LOESS smoother: incorporation of uncertainty data and the behaviour with missing values. - *ICES WGSAM Report* 2001.
- WASMUND, N., NAUSCH, G., MATTHÄUS, W., 1998:** Phytoplankton spring blooms in the southern Baltic Sea – spatio-temporal development and long-term trends. - *J. Plankton Res.*, 20, 1099-1117.
- WASMUND, N., POLLEHNE, F., POSTEL, L., SIEGEL, H., ZETTLER, M.L., 2001:** Biologische Zustandseinschätzung der Ostsee im Jahre 2000. – *Meereswiss. Ber.*, Warnemünde, 51, 1-80.
- WASMUND, N., UHLIG, S., IM DRUCK:** Phytoplankton trends in the Baltic Sea. - *ICES Journal of Marine Science*.

## **3.6 Nährstofftrends und ihre Dynamik in der Deutschen Bucht**

### ***H. Gaul; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie***

#### **3.6.1 Das Gebiet**

Die Deutsche Bucht wird im Norden durch die Breite von Blåvandshuk und im Westen durch die Länge von Texel begrenzt. Es gehören dazu die Ästuarien der Flüsse Elbe, Weser und Ems, das Wattenmeer und küstenferne Gebiete. Nährstoffe werden in die Ästuarien eingetragen und bilden im Küstenwasser steile Konzentrationsgradienten. Im Wattenmeer laufen hohe Stoffumsätze ab. Der küstenferne Teil ist wenig strukturiert. Das Verhalten und die Verteilung der Nährstoffe sind nur zu verstehen, wenn wir wissen, wovon sie beeinflusst werden.



**Abbildung 43:** Gebiet der Deutschen Bucht in der Nordsee

### 3.6.2 Die Einflussgrößen

Mit der Zehrung verschwinden die gelösten Nährstoffe aus der Wassersäule, weil sie im Plankton gebunden werden. Beim Abbau organischer Materie durch Bakterien, Pilze oder Veratmung werden Nährstoffe wieder freigesetzt. Zehrung und Abbau verlaufen entgegengesetzt und mit unterschiedlicher Intensität zu verschiedenen Jahreszeiten. Im Frühjahr und Sommer überwiegt die Zehrung, der Abbau dominiert im Herbst und Winter.

Der Wasseraustausch variiert in Stärke und Richtung sowohl bei den regelmäßigen Gezeiten, als auch beim wetterabhängigen Windschub. Quellen variieren in der Eintragsstärke und gelegentlich auch nach Lage. Der Eintrag der Flüsse führt zu hohen Konzentrationen im Küstenwasser. Von dort bis zur zentralen Nordsee nehmen die Konzentrationen bis auf ein Viertel ab. Diese Struktur gibt es bei allen Nährstoffen mit der Ausnahme des Ammoniums.

Aus dem Zusammenspiel dieser nichtlinearen, multifaktoriellen Einflüsse ergeben sich die Nährstoffverteilung und ihre hohe Dynamik.

### 3.6.3 Nährstoffstrukturen

Die winterliche Verteilungsstruktur ist für alle Nährstoffe ähnlich. Hohe Konzentrationen finden sich im Küstenwasser und die niedrigsten Werte in der zentralen Nordsee. Unterschiede bestehen

in der Höhe der Nährstoff-Niveaus und in den Gradienten von der zentralen Nordsee zum Küstenwasser.

### *PO<sub>4</sub>*

Die Phosphatverteilung zeigt diese Struktur. Von der zentralen Nordsee mit 0,4 µmol/l bis ins Küstenwasser steigt die Konzentration auf 1,2 µmol/l. Der Faktor liegt bei 3.

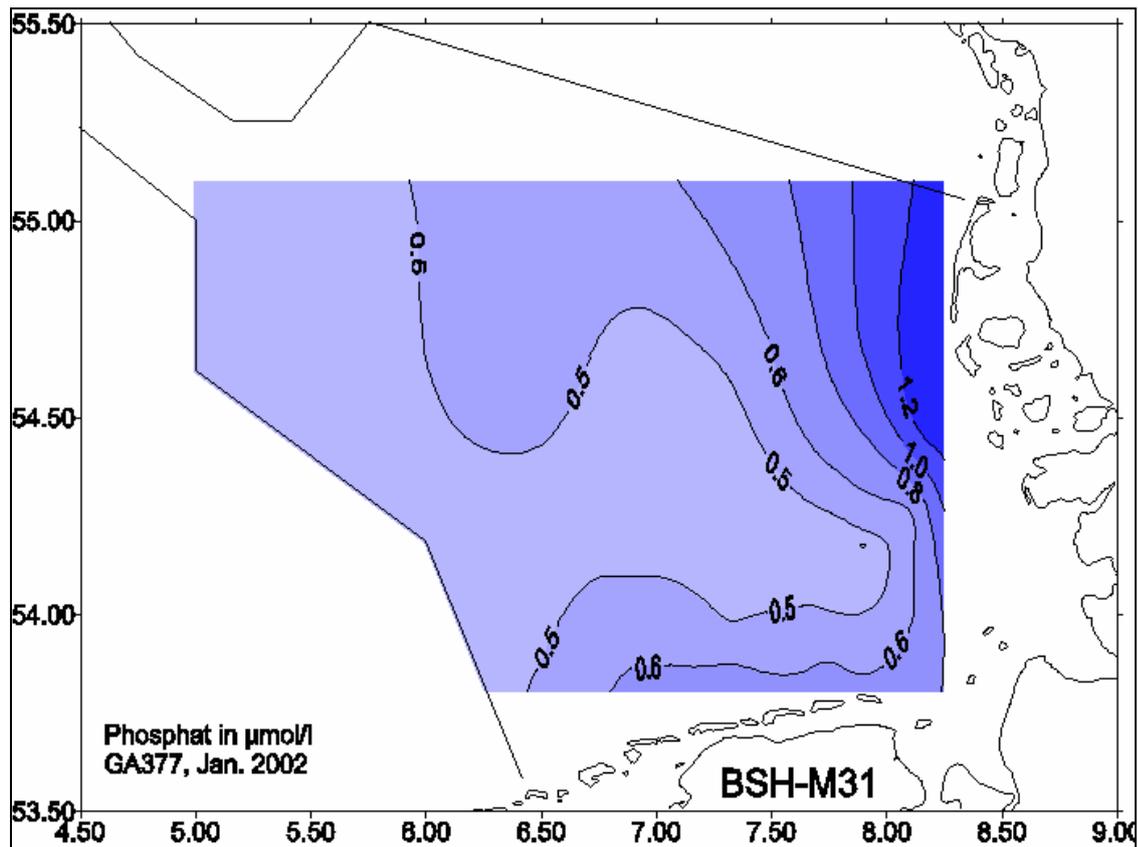


Abbildung 44: Phosphatverteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002

### *NO<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>*

Ein vergleichbares Bild findet man beim gebundenen Stickstoff, aber auf dem 40fachen Niveau des Phosphats. Die Konzentrationen reichen von < 4 bis 45 µmol/l. Der Gradient vom Zentrum zum Küstenwasser liegt mit dem Faktor 11 am höchsten.

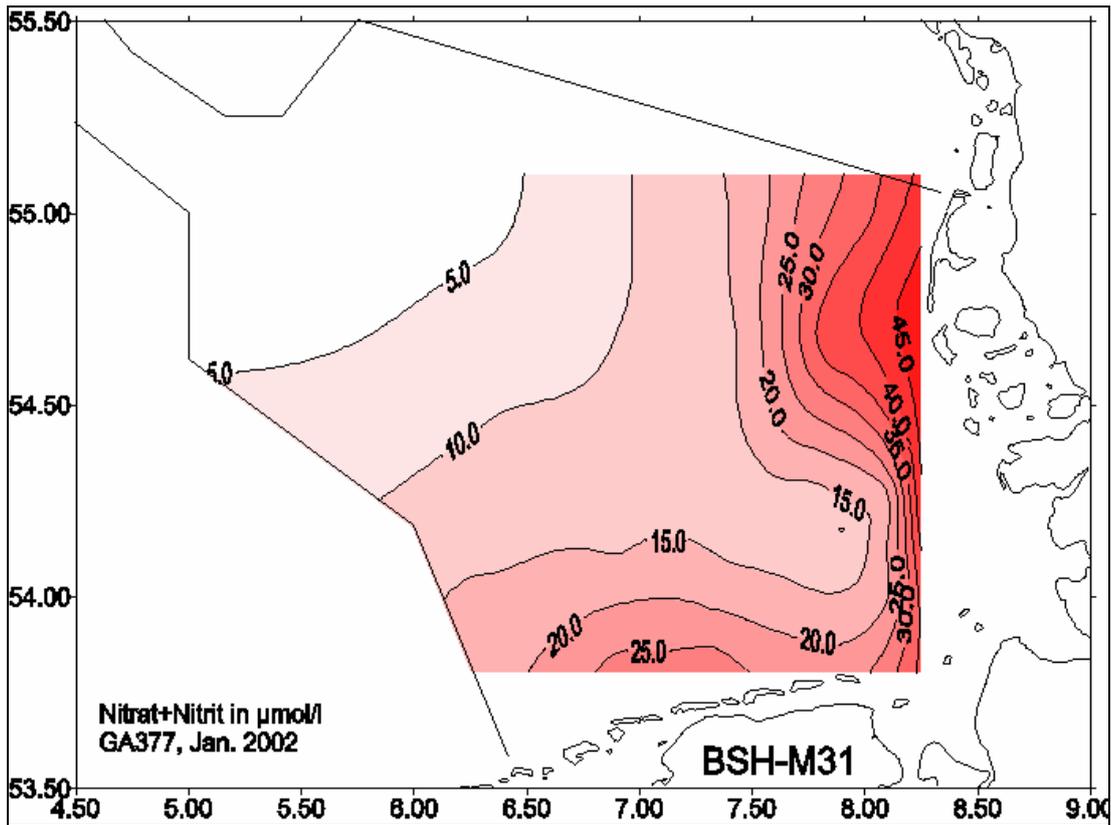


Abbildung 45: Nitrat/Nitrit-Verteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002

### $\text{SiO}_4$

Ganz analog verhält sich das Silikat. Auf 20fachem Niveau wie das Phosphat ist der Gradient mit dem Faktor 9 (von 4 bis 35  $\mu\text{mol/l}$ ) fast so steil wie bei  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ .

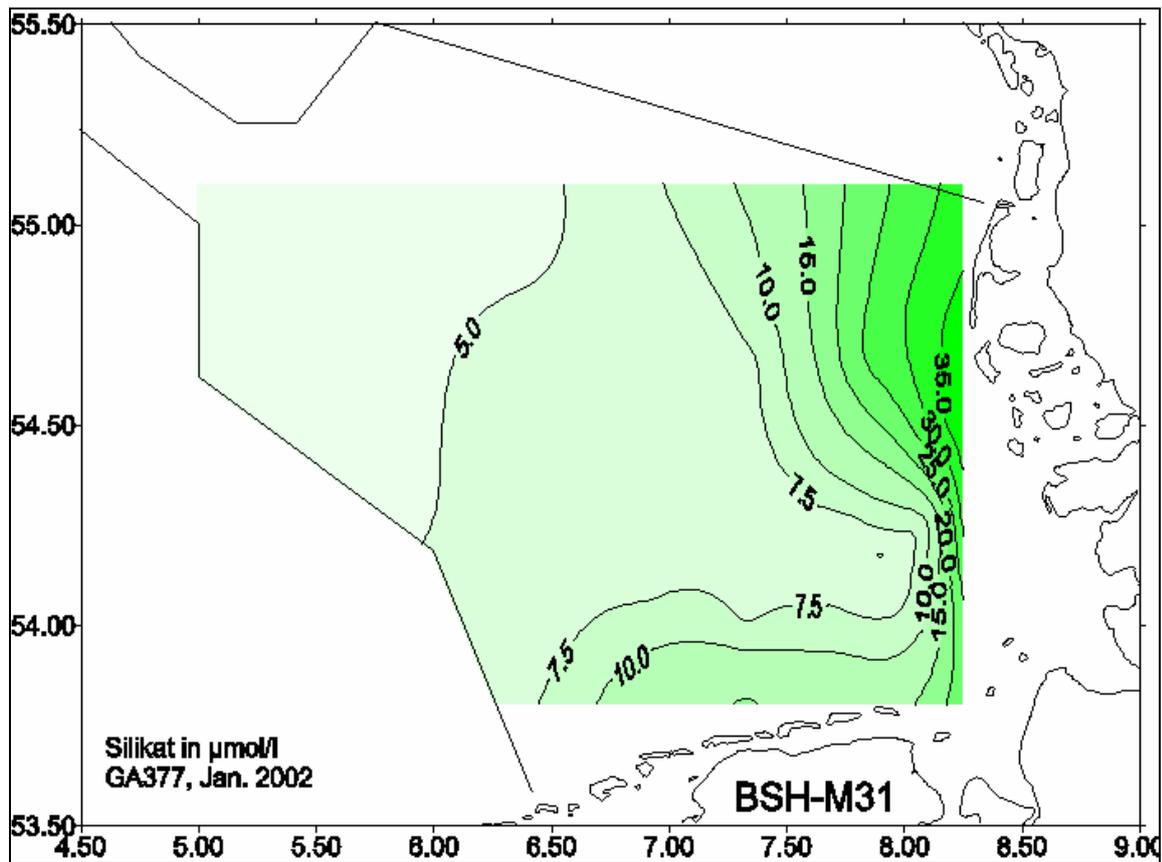
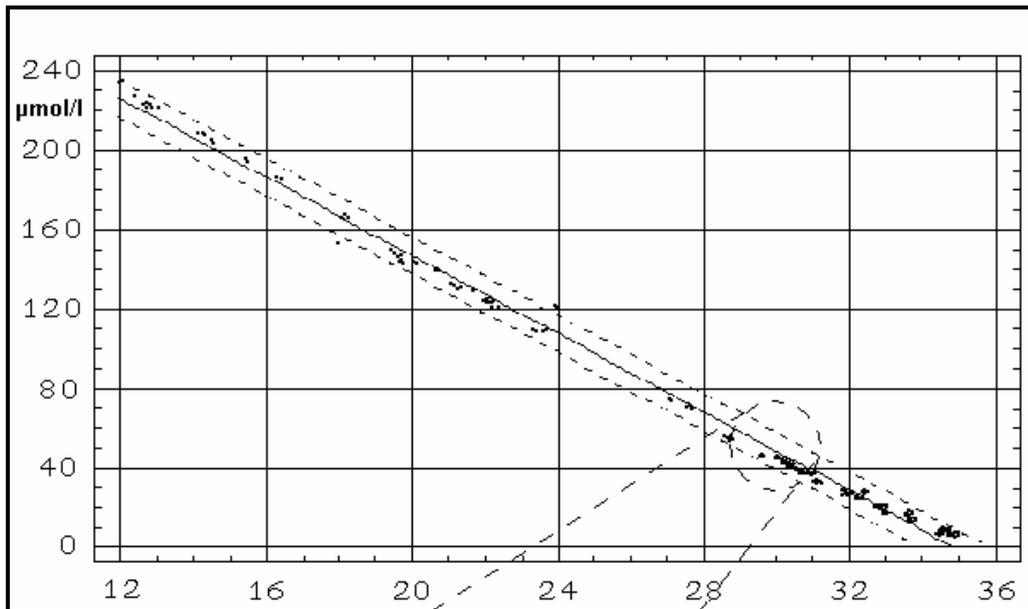


Abbildung 46: Silikat-Verteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002

### 3.6.4 Salzgehaltskorrelation

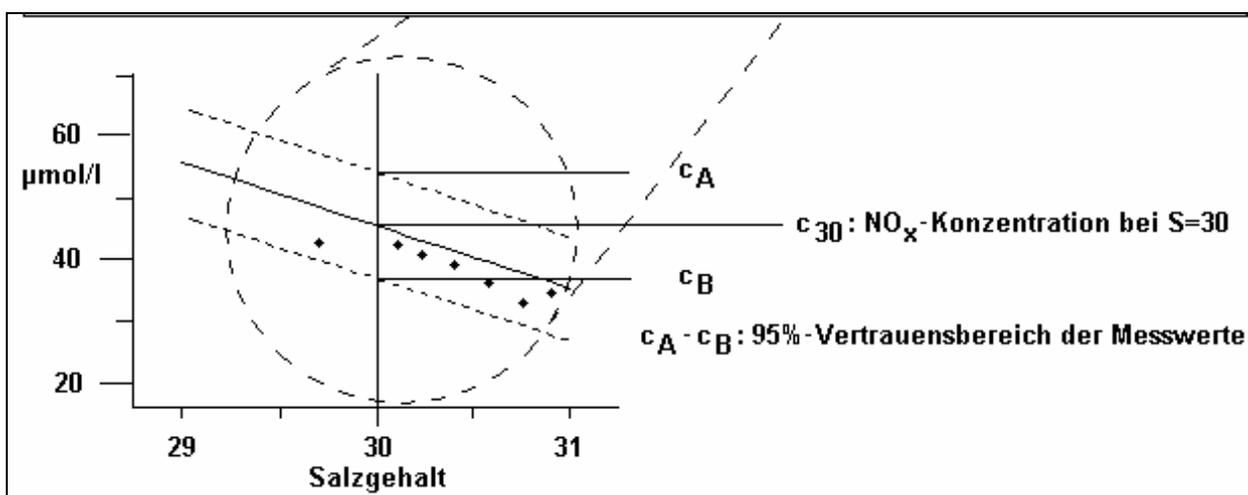
In der Deutschen Bucht besteht eine lineare Beziehung zwischen Nährstoffkonzentrationen und dem Salzgehalt. Der Zusammenhang entsteht aus der Vermischung von nährstoffreichem Flusswasser mit nährstoffarmem Meerwasser. Die Verknüpfung gilt über das Ästuar bis zum Salzgehalt  $S = 34$ . Im linearen Bereich kann man jeden Salzgehalt mit einer mittleren Nährstoffkonzentration verknüpfen.



**Abbildung 47:** Nitrit + Nitrat, Feb, 2000, alle Tiefen

### *Das Maß der Dynamik*

Als Maß für die natürliche Streubreite der Nährstoffkonzentrationen kann der 95 %-Wert des Vertrauensbereichs verwendet werden. Ohne Kenntnis der natürlichen Variabilität kann man nicht beurteilen, ob Unterschiede signifikant sind und beachtet werden müssen, oder ob es sich um Schwankungen innerhalb der natürlichen Variabilität handelt und damit unerheblich sind. Mit der Salzgehaltskorrelation wird die aus dem Wasseraustausch herrührende Daten-Dynamik ausgeglichen. Die biologische Dynamik bleibt davon unberührt.



**Abbildung 48:** Mittelwert und 95 %-Vertrauensbereich der Messwerte

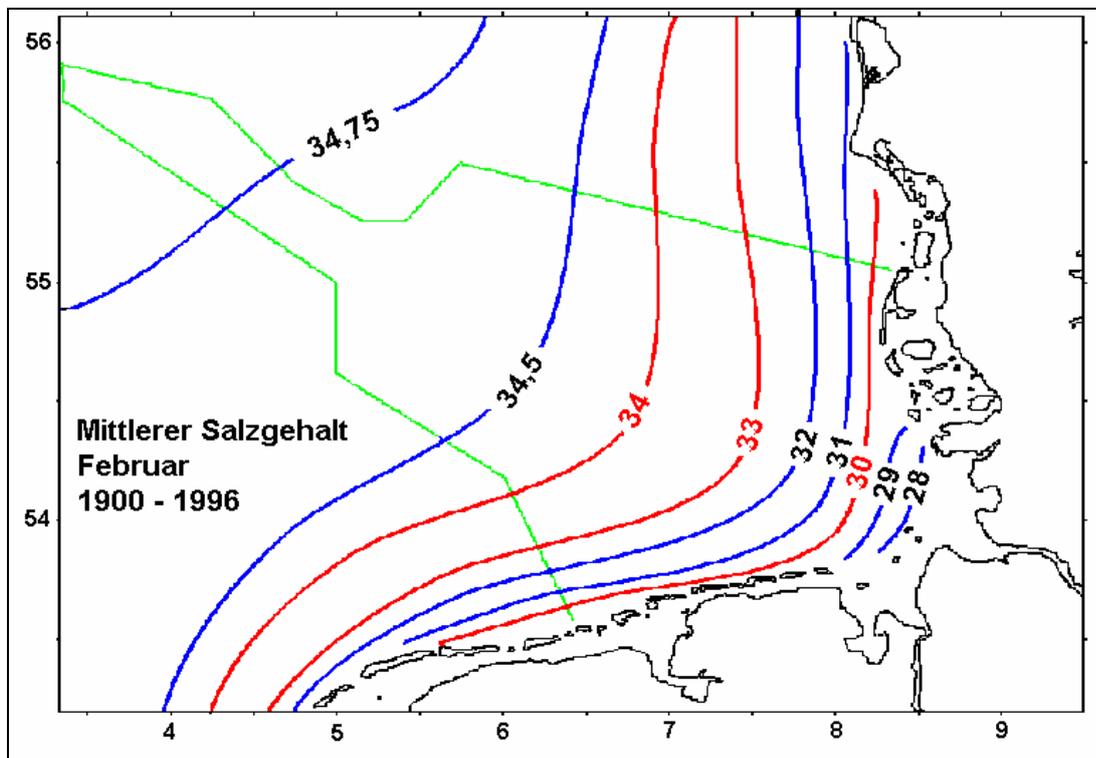
### Zonen und Dynamik

Temperatur- und Salzgehaltsdaten aus fast einem Jahrhundert wurden untersucht, um Strukturen und Dynamik festzustellen.

Quelle: F. Jansen, C. Schrum, J. O. Backhaus

A Climatological Data Set of Temperature and Salinity for the Baltic Sea and the North Sea. DHZ Supp. 9, 1999

Durch Mittelung der Werte gleicher Zeitspannen (hier Februar) werden Zufälligkeiten ausgeglichen und das Zugrundeliegende sichtbar. Die gemittelte S = 30-Isoplethe verläuft eben vor den friesischen Inseln. Sie grenzt das Wattenmeer ab und gibt in etwa die Grenze des Geltungsbereiches der WRRL wieder.



**Abbildung 49:** mittlere Salzgehalte in der Deutschen Bucht, Feb. 1900 - 1996

Der Abstand zwischen S = 30 und S = 33 ist etwa so groß, wie der von S = 33 bis S = 34. Der Salz-Gradient wird danach so flach, dass die S = 35-Linie die Deutsche Bucht gar nicht mehr durchläuft. Man kann folgende Zonen und ihre Dynamik unterscheiden:

- Die Küstenzone:  $S = 30 \pm 1,5$
- Deutsche Bucht 1:  $S = 33 \pm 0,5$

Deutsche Bucht 2:  $S = 34 \pm 0,3$

Zentrale Nordsee:  $S = 35 \pm 0,1$

Steile Gradienten mit hoher Dynamik bestehen im Küstenwasser. In zentralen Bereichen herrschen ausgeglichene Verhältnisse vor.

### ***Trends $PO_4$***

Für Trenddarstellungen sind nur Winterwerte geeignet, weil die biologische Dynamik dann am geringsten ist. Das Intervall an jedem Jahresbalken zeigt den 95 %-Wert der natürlichen Streuung.

- ***$PO_4$  bei  $S = 30$***

1936 wurde die Landwirtschaft extensiv, d. h. ohne Massentierhaltung und mit wenig Mineraldünger betrieben. Mit den 60er Jahren begann die Industrialisierung der Landwirtschaft, und die elektrische Waschmaschine verbreitete sich in den Haushalten. Der Anstieg der Phosphatkonzentration führte bis in die 80er Jahre zu drei- bis viermal so hohen Werten im Küstenwasser. Seit 1990 wird ein Rückgang um 50 % verzeichnet. Berücksichtigt man die natürliche Streuung, so besteht heute kein signifikanter Unterschied zu der Situation von 1936.

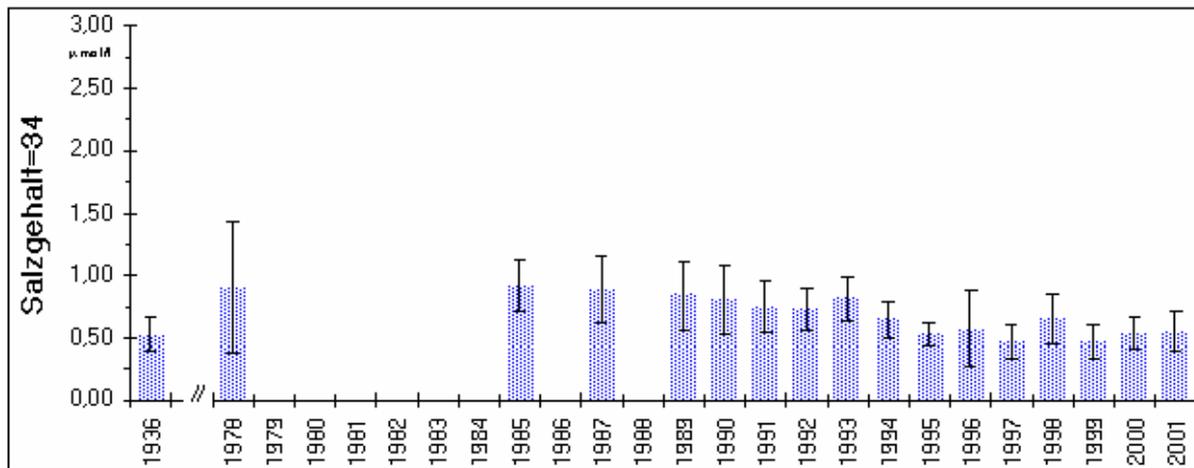
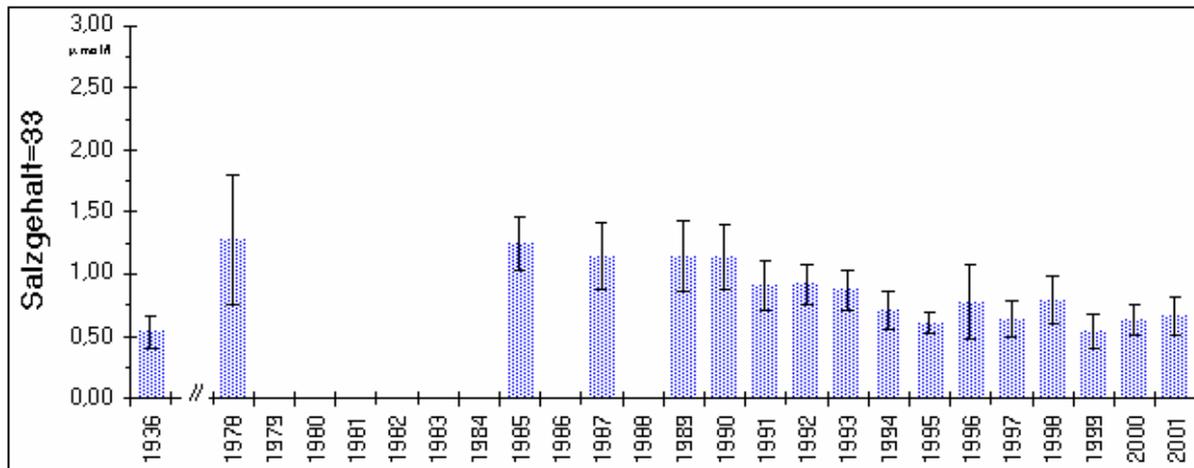
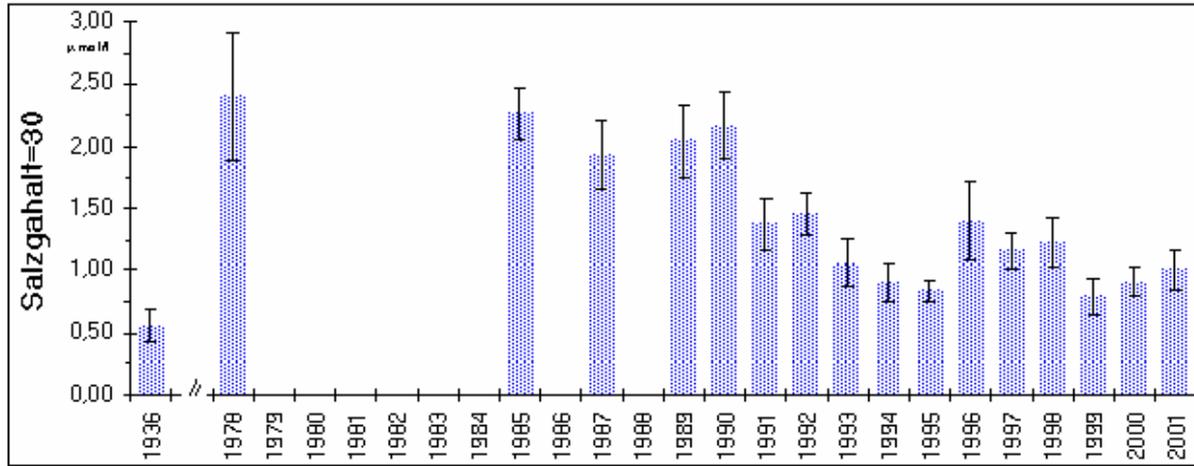
- ***$PO_4$  bei  $S = 33$***

Bei  $S = 33$  ist das Phosphat-Niveau nur noch halb so hoch wie im Küstenwasser. Seit 1994 gibt es auf diesem Niveau keinen signifikanten Unterschied mehr zwischen 1936 und heute.

- ***$PO_4$  bei  $S = 34$***

Bei  $S = 34$  hat es selbst zur Zeit einer möglichen Eutrophierung im Küstenwasser keine signifikanten Veränderungen gegeben. Von einer Eutrophierung der Deutschen Bucht oder sogar der gesamten Nordsee konnte daher nie die Rede sein.

**Mittlere Phosphatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten  
im Winter-Wasser der Deutschen Bucht**



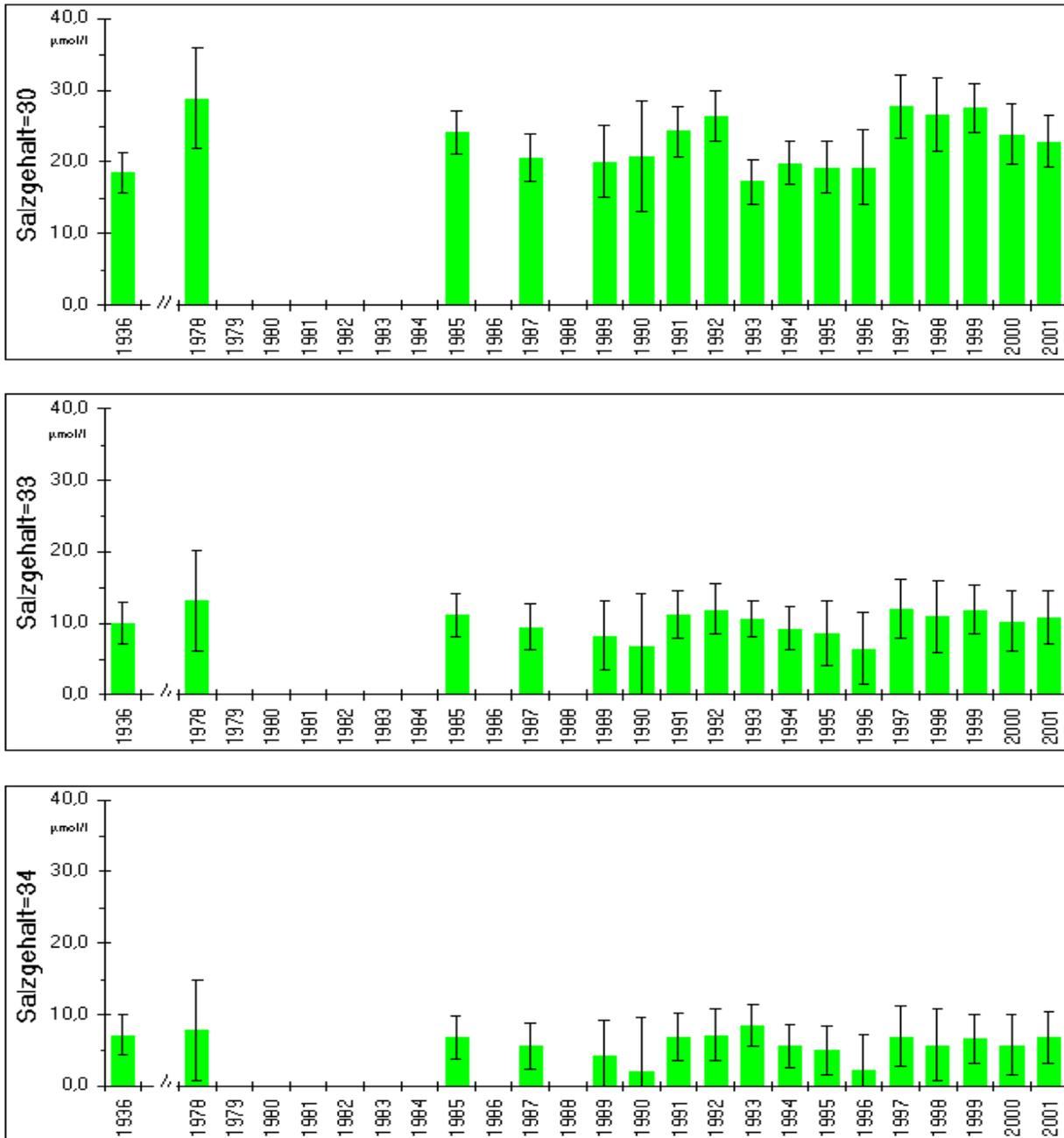
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, M31, Hamburg 2001

**Abbildung 50:** Mittlere Phosphatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht

*Trends SiO<sub>4</sub>*

Silikat-Einträge werden vom Menschen nicht signifikant beeinflusst. Silikat stammt aus der Erosion der Landschaft. Es gibt daher keine signifikanten Veränderungen über die Jahre.

**Mittlere Silikatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht**



*Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, M31, Hamburg 2001*

**Abbildung 51:** Mittlere Silikatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht

***Trends NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>***

Für Nitrat + Nitrit bestehen bei S = 30 zwischen 1987 - 1991 signifikante Unterschiede in den Werten. Auf entsprechend geringerem Niveau, bei S = 33 und bei S = 34, gibt es keine echten Differenzen mehr zwischen den Jahren. Werte aus 1936 fehlen, weil die Methoden damals nicht zuverlässig waren.

Es ist nicht klar, wie viel gebundener Stickstoff aus der Küstenzone in die zentrale Nordsee gelangt. Die Denitrifizierung vermindert den Eintrag aber erheblich. Das zeigt sich in dem hohen Gradienten vom Küstenwasser in die zentrale Nordsee.

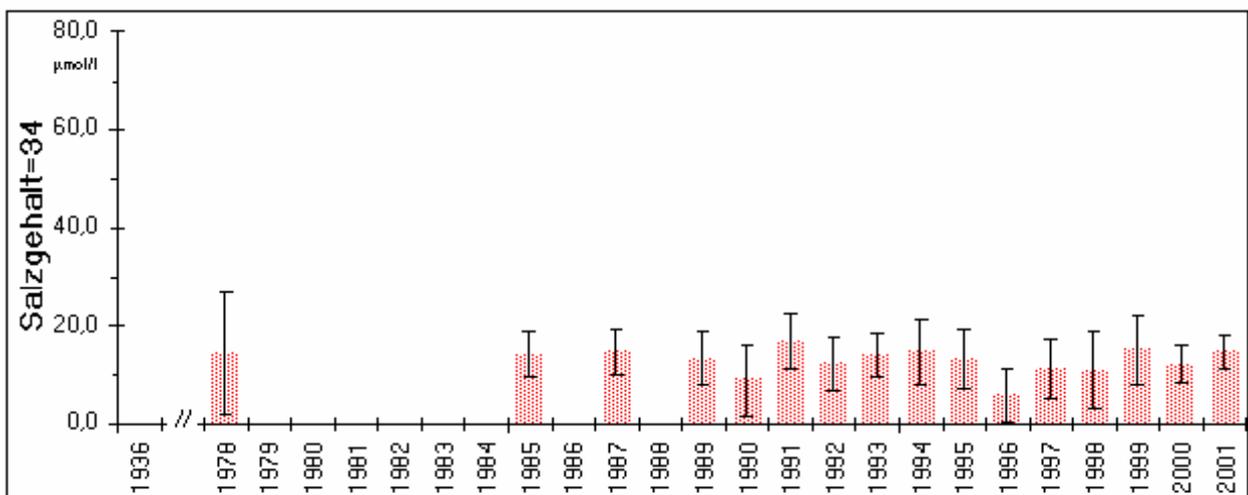
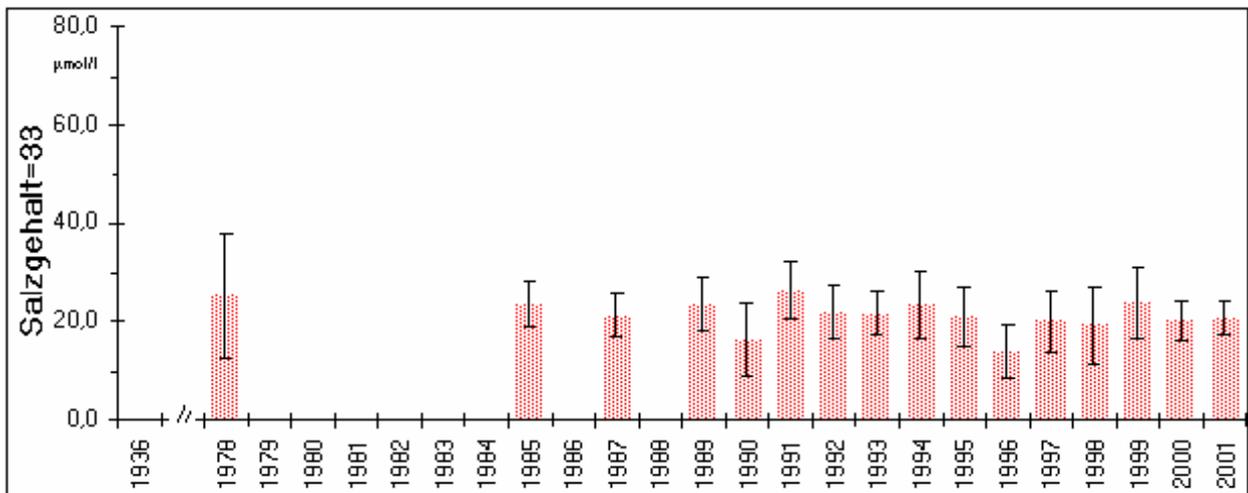
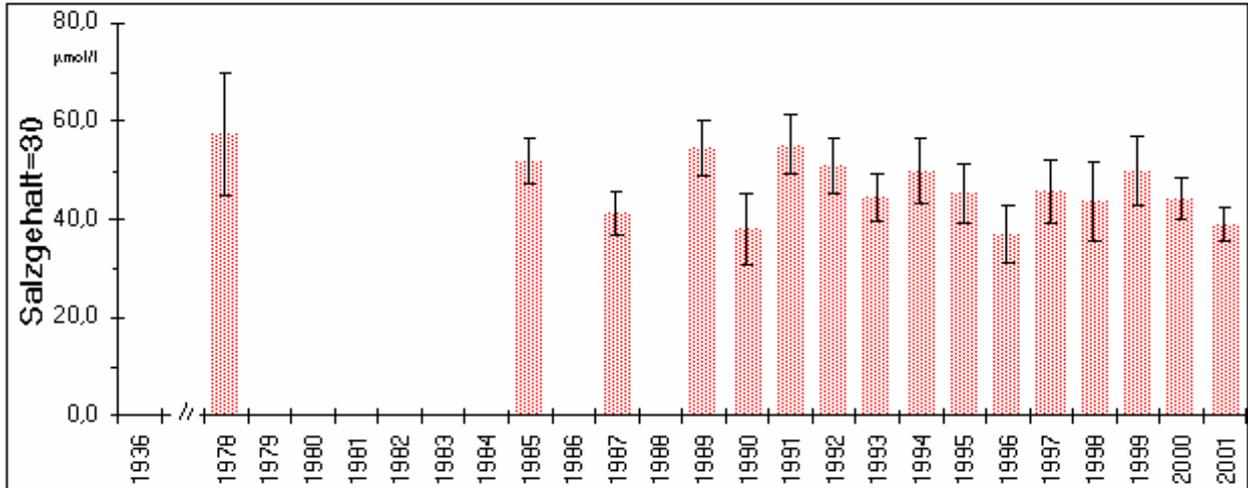
***Niveau und Dynamik***

Die Salzgehaltszonen unterscheiden sich in der Dynamik und im mittleren Nährstoffniveau.

S	30 ± 1,5	33 ± 0,5	34 ± 0,3	(PSU)
PO <sub>4</sub>	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	(µM/l)
NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	44 ± 4	20 ± 4	12 ± 4	(µM/l)
SiO <sub>4</sub>	24 ± 4	10 ± 4	6 ± 4	(µM/l)

Der Gradient beim Phosphat verläuft flacher als bei Nitrat oder Silikat.

**Mittlere Nitrat+Nitrit-Konzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten  
im Winter-Wasser der Deutschen Bucht**



Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, M31, Hamburg 2001

Abbildung 52; Mittlere Nitrat + Nitrit-Konzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht

### **3.6.5 Bewertung von Monitoring-Ergebnissen**

Die natürliche Dynamik einer Messgröße muss bekannt sein, um beurteilen zu können, ob Veränderungen erheblich sind (und ggf. Handlungsbedarf erfordern) oder innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite verlaufen und damit unerheblich sind. Beim Vergleich salzgehaltsnormierter Nährstofftrends und Berücksichtigung der natürlichen Datenvariabilität erkennt man, dass ein Nährstoffpotential für eine Eutrophiegefährdung nur in dem Streifen von  $S = 30$  bis zur Küste und in die Ästuare besteht.

In küstenfernen Gebieten mit höherem Salzgehalt reicht das Nährstoffpotential für eine Eutrophierung nicht aus. Dies zeigt sich z. B. deutlich in der abnehmenden Planktondichte.

Trifft man außerhalb der Küstenzone auf Indikatoren der Eutrophierung, sollte man über die Qualität der Indikatoren nachdenken. Die Indikatoren sind nicht in der Lage natürliche Prozesse von anthropogen bedingter Eutrophierung zu unterscheiden.

Für die Deutsche Bucht ist Eutrophierung ein buchstäbliches Randproblem.

#### ***Das Nährstoffteam und seine Tätigkeiten***

Frau Wiebke Brandt - Ammonium, Sauerstoff, Frau Rita Kramer – Autoanalyser (SFA), Frau Renate Schulz - Probenaufbereitung,  $\Sigma P$  und  $\Sigma N$ , Herr Frank Oestereich – Statistik, graphische Darstellung, Damen und Herren Hydrograph(Inn)en - T & S., Nautiker & Maschinisten - zielgerichtete Fortbewegung, Decksleute, Köche und Stewarts - alles andere.

### **3.7 Phytoplanktonentwicklung in Abhängigkeit von Salzgehalt, Nährstoffangebot und Turbulenz**

*J.-C. Riedel-Lorjé, Institut für Frischwasser- und Abwasserbiologie*

#### **3.7.1 Einleitung**

Im Laufe der Geschichte gab es viele Triebfedern für die Beobachtung und Untersuchung von Plankton: das Sterben von Fischen und Meeressäugern in den Tropen durch red tides, die Faszination Form und Vielfalt (Lohmann), das Plankton als Nahrungsgrundlage von Heringsbeständen, Neugier in der Artenkenntnis/Diversität oder sensationelle Ereignisse an der Küste (farbige Blüten, Sauerstoffmangel-Situationen, Geruchsbildung, Schaum, Enten- oder Fischsterben) mit entsprechend schlechter Presse.

### 3.7.2 Stand der Erkenntnisse (Auswahl)

- ARGE ELBE (1977-2001):** Wassergütedaten der Elbe von Schnackenburg bis zur See. - Wassergütestelle Elbe, Hamburg (ARGE ELBE).
- RIEDEL-LORJÉ, J. C. (1994):** Analyse der hydrobiologischen Beweissicherungs-Messungen 1984-1993 für das Kernkraftwerk Brokdorf, Elbe.- Gutachten Amt für Land- und Wasserwirtschaft Itzehoe (freigegeben).
- RIEDEL-LORJÉ, J. C.; H. HOLST; B. KÖPCKE & H. ZIMMERMANN (1998):** Kleinlebewesen der Tideelbe - Eine Literaturstudie über Benthos, Aufwuchs, Aggregate und Plankton. - Wassergütestelle Elbe, Hamburg (ARGE ELBE).
- HANSLIK, M. (1998):** Der Jahresgang blütenbildender und toxischer Algen an der niedersächsischen Küste seit 1982.- UBA-FB 95-056.
- N L Ö - Forschungsstelle Küste (NLÖ) (1995):** Überwachung der niedersächsischen Küstengewässer, Routineuntersuchungen 1995.- Dienstber. Forschungsstelle Küste 11/96 (+ weitere Berichte, freigegeben).
- AGATHA, S.; K. HESSE; S. NEHRING & J. C. RIEDEL-LORJÉ (1994):** Plankton und Nährstoffe in Brackwasserbecken am Rande des S-H Wattenmeeres unter besonderer Berücksichtigung der Ciliaten und Dinoflagellaten-Dauerstadien sowie blütenbildender und toxische Formen.- UBA-FB 108 020 85 / 01.
- HAGGE A.; K. LÜDEMANN & H. THIEL (1998):** Möglichkeiten und Grenzen von technischen Maßnahmen zur Förderung natürlich-dynamischer Prozesse am Beispiel von künstlichen Salzwasserlagunen an der deutschen Nordseeküste.- Schr.-R. Landschaftspfl. u. Natursch. 56: 263-281 (+ Gutachten).
- RIEDEL-LORJÉ, J. C. (1995):** Hypothesis about brackish-water plankton.- 13. Wiss. Tagung Dt. Ges. Protozool., Abstr. J. Euk. Microbiol.

### 3.7.3 Untersuchungsgebiete und Methoden

Im Elbe-Aestuar seit 1977 Längsschnitte Hamburg - Cuxhaven mit ca. 20 Meßstellen/Monat (ARGE ELBE) und 1984–1993 engräumige Raster zwischen Stade und Brunsbüttel mit 28 Meßstellen/Monat (Beweissicherung KKB/ALW Heide; eigene Planktonzählungen).

Im Niedersächsischen Wattenmeer seit 1987 an zwei (zwei)wöchentlichen Terminstationen vor Norderney & Wilhelmshaven (NLÖ; eigene Planktonzählungen) und 1988–1996 an 10 Stationen/Monat auf dem Längsschnitt zwischen Ems und Elbe (NLÖ; eigene Planktonzählungen).

In Schleswig-Holsteinischen Brackwasserbecken 1991-1993 an 3 Stationen/1-2X pro Woche im Dithmarscher Koog + Extra-Meßstellen im vorgelagerten Wattenmeer sowie 1991-1993 an fünf Stationen 1-2 wöchentlich im Beltringharder Koog, dazu kamen prozessorientierte Extra-Meßstellen (Ökosystemforsch. S-H/UBA eigene Planktonzählungen).

Es wurde auto-, mixo- und heterotrophes Mikro- und Nanoplankton (2 – 200 µm) aus Lugol-fixierten Proben und in den Brackwasserbecken zusätzlich aus Lebendproben (einschließlich Zooplankton) untersucht.

### **3.7.4 Fragestellung und Zielsetzung**

Welche Taxa und Abundanzen weist das untersuchte Plankton aus Wattenmeer, Speicherkögen und Elbe-Aestuar 1977–2002 auf? Welche Lebensbedingungen herrschen für das Plankton? Gibt es auffällige Entwicklungen (Blüten, bestimmte, eventuell sogar toxische Arten) und typische Besiedlungsmuster? Die übergreifende Frage lautet: Besteht ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung bzw. Dichte des "Phytoplanktons" und Eutrophierung, Salzgehalt und Turbulenz? Folgen aus diesen Erkenntnissen Empfehlungen für Überwachung, Referenz und eine Verbesserungen der Umwelt?

### **3.7.5 Ergebnisse**

#### **3.7.5.1 Elbe-Aestuar**

Es wurde eine große Arten-Vielfalt, bestehend aus typischen Vertretern großer Flüsse, eingeschwemmten limnischen Arten der angrenzenden Gewässer, echten Brackwasserarten sowie einem bodennah vordringenden marinen Plankton festgestellt. In oberer Brackwasserzone starb das Phytoplankton infolge hohen Sestonanteils und schlechter Lichtverfügbarkeit ab. Die Kieselalgen dominierten im Frühjahr, Grün- und Blaualgen im Sommer. Dennoch waren die saisonalen aber auch annualen Schwankungen deutlich geringer als im Wattenmeer ausgeprägt.

#### ***Längsschnitt Hamburg - Cuxhaven***

Wie Untersuchungen von der limnischen bis zur mesohalinen (polyhaline) Zone seit Jahrzehnten belegen (RIEDEL-LORJÉ et al., 1998), kommt in jeder Brackwasserzone (aktuelle Salzgehaltssituation) eine Gesellschaft mit sogenannten Leitarten vor (z. B. oligohalin: *Actinocyclus normanii* & *Eurytemora affinis*). Jede Gesellschaft verdriftet sägezahnartig mit der Tide, je nach Oberwasserabfluss in 3 - 30 Tagen zur Nordsee, wobei sie sich „auflösen“.

#### ***Gebiet Brockdorf (Stade - Brunsbüttel), oligohaliner Brackwasserbereich***

In Abhängigkeit von der Höhe des Oberwasserabflusses verschoben sich im potentiellen Brackwasserbereich die Brackwasserzonen derart, dass dort längerfristig entweder die limnisch/oligohaline oder die oligohaline Planktongesellschaft vorherrschte. Im Extrem

wechselten sich sogar die beiden unterschiedlichen Gesellschaften zwischen Hoch- und Niedrigwasser ab; d. h. die Tideströmung ließ beide Gesellschaften innerhalb von einem Tidezyklus denselben Ort passieren.

### **3.7.5.2 Niedersächsisches Wattenmeer**

Trotz starker saisonaler und annualer Schwankungen folgten die Arten dem typischen Jahresgang des Wattenmeer-Planktons. Es wurden potentiell toxische, schaubildende und neue Arten beobachtet. Zeitweise kam es zu hohen Besiedlungsdichten und sogar Blüten von Kieselalgen, der Schaumalge *Phaeocystis*. Die weitaus größten Zellzahlen erreichte das bei Routineuntersuchungen nicht identifizierbare Nanoplankton (coccale / begeißelte Zellen, zentrale Kieselalgen indet. < 10µ).

#### ***Längsschnitt Ems - Elbe***

Zusätzlich zu dem typischen Wattenmeerplankton gab es limnische / brackige Arten vor den landseitigen Zuflüssen. Zwischen Ems und Elbe bildeten sich Gradienten aus, bei denen vor der Elbe die Zellzahlen meist am höchsten waren.

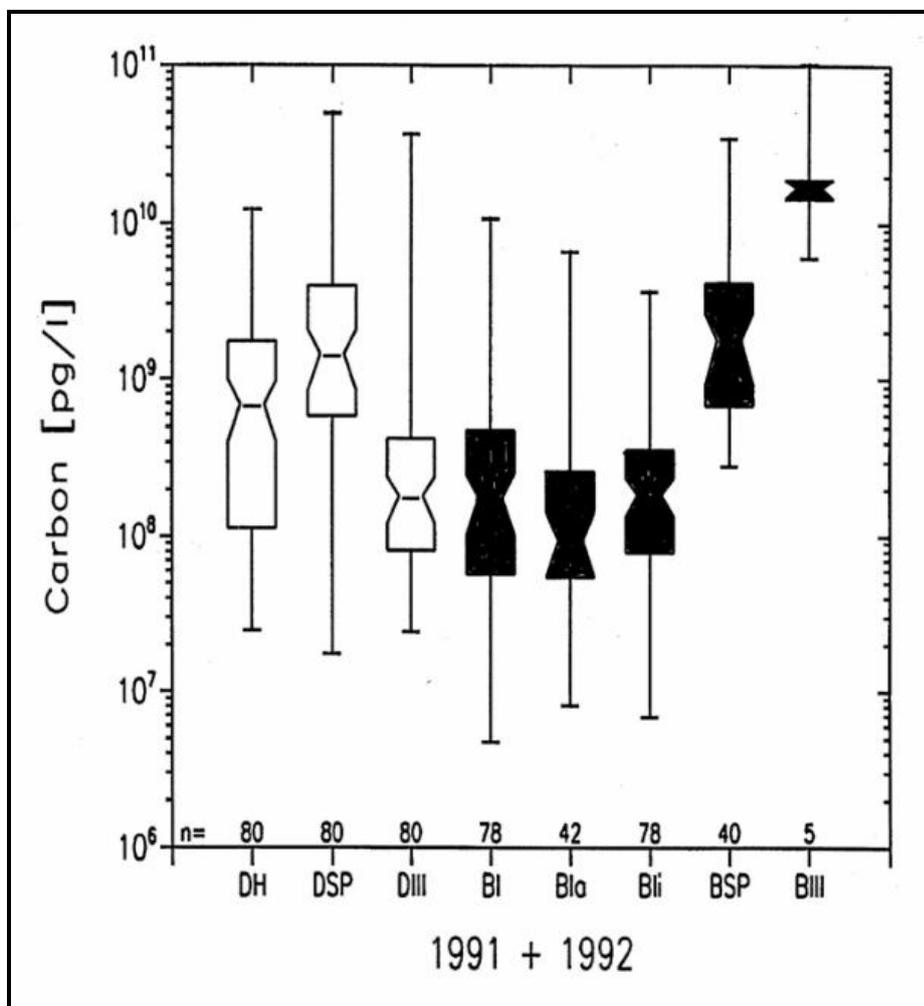
#### ***Terminstation Norderney & Wilhelmshaven***

Auffällig waren dort hydrographisch bedingte Kurzzeit-Schwankungen im Plankton sowie besonders vor Wilhelmshaven viele semi-benthische Kieselalgen.

### **3.7.5.3 Speicherbecken / Koogbecken / Lagunen in Schleswig-Holstein**

Je nach Süßwasserzufluss oder Wasseraustausch mit dem vorgelagerten Wattenmeer war die Strömung in den Koogbecken stagnierend bis stark strömend oder sogar turbulent. Ganzjährig wurden hohe bis sehr hohe Nährstoffgehalte (P, N, Si) gemessen. In Abhängigkeit vom Süßwasserzufluss lag der Salzgehalt zwischen 1 - > 30 ‰. Da das Süßwasser viele Nährstoffe mit sich führte, verhielten sich Salzgehalt und Nährstoffgehalt gegenläufig. In den durch hohe Süßwasserzufuhr stark eutrophierten bis hypertrophen Wasserkörpern gab es extreme Massenentwicklungen (Blüten) mit Kohlenstoffgehalten über 10<sup>10</sup> pg Kohlenstoffgehalt pro Liter (Abbildung 53). Dabei kamen vermehrt salztolerante limnische Arten oder typische Brackwasserplankter vor, die auch ins Wattenmeer ausgetragen wurden und dort zu einer Beimischung führen konnten. Je stärker die Becken mit Wattenmeerwasser geflutet waren, desto mehr glich sich die Artenzusammensetzung und die Dichte der aus dem Wattenmeer an.

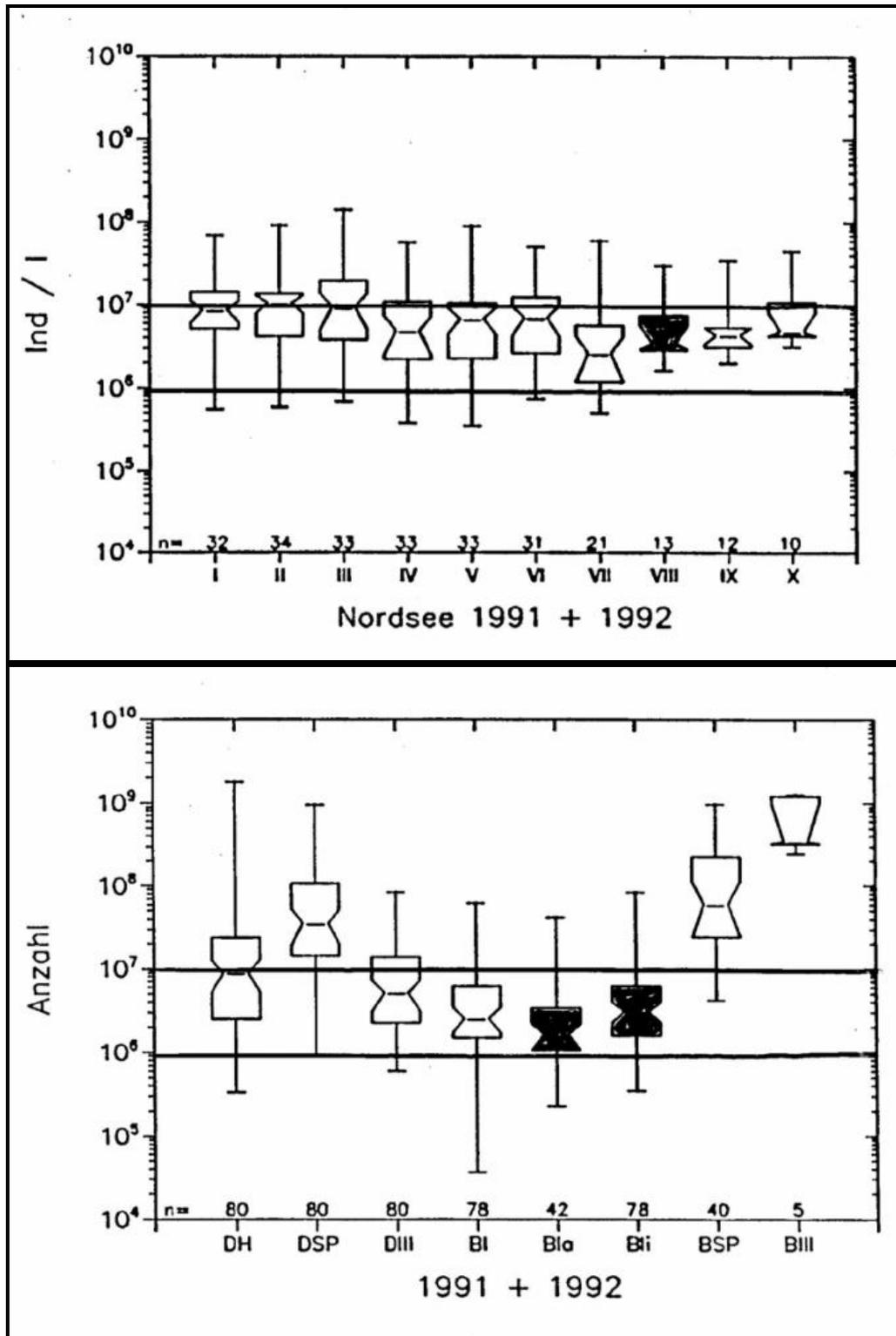
In (Austausch)-Experimenten wurden diese Zusammenhänge belegt. Ein Vergleich durchschnittlicher Besiedlungsdichten des Planktons aus den tidalen Koogbecken (BIi, BIa) mit dem Wattenmeerplankton vor Norderney zeigte auch dort gute Übereinstimmungen (Abbildung 54). Das Geschehen in den unterschiedlichen Becken kann also als insitu-Experiment für das Wattenmeer betrachtet werden. Die „Plankton-Strategie“ lautet also gleichermaßen für Wattenmeer und angrenzende Brackwasserbecken: das Plankton ist quantitativ direkt an die Nährstoffe gekoppelt und verhält sich dabei invers zum Salzgehalt. Je niedriger der Salzgehalt durch Aussüßung von landseitigen Zuflüssen und je höher die Nährstoffkonzentrationen, desto größer sind einerseits Abundanz (oft Blüten) und Biomasse des Phytoplanktons andererseits aber kleiner die Arten und/oder Individuen; gleichzeitig herrschen bestimmte Indikatoren vor (Abbildung 55).



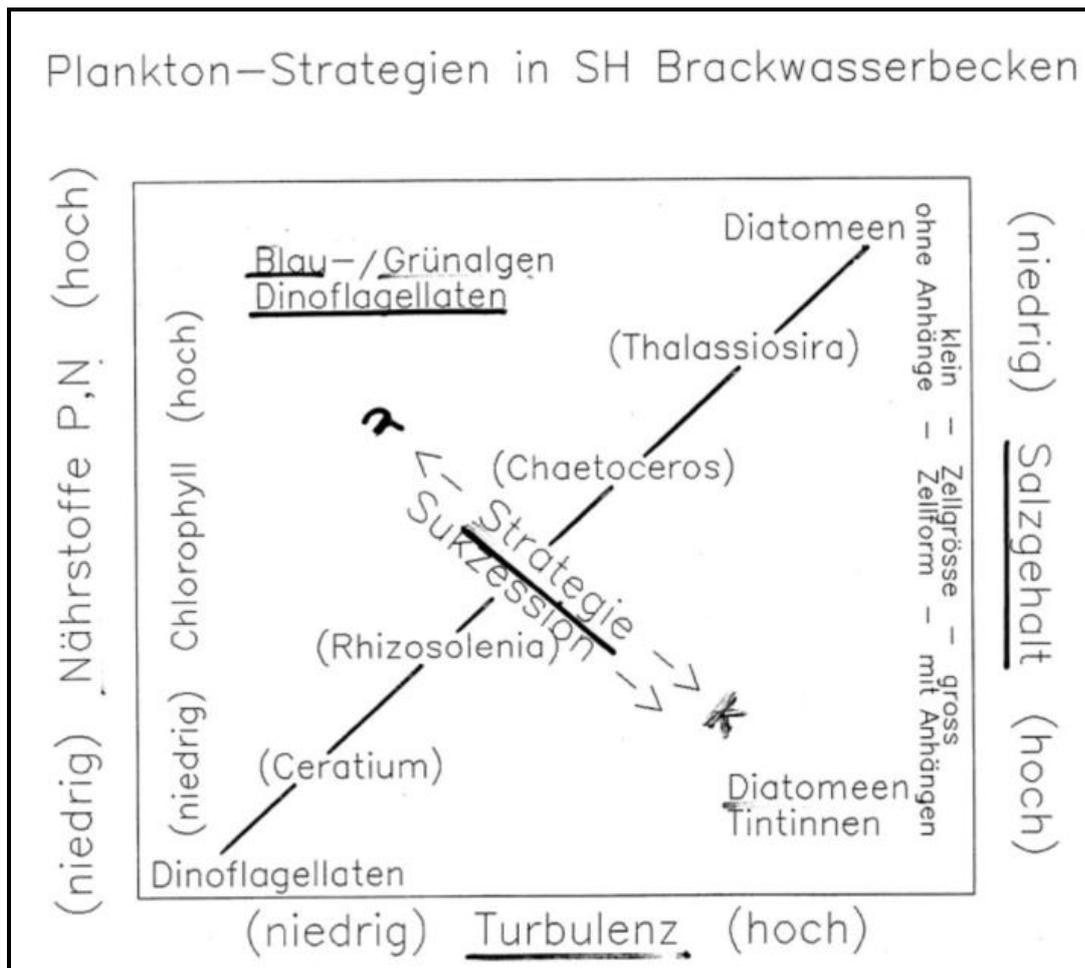
**Abbildung 53:** Notch-Plot-Boxen: Kohlenstoff des gesamten Schöpfplanktons (Anzahl = Ind./l)

Für die Überwachung gilt es daher, sich an der Dynamik des Planktons zu orientieren. Aus den „Plankton-Strategien“ sind einerseits Indikatoren für ein eine gute Wasserqualität anzeigendes

Plankton abzuleiten, andererseits Referenzverhältnisse für einen Küstenabschnitt zu postulieren. Beides sollte Werkzeug für das gegenwärtige Monitoring und die WRRL sein und damit zum Erreichen der politischen Umweltziele dienen.



**Abbildung 54:** Vergleich der Abundanzen des Koog-Planktons mit dem des ostfriesischen Wattenmeeres, März bis November 1991 und 1992 (Daten NLÖ)



**Abbildung 55:** Plankton-Strategien im Schleswig-Holsteiner Brackwasserbecken

### 3.7.6 Zusammenfassung

Im ost- und nordfriesischen Wattenmeer, angrenzenden Speicherkögen und Elbe-Aestuar wurde Mikro- und Nanoplankton unter verschiedenen Nährstoff-, Salzgehalts- und Turbulenzverhältnissen untersucht. Trotz großer Schwankungen in Ort und Zeit gab es für bestimmte Salzgehalte charakteristische Planktonentwicklungen: Halinitätsindikatoren, Größenklassen (excl. limnisch), Größenreduktion, toxische und schaubildende Algen sowie Blüten. Bestimmte Besiedlungsmuster waren trotz hoher Dynamik typisch für distinkte Umweltverhältnisse: Es bestand ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung bzw. Dichte des Phytoplanktons und Eutrophierung, Salzgehalt und Turbulenz mit Besiedlungen von extremen Nanoplankton-Blüten in hypertrophen Wasserkörpern mit niedrigem Salzgehalt und geringer Turbulenz bis hin zu großem Plankton mit mäßiger Anzahl bei geringer Eutrophierung, hoher Salinität und starker Turbulenz! Hieraus wurden „Plankton-Strategien“ für die Brackwasserbecken und das angrenzende Wattenmeer entwickelt.

Es wurden Empfehlungen für Monitoring und WRRL besonders im Hinblick auf Referenzverhältnisse und Indikatoren gegeben.

### **3.8 Untersuchungen der saisonalen biogeochemischen Umsatzprozesse im planktischen System und der Auswirkungen von Eutrophierung anhand von Mesokosmosexperimenten**

*C. Dürselen, Institut für Chemie und Biologie des Meeres Universität Oldenburg; T. Raabe, U. Brockmann, Institut für Biogeochemie Universität Hamburg*

Im Jahr 1999 wurden zusammen mit chinesischen Wissenschaftlern im Frühjahr und Sommer zwei mehrwöchige Mesokosmoskampagnen im Büsumer Hafen durchgeführt. Untersucht wurden die biogeochemischen Umsatzprozesse im Pelagial und die Auswirkungen von Eutrophierung. Sechs Plastiksäcke mit einem Volumen von je 2,5 m<sup>3</sup> waren an einer Driftstation befestigt. Die Säcke wurden mit vorfiltriertem Hafengewasser (1 mm Maschenweite) gefüllt und einmal pro Minute von unten her durch kurzes Einblasen von Luft durchmischt. Drei Säcke wurden jeweils als Kontrollen benutzt, die restlichen drei Säcke wurden zu bestimmten Zeitpunkten mit Nährstoffen aufgedüngt. Im Frühjahr wurde nur einmal Phosphat zugegeben, im Sommer wurden jeden Tag Phosphat, Nitrat und Silikat zuaddiert. Der Haupttank jeder Serie wurde durchgängig alle zwei Stunden beprobt, die Nebentanks sowie der Hafen als Referenz alle sechs Stunden.

#### **3.8.1 Frühjahrsexperiment**

Die Entwicklung der Phytoplankton Frühjahrsblüte konnte bei diesem Experiment über 25 Tage verfolgt werden (Abbildung 56). In den ersten 11 Tagen wurden nur sehr geringe Wachstumsraten für die Primärproduzenten ermittelt. Erst dann setzte nahezu schlagartig ein starkes exponentielles Wachstum der Phytoplanktongemeinschaft ein (Abbildung 57). Fünf Tage später wurden dann in den Tanks der Kontrollserie die maximalen Chlorophyllwerte mit 150 µg/l gemessen. Danach ging die Chlorophyllkonzentration in diesen Ansätzen wieder zurück ehe sie in den letzten Tagen erneut leicht anstieg. In den phosphatgedüngten Tanks dauerte das Wachstum der Primärproduzenten einige Tage länger und es wurden maximale Chlorophyllkonzentrationen von 250 µg/l erreicht. Der typische Tag-Nacht Rhythmus im Chlorophyllgehalt war deutlich ausgeprägt.

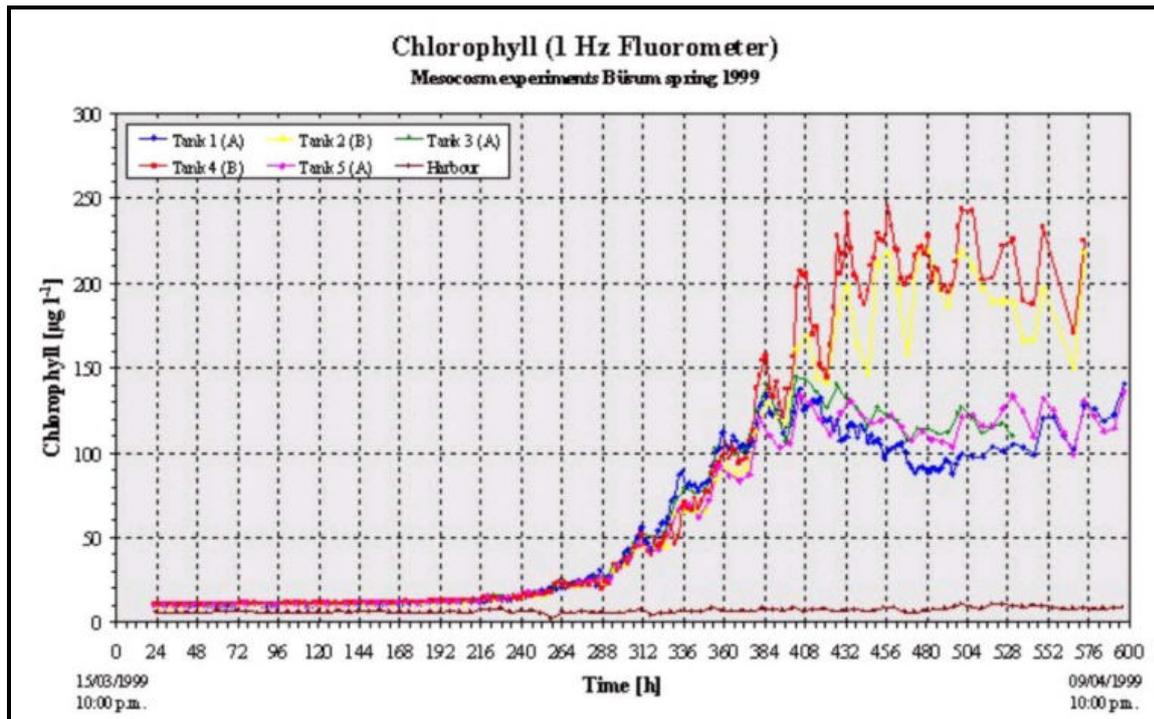


Abbildung 56: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration während des Frühjahrsexperimentes

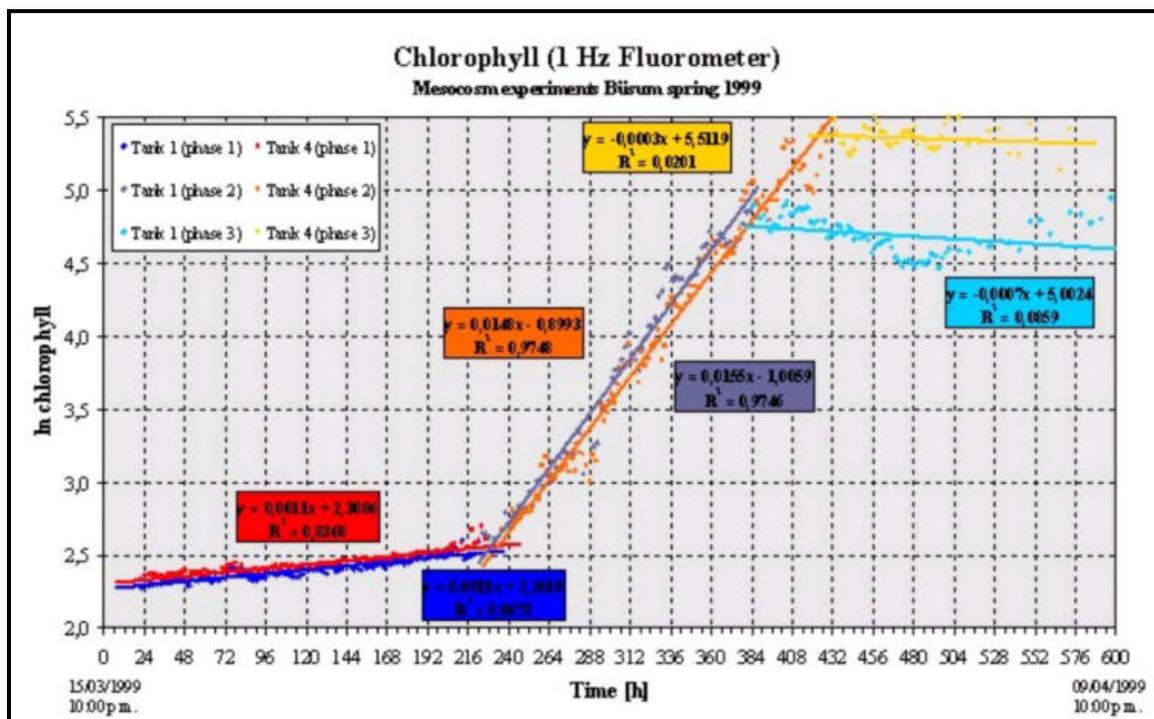


Abbildung 57: Chlorophyllkonzentration als natürlicher Logarithmus. Dies verdeutlicht die verschiedenen Wachstumsphasen mit unterschiedlichen Wachstumsraten

Dominiert wurde die Gesellschaft des Phytoplanktons von wenigen Diatomeen wie *Odontella aurita* (Lyngbye) C.A.Agardh, *Thalassiosira decipiens* (Grunow) Jørgensen, *Thalassiosira punctigera* (Castracane) Hasle and *Asterionellopsis kariana* Grunow. Eine Reihe weiterer

Diatomeen sowie ganz wenige Dinoflagellaten kamen in geringer Dichte vor. Die meisten Nano- und Picophytoplanktongruppen entwickelten sich entsprechend der Gesamtchlorophyllkonzentration.

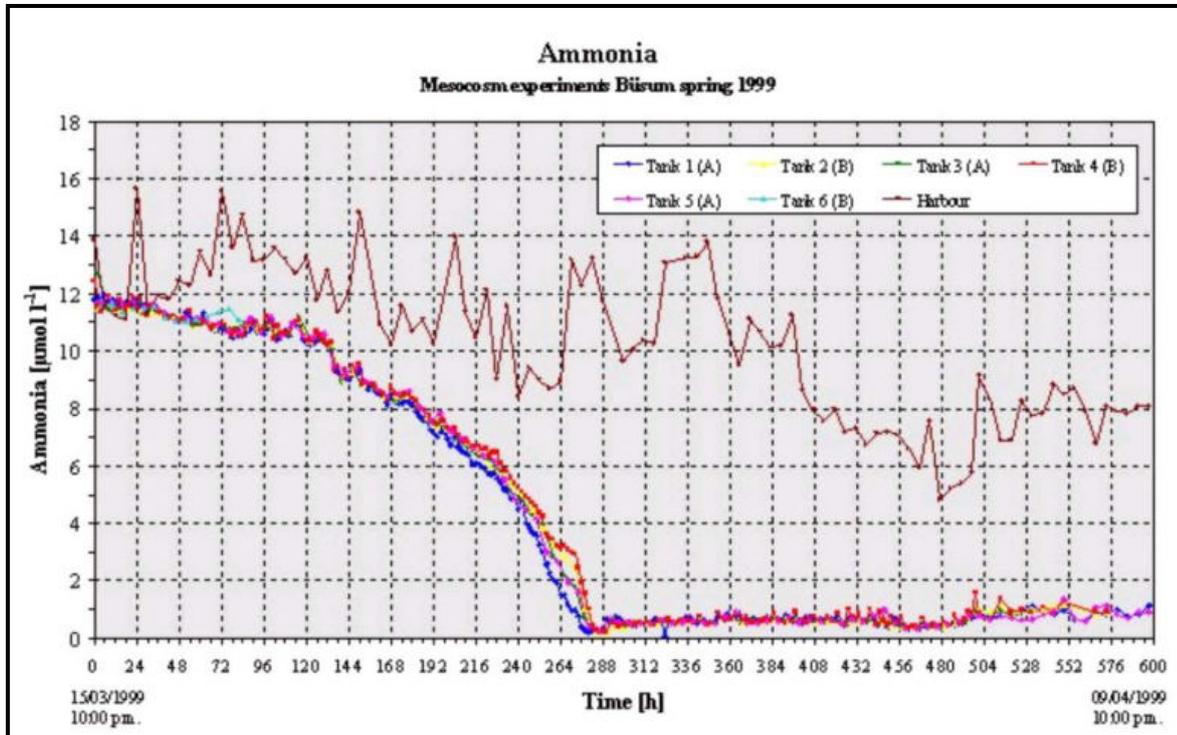


Abbildung 58: Entwicklung der Ammoniumkonzentration während des Frühjahrsexperimentes

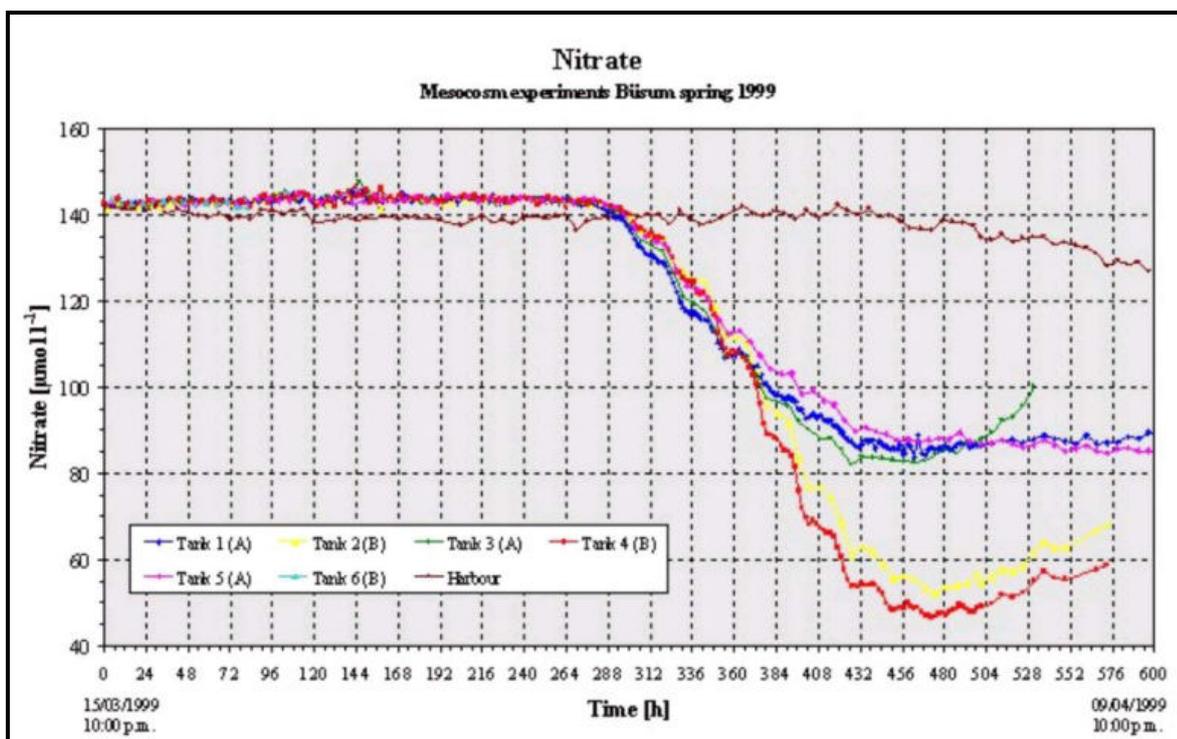


Abbildung 59: Entwicklung der Nitratkonzentration während des Frühjahrsexperimentes

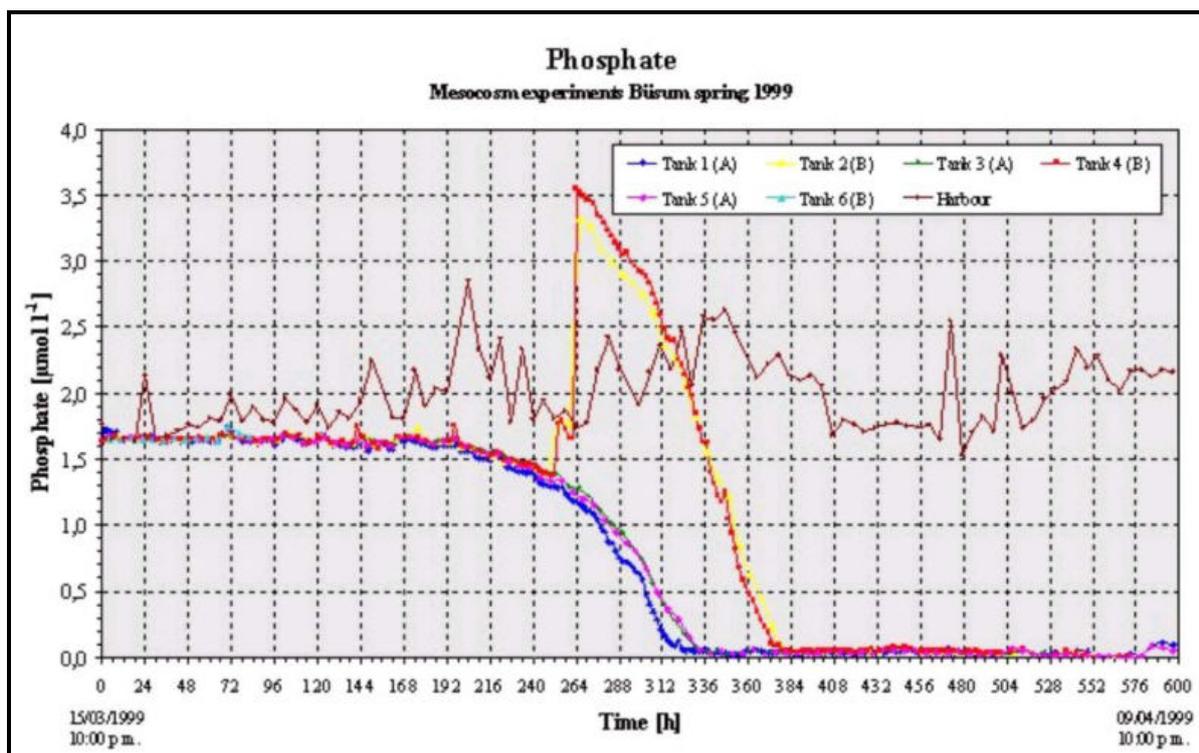


Abbildung 60: Entwicklung der Phosphatkonzentration während des Frühjahrsexperimentes

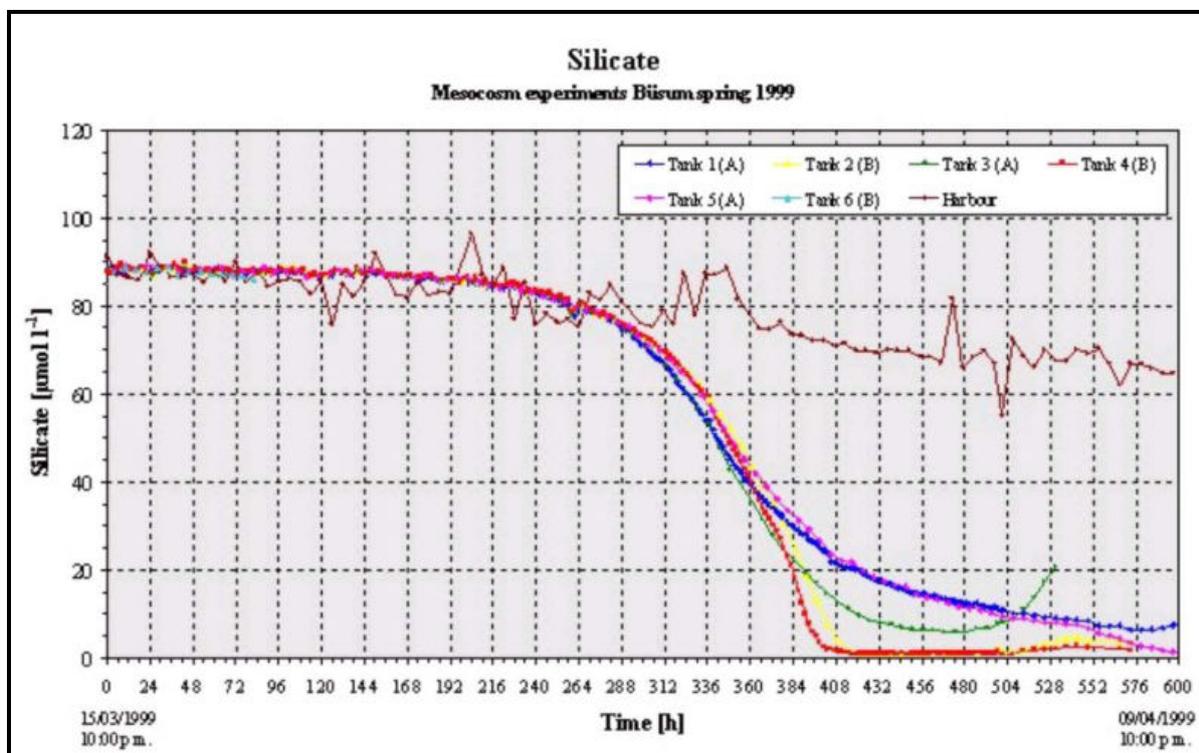


Abbildung 61: Entwicklung der Silikatkonzentration während des Frühjahrsexperimentes

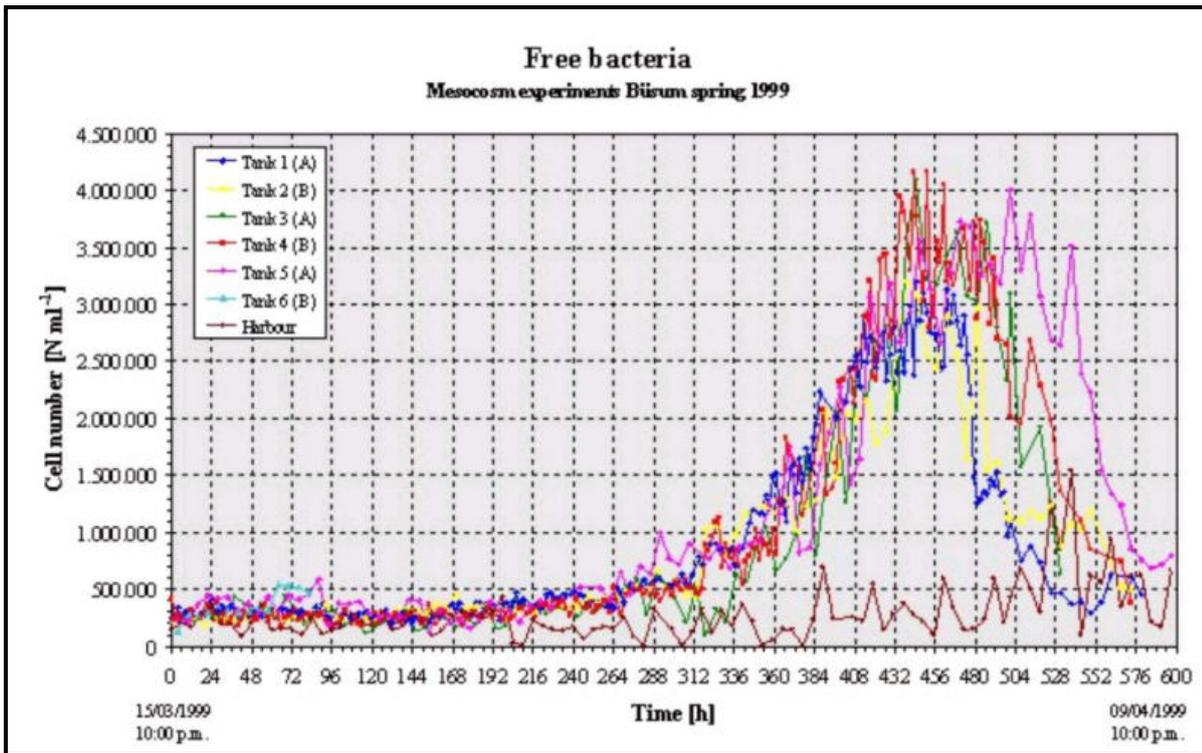


Abbildung 62: Entwicklung der Abundanz freier Bakterien während des Frühjahrsexperimentes

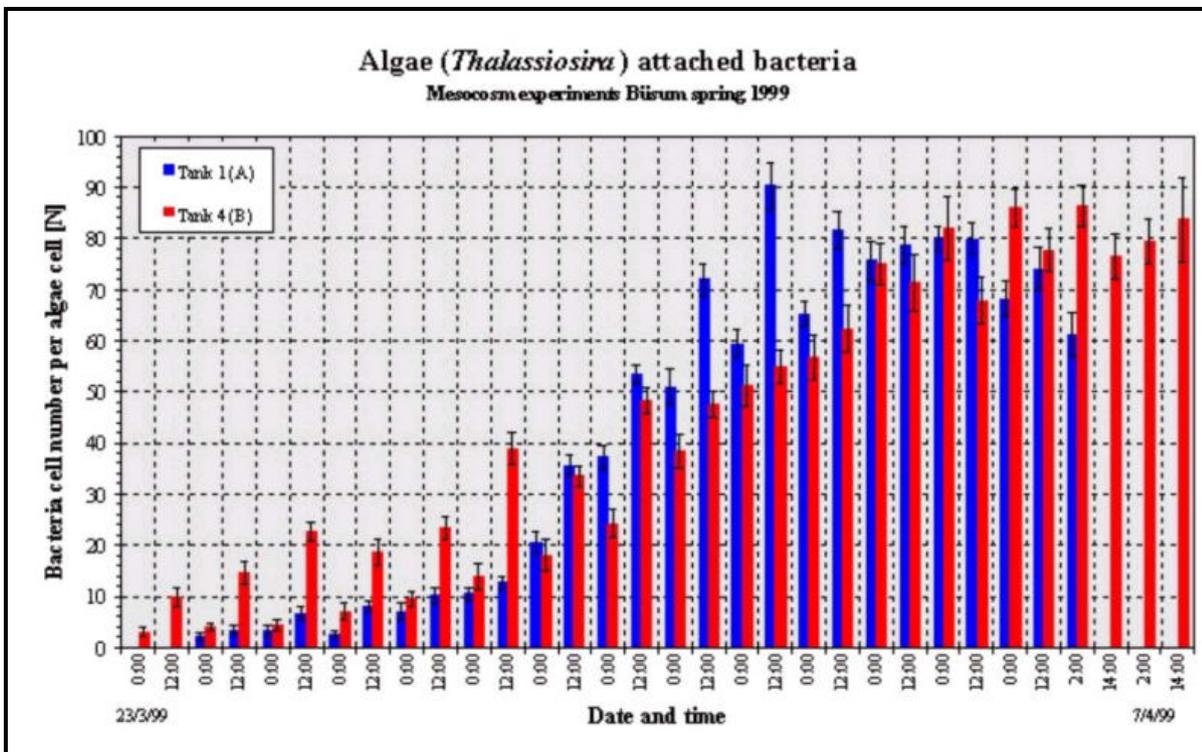


Abbildung 63: Entwicklung der Anzahl der an die Diatomee *Thalassiosira spec.* angehefteten Bakterienzellen während des Frühjahrsexperimentes

Das beschleunigte Wachstum setzte an dem Tag ein, an dem eine deutlich höhere Lichteinstrahlung über einen längeren Tageszeitraum als in der Periode vorher gemessen wurde. Damit stieg auch die Wassertemperatur um fast 1 °C sprunghaft an. Das legt die Vermutung nahe, dass die Kombination dieser beiden Faktoren die Initialzündung für den Beginn der Blüte gewesen ist. Entsprechende Modellberechnungen unterstützen dies. Im umgebenden Hafengewasser und im vorgelagerten Küstengewasser konnte dagegen kein nennenswertes Wachstum der Phytoplanktonorganismen nachgewiesen werden. Das lag möglicherweise u. a. an der dort fehlenden gleichmäßigen Durchmischung, wie sie in den Tanks vorhanden war. Dadurch waren die Organismen dort einer gleichmäßig hohen Beleuchtungsstärke ausgesetzt.

Die Ammoniumkonzentration nahm in allen Tanks zu Beginn ab (Abbildung 58). Ammonium wird aus energetischen Gründen von den Phytoplanktonorganismen als Stickstoffquelle bevorzugt. Erst wenn die Konzentration fast Null ist, wird von den Zellen auch Nitrat aufgenommen. In den Tanks konnte diese Umstellung deutlich beobachtet werden (Abbildung 59). Die Nitratkonzentration in den Tanks war zu Beginn so hoch, dass für diesen Nährstoff keine Limitierung erreicht wurde. Phosphat nahm zu Beginn nur ganz leicht, mit dem Einsetzen des starken exponentiellen Wachstums der Phytoplanktonorganismen aber stark ab und wurde schließlich limitierender Faktor für das Wachstum (Abbildung 60). Sowohl in der Kontrolle als auch in der phosphatgedüngten Serie wuchsen die Primärproduzenten noch drei bis vier Tage weiter, obwohl schon kein Phosphat mehr im Wasser nachweisbar war. Phytoplanktonzellen können Phosphat für einige Zellteilungen speichern. Die Silikatkonzentration im Wasser verringerte sich entsprechend des Wachstums der Diatomeenblüte (Abbildung 61).

Parallel zur Entwicklung des Phytoplanktons stieg auch die Dichte der frei lebenden Bakterien, die während dieses Experimentes ausschließlich aus Kokken bestanden (Abbildung 62). In den Tanks beider Ansätze erreichten sie ein Maximum von etwa 4 Millionen Zellen pro ml. Während der stationären Phase des Phytoplanktons wurde dann ein plötzlicher starker Abfall um fast 85 % in der Abundanz dieser nicht an Partikel gebundenen Bakterien registriert. Stattdessen stieg die Zahl der pro Algenzelle angehefteten Bakterien bis zur stationären Phase deutlich an (Abbildung 63).

### **3.8.2 Sommerexperiment**

Während des Sommer-Experimentes begann die Entwicklung der Phytoplanktongemeinschaft unmittelbar nach dem Start der Ansätze (Abbildung 64). In den Tanks der Kontrollserie gab es

eine leichte Erhöhung der Biomasse, es wurden maximale Chlorophyllkonzentrationen von 80 µg/l gemessen.

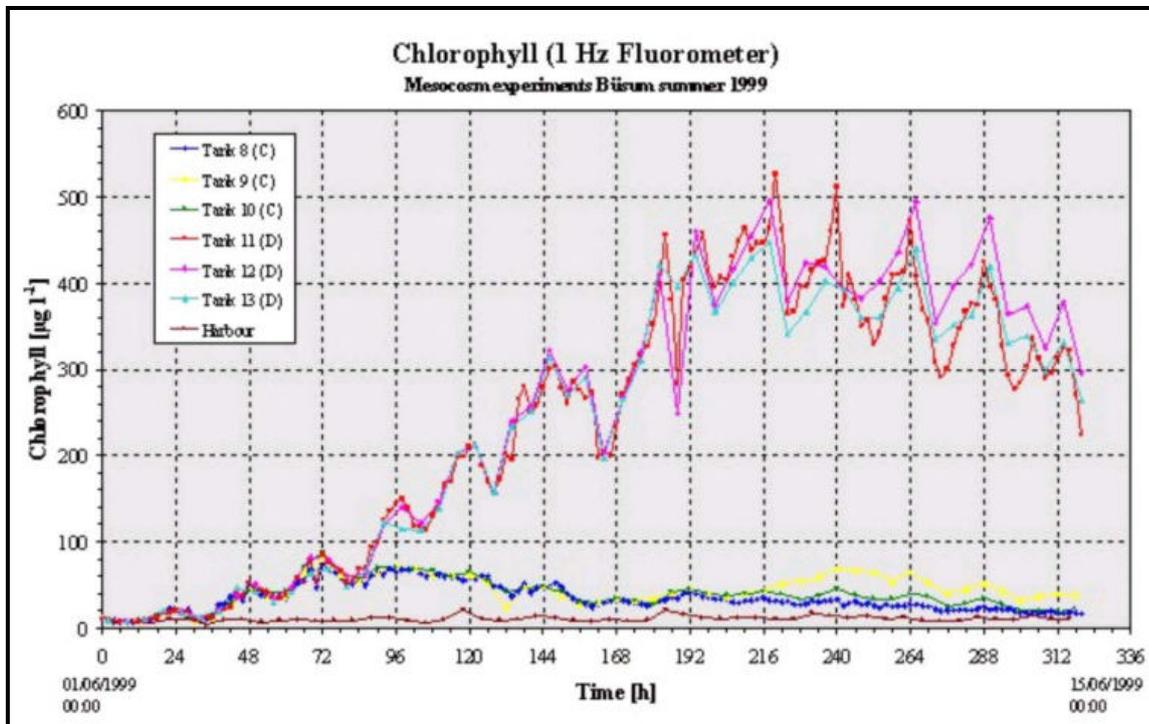


Abbildung 64: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration während des Sommerexperimentes

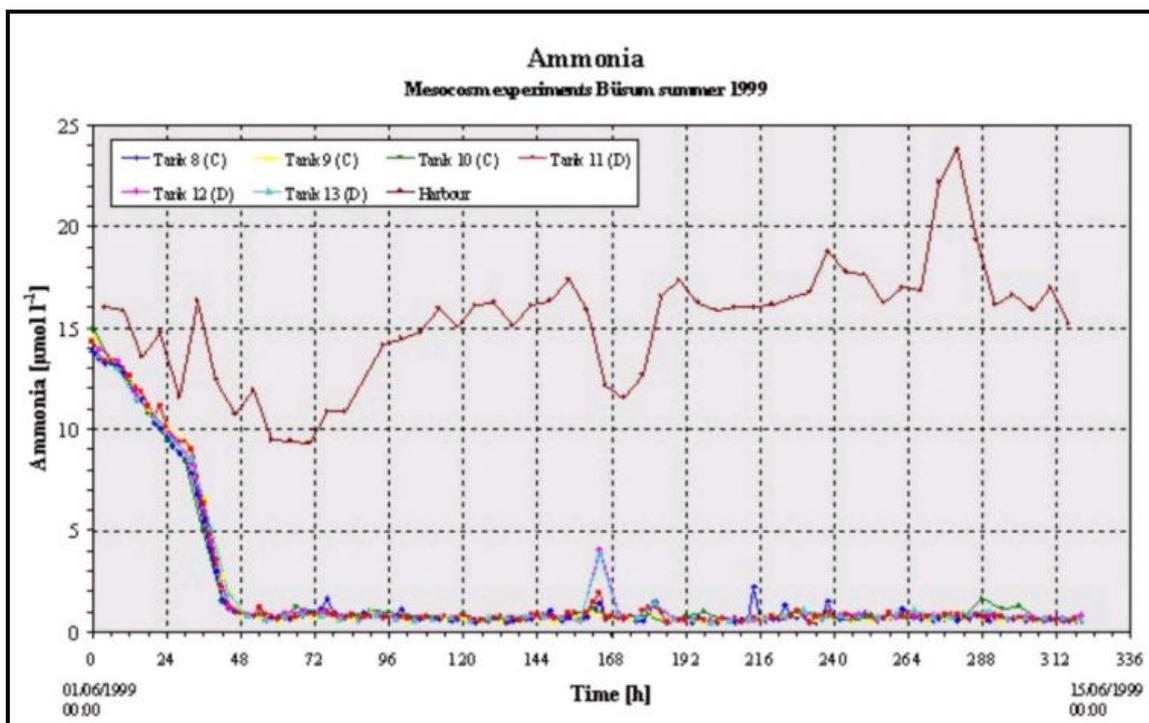


Abbildung 65: Entwicklung der Ammoniumkonzentration während des Sommerexperimentes

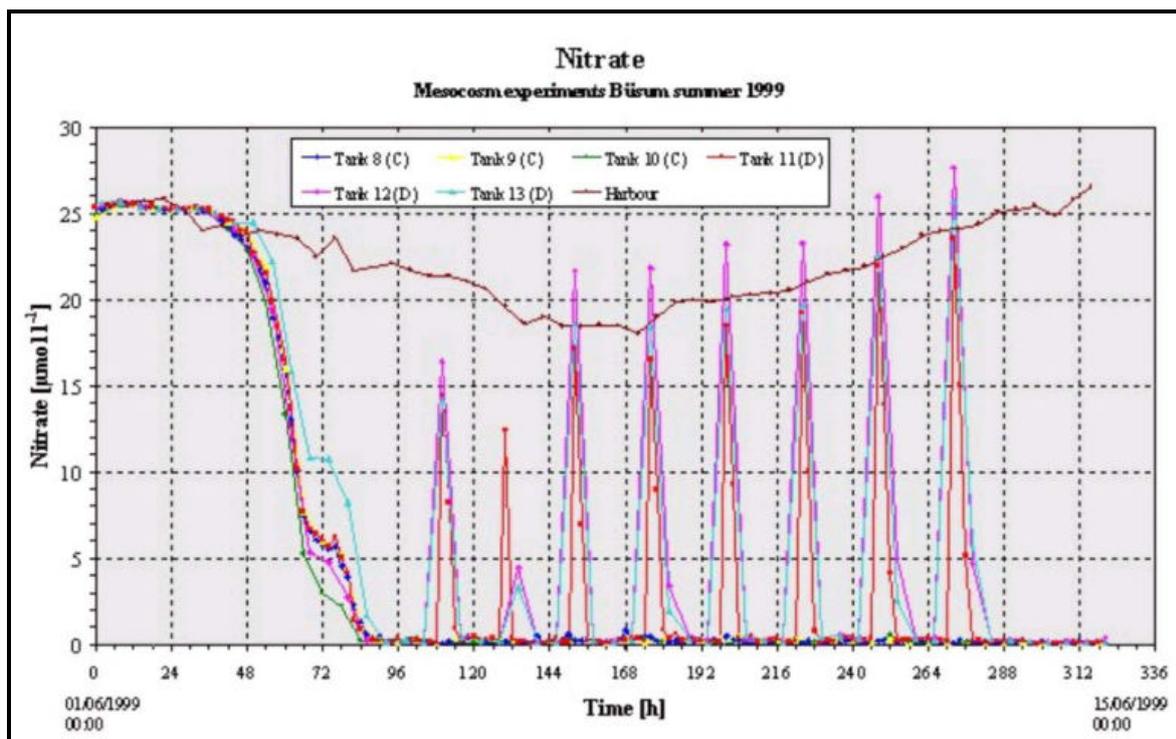


Abbildung 66: Entwicklung der Nitratkonzentration während des Sommerexperimentes

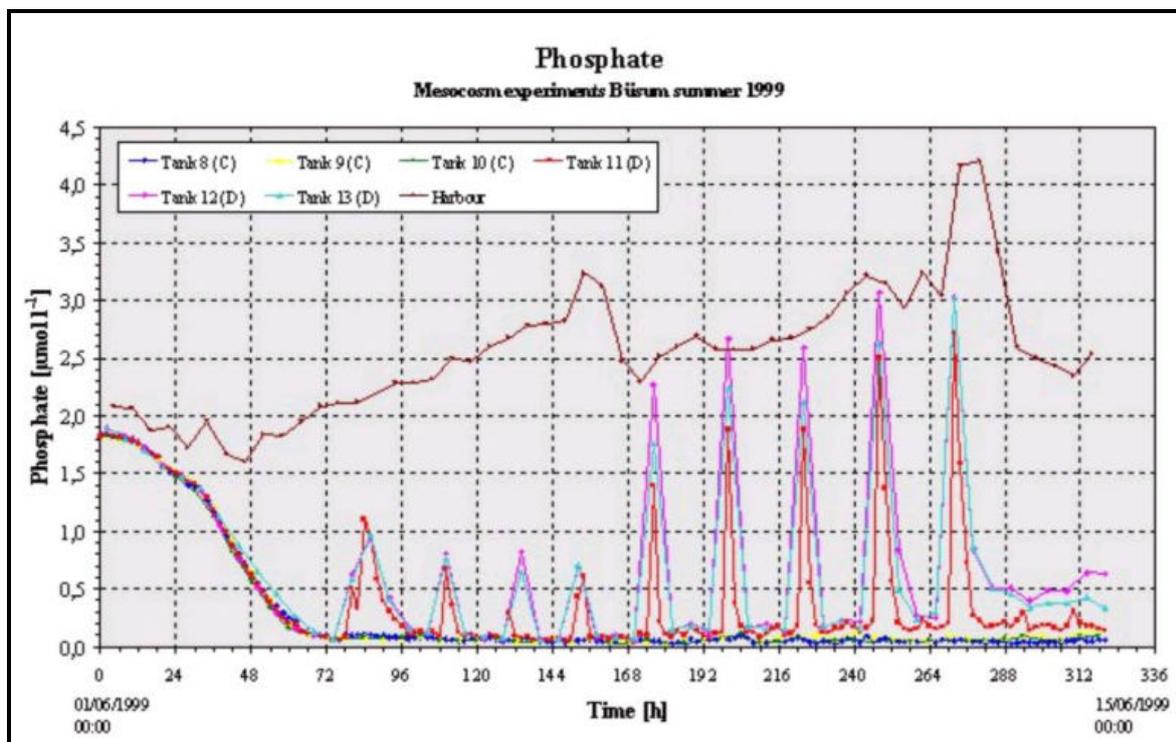
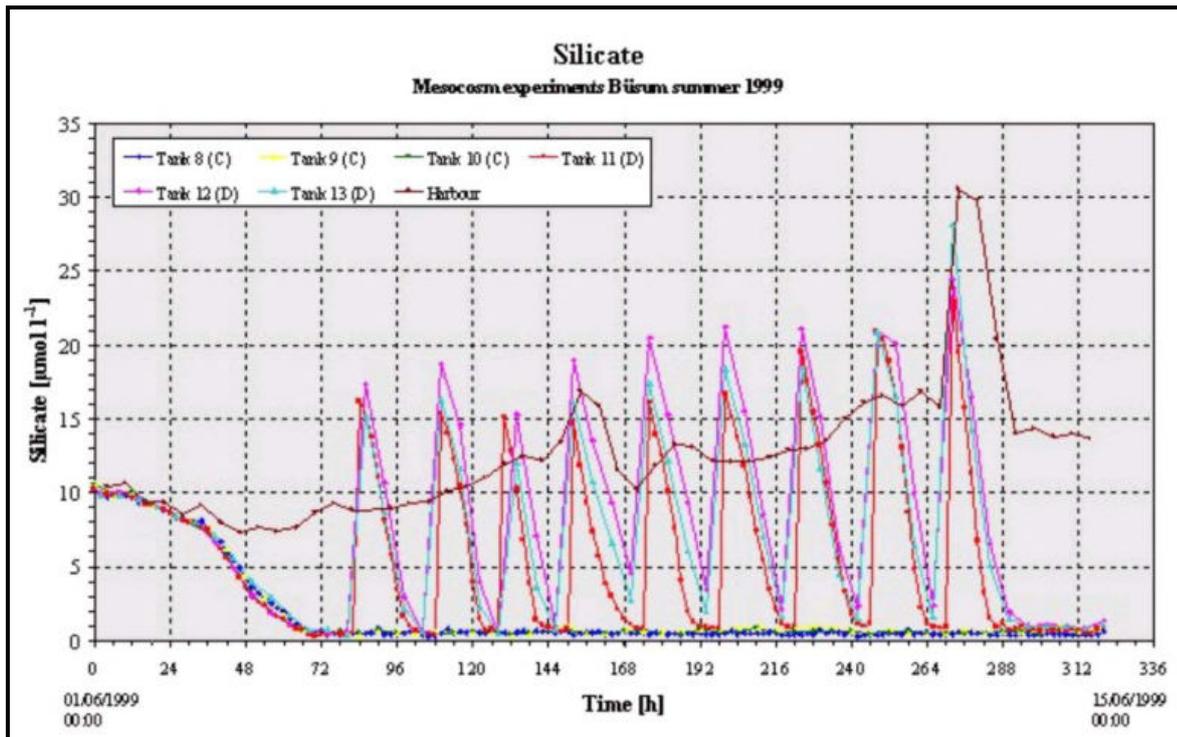
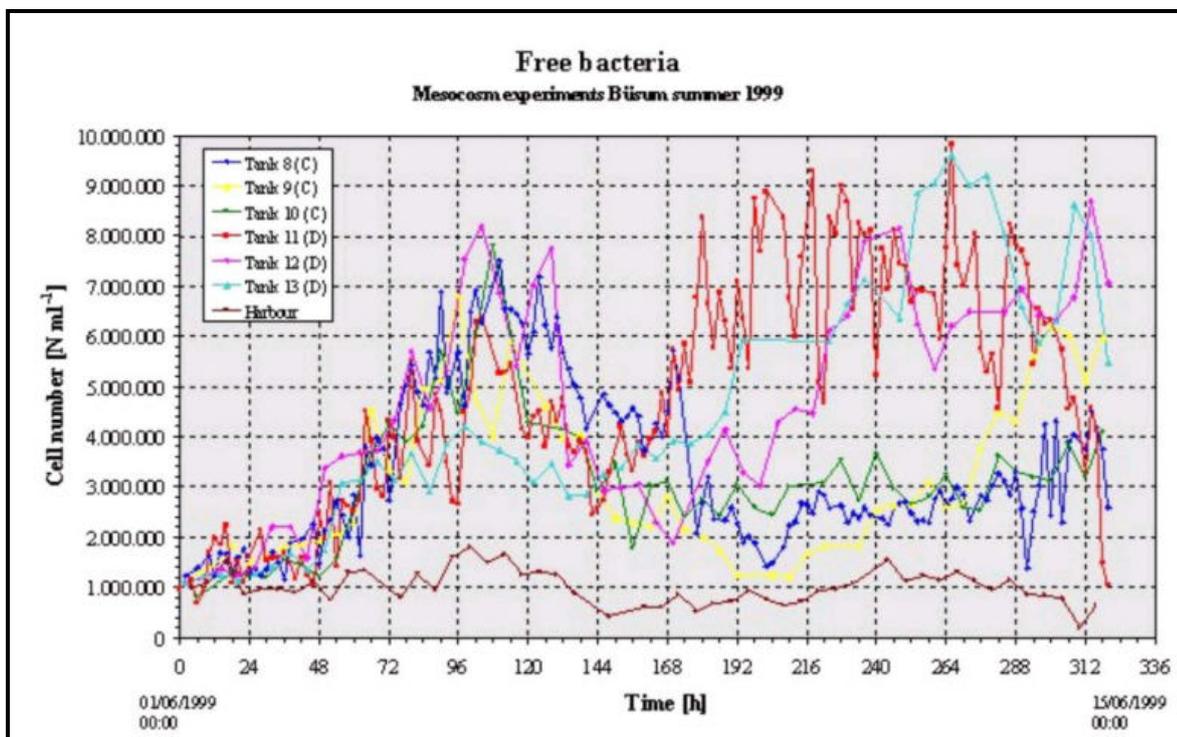


Abbildung 67: Entwicklung der Phosphatkonzentration während des Sommerexperimentes



**Abbildung 68:** Entwicklung der Silikatkonzentration während des Sommerexperimentes



**Abbildung 69:** Entwicklung der Abundanz freier Bakterien während des Sommerexperimentes

Danach verringerte sich der Bestand langsam wieder. Dagegen wurden in den nährstoffge-  
düngten Tanks nach neun Tagen maximale Chlorophyllwerte von  $500 \mu\text{g/l}$  ermittelt. Im umge-

benden Hafenwasser sowie im vorgelagerten Küstenwasser konnte keine nennenswerte Entwicklung beobachtet werden. Wie schon im Frühjahr dominierten Vertreter der Diatomeen die Gemeinschaften: *Lauderia annulata* Cleve, *Thalassiosira decipiens* (Grunow) Jørgensen, *Thalassiosira punctigera* (Castracane) Hasle und *Thalassionema nitzschioides* (Grunow) Mereschkowsky. Die meisten der Nano- und Picophytoplanktongruppen zeigten ihr Abundanzmaximum in der ersten Hälfte des Experimentes. Der Rückgang danach ist vermutlich auf verstärktes Grazing durch Protozoen und Mikrozooplankton zurückzuführen.

Für Ammonium (Abbildung 65) und Nitrat (Abbildung 66) war der gleiche Effekt zu beobachten wie im Frühjahr. Nach drei bis vier Tagen waren alle Nährstoffe nahe Null. Von diesem Zeitpunkt an wurden täglich neue Nährstoffe zuaddiert. Nitrat und Phosphat (Abbildung 67) konnten schon jeweils zwei bis sechs Stunden später erneut nicht mehr nachgewiesen werden. Für das zugegebene Silikat dauerte die Zehrung etwa 24 Stunden (Abbildung 68).

Zu Beginn des Experimentes stammten die frei lebenden Bakterien überwiegend aus der Gruppe der Kokken. Nach fünf Tagen lag deren maximale Dichte in allen Tanks zwischen 6 und 8 Millionen Zellen pro ml. Danach erfolgte in den Kontrolltanks ein starker Abfall innerhalb von drei Tagen etwa wieder auf das Ausgangsniveau von etwa 1 Million Zellen pro ml. Eine erneute Reduzierung der Dichte konnte auch in den gedüngten Tanks beobachtet werden. Sie fiel allerdings nicht so stark aus und wurde gefolgt von einem erneuten leichten Anstieg der Zellzahlen freier Bakterien. In der zweiten Hälfte des Experimentes entwickelten sich dann auch verstärkt Stäbchenbakterien. Sie erreichten in der Dichte maximal 2 Millionen Zellen pro ml in den Kontrolltanks und etwa 5 Millionen Zellen pro ml in den gedüngten Ansätzen am Ende des Experimentes.

### 3.8.3 Vergleich

#### **Frühjahr:**

- (1) Umsätze waren dominiert vom Phytoplankton
- (2) eindeutige bottom up-Kontrolle der Phytoplanktonpopulation durch Nährstoffe
- (3) deutlich wird die Fähigkeit des Phytoplanktons, Phosphat in größeren Mengen zu speichern
- (4) die partikuläre Phase hat große Bedeutung als Mikrohabitat für die Bakterien

#### **Sommer:**

- (1) hohe Primärproduktion, aber auch hoher Grazing-Druck durch Zooplankton - top down-Kontrolle

- (2) hohe Umsätze durch Organismen des „microbial loop“: Bakterien, heterotrophe Nano-flagellaten und andere größere Protozoen

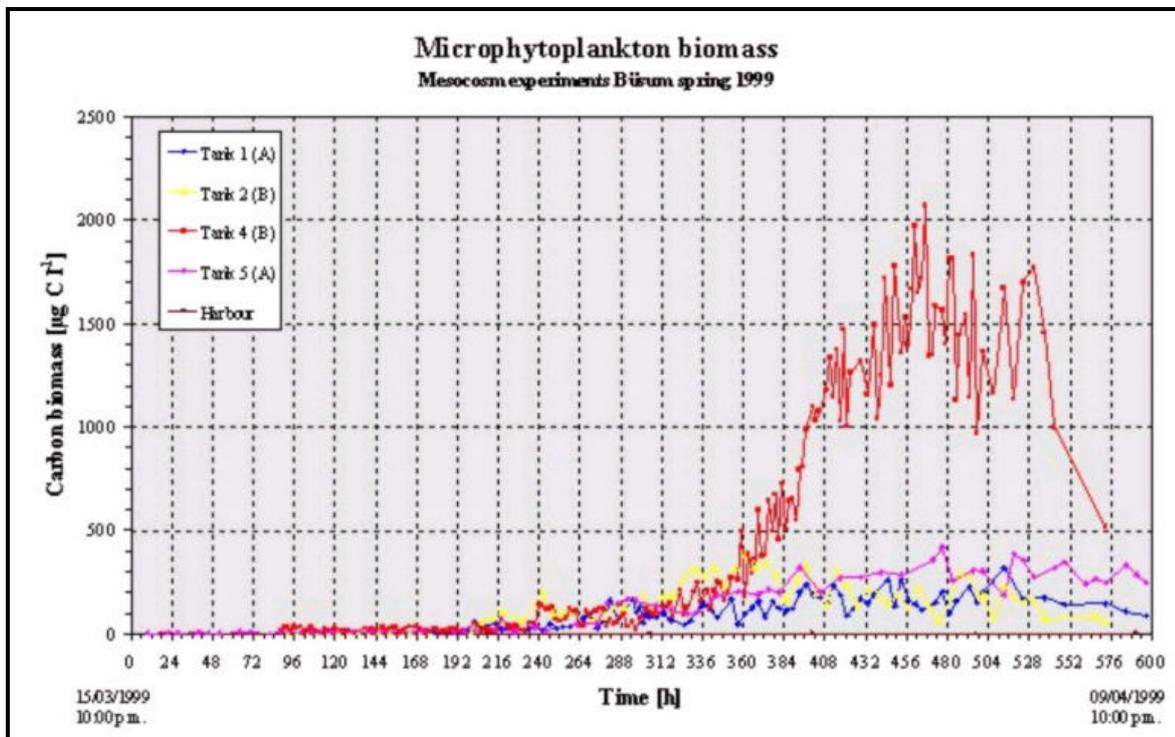
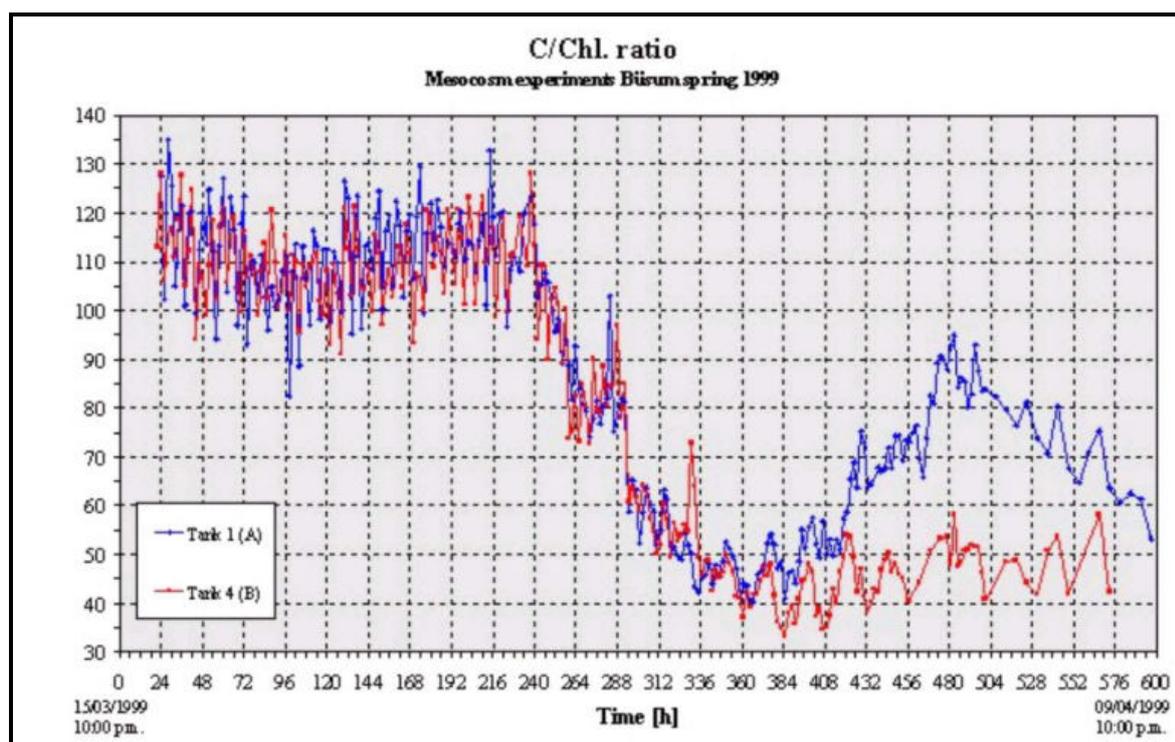


Abbildung 70: Entwicklung der Phytoplanktonbiomasse während des Frühjahrsexperimentes

### 3.8.4 Problem Phytoplanktonbiomasse

Große Probleme ergaben sich bei der Bestimmung der Kohlenstoffbiomasse des Phytoplanktons (Abbildung 70). Diese Werte wurden durch Zählungen der Proben mit Hilfe der Umkehrmikroskopentechnik sowie anschließender Biovolumenberechnung und Konvertierung zu Kohlenstoff berechnet. Dabei ergab sich zwischen den Probenahmen eine sehr große Variabilität, und parallele Ansätze zeigten auf einmal keine Übereinstimmung mehr, so wie sie bei den Chlorophyllmessungen noch deutlich vorhanden war (Problem: Bearbeiter!). Die auf diese Weise maximal ermittelten Kohlenstoffbiomassen im Frühjahr in Tank 4 mit etwa  $2.000 \mu\text{g C/l}$  scheinen noch am realistischsten zu sein. Diese Werte stimmen auch etwa mit den Modellberechnungen überein. Die Kohlenstoffwerte aller anderen Tanks wären damit aber viel zu niedrig. Die auf Basis der durch Zählung ermittelten Kohlenstoffbiomasse beruhenden C/Chl *a*-Verhältnisse liegen mit unter 10 unrealistisch niedrig. Berechnet man die C/Chl *a*-Verhältnisse auf Basis des partikulären Kohlenstoffes, so ergeben sich während der exponentiellen Phase Werte zwischen 40 und 50, die sich im Rahmen der Erwartungen bewegen (Abbildung 71).



**Abbildung 71:** Entwicklung des Kohlenstoff/Chlorophyllverhältnisses während des Frühjahrs-experimentes

### 3.9 Stand der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie im Binnenland sowie Aspekte der Qualitätssicherung – Aktivitäten der Koordinierungsstelle KoBio *M. Sommerhäuser; Universität GH Essen, Institut für Ökologie*

#### *Sauber genügt nicht: Ziele der EU-Wasserrahmenrichtlinie*

Trotz erheblicher Verbesserungen in der Wasserbeschaffenheit der Oberflächengewässer durch Kläranlagenausbau, verbesserte Reinigungstechnik und fast flächendeckende Anschlussgrade befinden sich wohl die meisten europäischen Gewässer unstrittig in einem unbefriedigenden ökologischen Gesamtzustand. Die heutigen Belastungen betreffen in erster Linie die strukturelle (morphologische) Degradation als Folge eines naturfernen Gewässerausbaus und einer wenig ökologisch orientierten Gewässerunterhaltung. Vereinfachend lässt sich sagen, dass zwei Drittel der Bäche und Flüsse in Deutschland heute saprobiell nur noch „mäßig belastet“ sind, über 80 Prozent jedoch strukturell deutlich bis übermäßig geschädigt. Hinsichtlich der Wasserqualität kommen andere, teils neue Belastungsformen mit „Langzeitwirkung“ wie Düngemittel,

Pestizide, hormonäquivalente Stoffe und andere Pharmazeutika auf Wasserwirtschaft und Umweltschutz zu.

Die so genannte Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (kurz: WRRL) setzt sich in dieser Situation zum Ziel, den gesamten Zustand der europäischen Oberflächengewässer und des Grundwassers zu erfassen, zu bewerten und diese in einen besseren ökologischen Zustand zu überführen. Zwei Hauptanliegen werden dabei verfolgt:

1. Schutz und Verbesserung der aquatischen Lebensräume, Erreichung eines “guten ökologischen Zustandes” aller Gewässer bis 2015,
2. Förderung einer nachhaltigen, ausgewogenen und gerechten Wassernutzung.

Für die Umsetzung der WRRL ergeben sich für die Bereiche Oberflächengewässer und Grundwasser vielfältige neue fachliche Anforderungen, die die Entwicklung einer Reihe neuer technischer und rechtlicher Instrumente voraussetzen. Diese sind im besonderen

- ein auf der Biologie beruhender, typspezifischer Ansatz zur Bewertung der Gewässer,
- Planungs- und Managementkonzepte auf der Ebene von Flusseinzugsgebieten,
- vorsorgende Strategien zur Beendigung der Verschmutzung mit gefährlichen Stoffen und
- die öffentliche Information und Beteiligung an der Planung sowie der Einsatz wirtschaftlicher Management- und Planungshilfen.

### ***Fristen und Aufgaben – Vorgaben für Forschung und Verwaltung***

Mit dem Startpunkt 22.12.2000 wurden für alle in der WRRL gestellten Aufgaben Fristen gesetzt, z. B. Maßnahmen zum Grundwasserschutz,

Kriterien chemischer Zustand, Prioritätenliste “Gefährliche Stoffe”:	Dezember 2002
Rechtliche Umsetzung:	Dezember 2003
Bestandsaufnahmen und Bewertung der Flussgebiete:	Dezember 2004
Monitoringprogramm, Öffentlichkeitsbeteiligung:	Dezember 2006
Bewirtschaftungsplan und Maßnahmenprogramme:	Dezember 2009
“Guter Zustand” in Oberflächengewässern u. Grundwasser:	Dezember 2015

Den ersten wichtigen Einschnitt für die Wasserwirtschaft und die Verfahrensentwickler in Forschung und Entwicklung stellt damit der Dezember 2004 dar: Bis zu diesem Zeitpunkt müssen innerhalb der Flussgebiete Bestandsaufnahmen und Bewertungen abgeschlossen (und gemeldet) sein. Um allein diese Aufgaben erfüllen zu können, müssen in jedem Mitgliedsstaat zunächst die verschiedensten Instrumente entwickelt werden, v. a.

- eine einheitliche Gewässertypologie für Fließgewässer und Seen sowie die Festlegung der typspezifischen Referenzbedingungen (entsprechen etwa dem sehr guten ökologischen Zustand) und
- neue, ganzheitliche Bewertungsverfahren nach gewässertypspezifischen Leitbildern (die Bewertung erfolgt als integrierte biologische Bewertung anhand von vier Qualitätskomponenten).

### ***Begriffsbestimmungen und Beispiele***

Bevor der fachliche Arbeitsstand zum Komplex „Bestandsaufnahmen und Bewertung der Flussgebiete“ in den einzelnen Teilthemen skizziert wird, wird zunächst jeweils eine kurze Begriffsbestimmung gegeben:

#### Typologie:

Jede Typologie versucht, individuelle Vielfalt überschaubar zu machen, ein Gewässertyp fasst individuelle Gewässer nach gemeinsamen Merkmalen zusammen (z. B. „Sandbach“, „Karstfluss“). Ein Typ ist immer ein „Idealfall“. Typisiert werden müssen alle Oberflächengewässer, dazu gehören Flüsse und Seen, Übergangsgewässer (z. B. Flussmündungen im Küstenbereich) sowie Küstengewässer (1-Seemeilen-Zone).

Abgeleitet wurden für die Zwecke der WRRL im Binnenland aktuell 15 Seentypen und ca. 20 Fließgewässertypen. In beiden Fällen beruht die Ausweisung der Gewässertypen einerseits auf „top down“-Ableitungen, ausgehend von geologischen, geomorphologischen und geochemischen Grundlagen, andererseits auf den bereits vorhandenen „bottom up“-Erfahrungen aus den Bundesländern oder bestimmten Regionen.

Für die Fließgewässer ist für die „top down“-postulierten, biozönotisch relevanten Typen (SCHMEDTJE et al. 2001) aktuell eine Teilvalidierung in Form von Ähnlichkeitsberechnungen anhand ca. 800 konkreter, homogener Datensätze erfolgt, bei der sich die meisten der Typen bestätigen ließen.

Zum Themenbereich Typisierung wurde Ende November 2002 von KoBio ein großer Workshop durchgeführt, der einen vorläufigen Abschluss der gewässertypologischen Arbeiten zum Ziel hatte. Den sich daraus ergebenden Sachstand zeigt Tabelle 25 für den Bereich Fließgewässer, die in ähnlicher Form Gegenstand der sog. „Musterverordnung“ für die Länder sein soll.

**Tabelle 25:** Liste der biozönotisch bedeutsamen Fließgewässertypen Deutschlands“ (Stand 3.12.2002)

<b><u>Ökoregion 4: Alpen, Höhe &gt; 800 m</u></b>	
TYP 1:	Stein-, kies- und blockgeprägte, Fließgewässer der Kalkalpen (kleines und mittelgroßes EZG <sup>1)2)</sup> )
<b><u>Ökoregionen 8 und 9: Mittelgebirge und Alpenvorland, Höhe ca. 200 – 800 m</u></b>	
TYP 2:	Stein- und kiesgeprägte Fließgewässer des tertiären Hügellandes und des Alpenvorlandes (kleines EZG)
TYP 3:	Kiesgeprägte Fließgewässer der Jungmoränen des Alpenvorlandes (kleines EZG)
TYP 4:	Kies- und steingepägte Fließgewässer des Alpenvorlandes wie Iller, Lech und Isar (mittelgroßes und großes EZG)
TYP 5:	Stein- und kiesgeprägte Fließgewässer des silikatischen Mittelgebirges (kleines EZG)
TYP 5(a):	Stein-, sand- und kiesgeprägte Fließgewässer des Buntsandsteins (kleines EZG)
TYP 6:	Lösslehm- und kiesgeprägte Fließgewässer der Löss- und Keupergebiete (kleines EZG)
TYP 7:	Kies- und steingepägte Fließgewässer der Kalkgebiete (kleines EZG)
TYP 9 <sup>3)</sup> :	wie Typen 5, 6 und 7 (mittelgroßes und großes EZG)
TYP 10 <sup>3)</sup> :	Kiesgeprägte Ströme wie Hoch- und Oberrhein, bayerische Donau und Untermain (sehr großes EZG)
<b><u>Ökoregion 14: Norddeutsches Tiefland, Höhe &lt; 200 m</u></b>	
TYP 11:	Organisch geprägte Fließgewässer (kleines EZG)
TYP 12:	wie TYP 11 ( mittelgroßes EZG und großes EZG)
TYP 14:	Sandgeprägte Fließgewässer der Sander und sandigen Aufschüttungen (kleines EZG)
TYP 15 <sup>3)</sup> :	wie TYP 14 (mittelgroßes und großes EZG)
TYP 16:	Kiesgeprägte Fließgewässer der Moränen, Flussterrassen und Verwitterungsgebiete (kleines EZG)
TYP 17:	wie TYP 16 (mittelgroßes EZG)
TYP 18:	Löss-lehmgeprägte Fließgewässer der Börden (kleines EZG)
TYP 18(b):	wie TYP 18 (mittelgroßes EZG)
TYP 19:	Sand- und organisch geprägte Niederungs-Fließgewässer (kleines EZG)
TYP 20 <sup>3)</sup> :	Sand- und kiesgeprägte Ströme wie Elbe, Weser, Oder und Rhein (sehr großes EZG)
TYP 21:	Schlickgeprägte Fließgewässer (kleines und mittelgroßes EZG)
TYP 22:	Seeausflussgeprägte Fließgewässer (kleines und mittelgroßes EZG)

**Erläuterungen:**

- 1) EZG = Einzugsgebiet,
- 2) Zu den Größenangaben der Fließgewässer nach Einzugsgebietsgrößen: Die Größenangaben der EZGe beziehen sich auf die Kategorien der WRRL. Da sich die biologische Ausprägung der Fließgewässer im Längsverlauf in den jeweiligen Ökoregionen nicht in gleicher Weise mit der Änderung der Größenklasse des EZGes ändert, wird darauf hingewiesen, dass die Angaben einen orientierenden Charakter haben. Ein Größenklassensystem, dass die Ökoregionen stärker berücksichtigt, wird in 2003 vorgelegt; die Grenzen können sich dabei nach oben verschieben.  

Kleines EZG („Bach“):	10-100 km <sup>2</sup>
Mittelgroßes EZG („Kl. Fluss“):	ca. >100-1.000 km <sup>2</sup>
Großes EZG („Gr. Fluss“):	ca. >1.000-10.000 km <sup>2</sup>
Sehr großes EZG („Strom“):	ca. >10.000 km <sup>2</sup>
- 3) Die in der Tabelle aufgeführten Typen lassen längszonale biozönotische sowie prägende zoogeographische Unterschiede unberücksichtigt. Diese sind jedoch bei der Festlegung typspezifischer biologischer Referenzbedingungen einzubeziehen. (Hinweis bezogen besonders auf Qualitätskomponente Fische.)

Alle gewässertypologischen Arbeiten sollen im Jahr 2003 abgeschlossen werden. Eine zusammenfassende Darstellung zum Sachstand Typologie wird gegenwärtig unter Beteiligung der LAWA und von KoBio erstellt. Informationen demnächst unter [www.kobio.de](http://www.kobio.de).

#### Referenzgewässer:

Grundlage für die Aufstellung von Gewässertypen, aber auch Ausgangspunkt der Bewertung nach den Vorgaben der WRRL müssen möglichst naturnahe Referenzgewässer bzw. Referenzzustände sein. Da sich in der Realität kaum noch für alle Gewässertypen solche gänzlich oder fast gänzlich unbeeinflussten Standorte finden lassen, müssen die Typen in der Regel durch Rekonstruktion oder Modellierung ergänzt werden. Diese bewahren davor, “best available”-Zustände zur alleinigen Grundlage von Bewertung und Management zu machen. Möglichkeiten der Rekonstruktion sind z. B. historische oder paläolimnologische Verfahren. Weitere Konstruktionen können über Extrapolation oder die Prognose von potenziellen Biozönosen anhand abgeleiteter potenziell natürlicher Strukturen geleistet werden.

Die genaue Auslegung der Definition zu Referenzgewässern ist Arbeitsfeld einer eigenen Arbeitsgruppe auf EU-Ebene und wird in Strategiepapieren ausführlich behandelt. Nähere Informationen hierzu u. a. unter [www.wasserblick.net](http://www.wasserblick.net). Listen möglicher geeigneter Referenzgewässer werden gegenwärtig seitens der LAWA zusammengestellt, dabei werden Vorschläge aus den Bundesländern berücksichtigt.

#### Flussgebietsmanagement:

Aufgaben des Flussgebietsmanagements umfassen – stark vereinfacht – die Komplexe Darstellung des Ist-Zustandes mit allen Einflussgrößen (Stoff- und Wasserhaushalt, Biozönosen, Bewertung), die Modellierung möglicher Maßnahmen, die Komponente Sozioökonomie und die Entwicklung von Management-Instrumenten. Besonders für den Aufgabenbereich Flussgebietsmanagement ist das Prinzip der Inter- und Transdisziplinarität wesentlich.

Zu diesem vielschichtigen Aufgabenbereich werden in einigen, in der Regeln größeren Verbundprojekten Vorlagen für die Bewirtschaftungspläne an Fallbeispielen z. B. zu den Flussgebieten Ems, Havel, Mulde, Ruhr, Weiße Elster entwickelt (nähere Hinweise zu allen Projekten unter [www.kobio.de](http://www.kobio.de)).

#### Bewertung:

Ein WRRL-taugliches Bewertungsverfahren muss alle Anforderungen der Richtlinie erfüllen, dazu muss es Gewässertyp-spezifisch angelegt sein, d. h. vor allem bezogen sein auf typ-

spezifische Referenzbedingungen, eine integrale Bewertung aller Auswirkungen auf die Biozönose leisten und mit entsprechenden Verfahren in anderen Ländern vergleichbar sein (Stichwort „Interkalibrierung“).

Hilfreich in Hinblick auf das Flussgebietsmanagement, besonders die Ursachenermittlung und die Gütemodellierung, ist ein Indikationssystem, das mehr Informationen als bisher übliche Verfahren zu liefern in der Lage ist.

Aufbauend auf dem Verfahren des abgeschlossenen EU-Vorhabens AQEM und nationalen Vorläuferprojekten wird z. B. gegenwärtig ein neues Bewertungssystem für Fließgewässer in Deutschland entwickelt. Das Grundprinzip wird ein multimetrisches Verfahren sein, das modular verschiedene Einflussgrößen abzubilden in der Lage ist. Ein vom Umweltbundesamt und der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) finanziertes Verbundvorhaben entwickelt hierzu für alle ca. 20 deutschen Fließgewässertypen und die Qualitätskomponente Makrozoobenthos die erforderlichen Werkzeuge. Andere Forschungsvorhaben widmen sich den anderen Qualitätskomponenten Fische, Makrophyten/Phytobenthos und Phytoplankten bzw. der Bewertung der Seentypen Deutschlands. Eine erste Übersicht hierzu findet sich ebenfalls unter [www.kobio.de](http://www.kobio.de).

### ***Aufgaben und Strukturen der Koordinationsstelle KoBio***

Aufgabe der Koordinationsstelle mit dem Acronym „KoBio“ („Koordination biologische Bewertung“) ist die „Wissenschaftliche Begleitung des Förderschwerpunktes Flusseinzugsgebietsmanagement des BMBF im Teilbereich Entwicklung Biologischer Bewertungsverfahren“, wie der offizielle Titel dieses Projektes lautet (Förderkennzeichen 0330297).

Die Aufgaben und Ziele von KoBio im Einzelnen:

- Aufbau und Betrieb einer zentralen Informations- und Koordinationsstelle für einen effizienten Informationsaustausch
- Projektbesuche sowie Durchführung von Workshops zu Einzelfragen
- Abstimmung von themenverwandten BMBF-, LAWA- und BMU/UBA-Vorhaben unter besonderer Berücksichtigung der Ziele der WRRL
- Beschaffung und Weiterleitung von Informationen von außerhalb, soweit sie von Belang für die Arbeit der Projekte sind; dies gilt insbesondere für neue Entwicklungen auf europäischer Ebene bezogen auf
  - Informationen über den internationalen Arbeitsstand hinsichtlich der WRRL,
  - technische Regelungen zur Umsetzung der WRRL,
  - Entwicklungen im Bereich der Standardisierung von biologischen Untersuchungs- und Messmethoden (DIN, CEN, ISO) und

- Informationen über internationale Projekte zum Thema.

Als besonders wichtig wurde von LAWA und UBA die zeitnahe Einspeisung von praxisrelevanten, anwendungsreifen Projektergebnissen in die LAWA-Arbeitshilfe angesehen und umgekehrt die Information der Vorhaben über die Anforderungen der Wasserwirtschaft.

Die Koordinationsstelle wurde administrativ der Universität Essen, Institut für Ökologie, Abteilung Hydrobiologie zugeordnet, sie arbeitet jedoch mit hochschulunabhängigen Büro- und Kommunikationsstrukturen.

Begleitet wird KoBio von einem wissenschaftlichen Beirat, der sich aus Vertretern der Deutschen Gesellschaft für Limnologie e.V. (DGL), den Expertengruppen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), dem Umweltbundesamt (UBA), der Senatskommission Wasserforschung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und Gremien der Normung (DIN-Institut, CEN) zusammensetzt.

KoBio betreut z. Z. ca. 35 Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zur Umsetzung der WRRL im Bereich Wasser mit dem Schwerpunkt Biologie und biologische Bewertung. Diese Projekte lassen sich folgenden Clustern zuordnen:

- Bereich Küste (Typologie, Bewertung, Management),
- Bereich Binnenland (Typologie und Bewertung),
- Bereich Binnenland (Einzugsgebietsmanagement i. e. S.).

Nähere Informationen zu KoBio bei SOMMERHÄUSER & FRIEDRICH (2003) und in der genannten Website.

### ***Qualitätssicherung in der Limnologie*** (mdl. Mitteilung P. Haase, 2003)

Auf der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Limnologie e. V. (DGL) in Magdeburg wurde auf Initiative von Herrn Prof. Friedrich (seit 2002 KoBio) ein Arbeitskreis „Qualitätssicherung“ gegründet. Aufgaben und Zielsetzung des Arbeitskreises sind:

- Dokumentation limnologischer Untersuchungen, Standardisierungen;
- Erhebung und Speicherung der Daten in einer (auch später noch) überprüfbar Form;
- Schulungen (einheitliche Methodik);
- Zertifizierung für Labore, die an Schulungen und Überprüfungen teilnehmen;
- Überprüfung/Audit.

Konkret setzt sich der Arbeitskreis u. a. die Erstellung eines methodischen Handbuches zur Standardisierung von Makrozoobenthosaufsammlungen in Fließgewässern vor dem Hintergrund der EU-WRRL und für den Bereich Phytoplankton die Vorbereitung einer Empfehlung für eine standardisierte Untersuchungsmethodik (Utermöhl-Technik) und Qualitätskontrolle als Vorlage für CEN WG2 zur Aufgabe.

Angestrebt wird eine enge Zusammenarbeit mit der Qualitätssicherungsstelle des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee am Umweltbundesamt sowie den aktuellen Forschungsprojekten von LAWA, UBA, BMBF und EU. Die derzeitige Leitung des Arbeitskreises haben Dr. Peter Haase (Forschungsinstitut Senckenberg), Privatdozent Dr. Daniel Hering (Universität Duisburg-Essen) und Dr. Petra Schilling (UBA) inne.

### *Literatur*

**SOMMERHÄUSER, M. & G. FRIEDRICH (2003):** EG-Wasserrahmenrichtlinie und BMBF-Förderschwerpunkt „Flusseinzugsgebietsmanagement“ – wissenschaftliche Begleitung durch die Koordinationsstelle KoBio. – KA – Abwasser, Abfall 50 (4): im Druck.

**SCHMEDITJE, U.; M. SOMMERHÄUSER; U. BRAUKMANN; E. BRIEM; P. HAASE & D. HERING (2001):** ‚Top down - bottom up‘-Konzept einer biozönotisch begründeten Fließgewässertypologie Deutschlands. - Deutsche Gesellschaft für Limnologie (DGL) – Tagungsbericht 2000 (Magdeburg), Tutzing: 147-151.

## 4 Poster

### 4.1 Ereignis-gesteuerter Probennehmer für organische Spurenstoffe (EPOS)

*N. Theobald, C. Möhlenkamp; Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie*

# EPOS

## Event Controlled Sampler for Organic Micropollutants in Sea Water

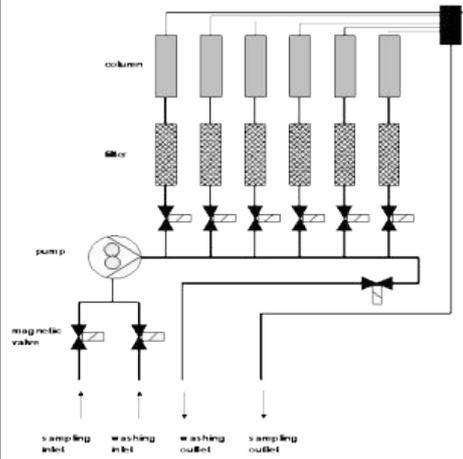
**Aims**

A water sampling system has been developed in order to enable a multiple remote, time and / or event controlled sampling for the analysis of organic micropollutants at MARNET stations

**Principles**

- Solid / liquid phase separation of water samples by filtration and subsequent solid phase extraction (SPE) of the liquid phase
- A wide range of adsorber material and adsorber volume can be used
- Flexible choice of sample volume and sampling rate

**EPOS Schematic**



**EPOS Specifications**

**Overall Dimensions:** 66 X 50 X 24 cm

**Flow Rate:** 1 to 10 l / h

**Filter Units:** 6 filter housings: titanium / stainless steel

**Filter:** glass fibre filter, deep bed - filtration, 85 mm length, 26 mm OD, 0.5 µm porosity

**Adsorption Columns:** 20 mm ID, both sides height adjustable

**Pump:** ceramic piston pump, differential pressure up to 6.9 bar



BUNDESAMT FÜR  
SEESCHIFFFAHRT  
UND  
HYDROGRAPHIE

**Sampling Logistic**

```

graph TD
    A[Lab  
Filling and precleaning of adsorption columns  
and filter units] --> B[Sea station  
operational set-up  
of EPOS]
    B --> C[Sea station  
sampling]
    C <--> D[Land station  
controlled sampling  
according to requirements]
    C --> E[Lab  
desorption of the columns with reverse flow,  
extraction of the filters with ultrasonic agitation,  
GC-MS analysis of PAH, CHC, PCB  
LC-MS/MS analysis of polar pesticides]
  
```

**EPOS Prototype**



[www.bsh.de](http://www.bsh.de)

## 4.2 Neue Ergebnisse von der Monitoring-Station „Altlast Lübecker Bucht“

T. Leipe; Institut für Ostseeforschung Warnemünde



Umweltgeochemische Untersuchungen  
an der „Altlast Lübecker Bucht“

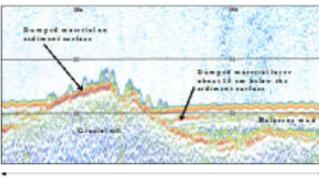
Thomas Leipe, Michael Kersten, Christa Pohl, Gesine Witt, Gladys Liehr

Bei der sogenannten „Altlast Lübecker Bucht“ handelt es sich um eine Deponie von industriellen Abfallprodukten, welche Anfang der 60er Jahre (des vor. Jh.) ohne besondere Schutzvorkehrungen (z.B. Behälter) am Meeresboden verbracht wurden. Neben Schwermetallen sind auch organische Schadstoffe (z.B. PAK's) in extrem hohen Konzentrationen in der Altlast enthalten. Im Rahmen eines Projektes des Institutes für Ostseeforschung Warnemünde (2001-2002) sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Untersuchung der räumlichen Ausdehnung der Altlast (Fläche, Tiefenlage, Massenberechnung, Sedimentbedeckung)
2. Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung der Altlast (Schwermetalle, organische Schadstoffe)
3. Untersuchung möglicher Auswirkungen der Altlast auf Organismen (z.B. benthiische Muscheln, *Arctica islandica*)

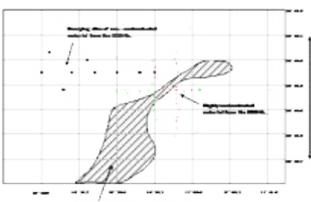
**Sediment EchoSOT Profil im Zentrum der Altlast**

High resolution sidescan sonar profile across the historical dump site in the Lübeck Bay, western Baltic Sea, 2001



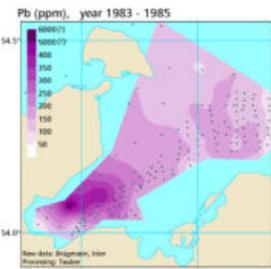
**Regionale Verbreitung der Altlast (rote Punkte = Sedimentkern-Stationen an denen diese direkt nachgewiesen wurde)**

Dumping area Lübeck Bay, western Baltic Sea



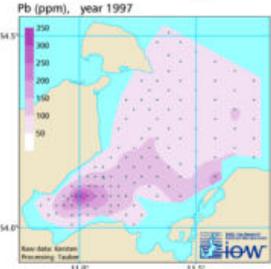
**Ergebnisse früherer Kartierungsarbeiten:**

Pb (ppm), year 1983 - 1985



Durch Verfrachtung (Resuspension, Strömung) wurden Teile der Altlast nach der Verklappung über weite Bereiche der Mecklenburger Bucht verteilt. Pb-Verteilung Sediment Oberfläche (0-2 cm), Jahr 1985.

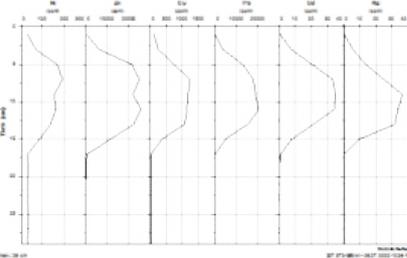
Pb (ppm), year 1997



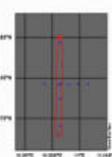
In der rezenten Deckschicht gehen die Konzentrationen langsam wieder zurück. Pb-Verteilung Sediment Oberfläche (0-2 cm), Jahr 1997.

**Vertikale Schwermetall Profile in einem Sedimentkern vom Zentrum der Altlast**

Historical dumping site Lübeck Bay, core 231 S/2, year 2001

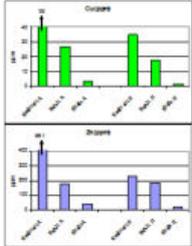


**Nord-Süd-Profilsschnitt durch die Altlast an Hand von Sedimentkern-Untersuchungen.**

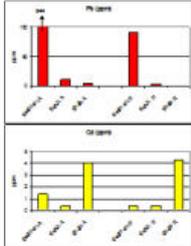


**Vergleich der Schwermetallkonzentrationen in Sedimenten, Weichtörpern und Kalkschalen von Muscheln (*Arctica islandica*) aus dem Gebiet der Altlast und von einer Referenzstation (äußere Mecklenburger Bucht).**

**Copper**



**Pb (ppm)**



**Zinc**



**Cd (ppm)**



Fig. 4. Heavy metal concentrations in sediment, shells and *Arctica islandica* from the dump site (left) and the reference station (right) in western Baltic Sea.

**Zusammenfassung:**

1. Die Altlast besteht aus einer hochkontaminierten Sedimentschicht von durchschnittlich 10 cm Mächtigkeit, einer Ausdehnung von ca. 0,5 km<sup>2</sup> und sie befindet sich heute überwiegend unter einer Schlickedeckschicht von 5 bis 10 cm. An den Stellen, wo der pleistozäne Geschiebemergel bis zur Oberfläche aufragt, liegt die Altlast noch heute frei am Meeresboden.
2. Die Schwermetallkonzentrationen in der Altlast betragen für einige Elemente (Pb, Zn) bis mehrere %! In der rezenten Deckschicht gehen die Konzentrationen stark zurück, haben jedoch noch nicht den „normalen“ Hintergrundwert aus der Zeit vor der Verklappung erreicht.
3. Die Muscheln (*Arctica islandica*) aus der rezenten Deckschicht über der Altlast haben im Vergleich zu einer Referenzstation keine nennenswert erhöhten Gehalte von Schwermetallen in Weichtörper und Schale eingelagert. Das spricht dafür, daß die Metalle (heute) überwiegend in nicht bioverfügbaren Bindungsformen vorliegen.
4. Von den organischen Schadstoffen sind insbesondere PAK's in der Altlast hochkonzentriert. Die Untersuchungen auf deren Auswirkungen auf die Organismen sind noch nicht abgeschlossen.
5. Durch eine gezielte Abdeckung der freiliegenden Bereiche der Altlast mit bindigen, nicht kontaminierten Sedimenten (Baggergut) sollte die fortwährende Gefährdung des Ökosystems in diesem Gebiet verhindert werden.

### 4.3 Das Helgoland Foodweb Projekt

*K. H. Wiltshire, A. Wichels, R. Saborowski, G. Gerdts, D. Hanelt, M. Boersma;  
Biologische Anstalt Helgoland*

Marine pelagische Lebensgemeinschaften sind äußerst komplexen Wechselwirkungen ausgesetzt und weisen eine starke räumliche und zeitliche Dynamik auf. Mittel- und langfristige Sukzessionsprozesse des Phyto- und Zooplanktons werden durch übergeordnete abiotische Parameter wie Temperatur, Licht und Meeresströmungen beeinflusst. Die unmittelbaren Interaktionen zwischen Organismen werden jedoch von bisher weitgehend unbekanntem kleinskaligen biotischen Prozessen gesteuert. Dabei können assoziierte Mikroorganismen auf verschiedenen Ebenen eine entscheidende Rolle spielen. Obwohl das Phytoplankton und dessen Räuber die Basis vieler Nahrungsgefüge darstellen, ist über die Interaktion zwischen Phytoplankton, Zooplankton, Ichtyoplankton und Bakterioplankton immer noch relativ wenig bekannt. Die saisonale Abfolge verschiedener Organismen ist zwar gut dokumentiert, aber die Prozesse, die diese Abfolge steuern, sind noch weitgehend unerforscht. So ist zum Beispiel die Frage, ob Phytoplanktonblüten durch Nährstoffmangel oder Räuberdruck terminiert werden, bisher nicht hinreichend beantwortet, und die Bedeutung von Bakterien in diesen Prozessen ist vollkommen unbekannt.

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes ist es, die biologischen Aspekte, die bei der Sukzession unterschiedlicher Arten und Populationen auf verschiedenen Trophiestufen des Pelagials eine wesentliche Rolle spielen, *in situ* und experimentell, zu bearbeiten und zu definieren. Erstmals werden intensiv die Konsequenzen von Interaktionen zwischen Bakterien und Eukaryonten auf die saisonale Abfolge untersucht.

Die folgenden Kernpunkte werden bearbeitet:

- Die Identifizierung von Leitorganismen der Plankton-Sukzession im Frühjahr und im Herbst.
- Die funktionelle Diversität mariner mit Mikroalgen assoziierter Bakteriengemeinschaften und deren Bedeutung bei der Steuerung von Sukzessions-Phänomenen im marinen Plankton.
- Die Bedeutung von induzierten morphologischen Veränderungen von Mikroalgen und der Einfluss von Sekundärmetaboliten als Signale für die saisonale Sukzession.
- Die Definition von Futterqualität und die Konsequenzen von Qualitätsveränderungen durch morphologische, physiologische und bakterienassoziierte Effekte.

Die Komplexität der Materie erfordert es, dass Zoologen, Botaniker und Mikrobiologen in enger Zusammenarbeit die Kenntnisse über Sukzessions-Phänomene vertiefen. Für eine solche fachübergreifende enge Zusammenarbeit ist die BAH-Meeressstation mit den vor Ort vorhandenen experimentellen und logistischen Voraussetzungen hervorragend geeignet.



# Food-Web-Interactions: The Helgoland Foodweb Project

Although the pivotal role of phytoplankton in aquatic food webs is generally taken for granted, the actual interactions between bacterioplankton, phytoplankton and zooplankton in the pelagic are highly complex. Very little is actually known about the control of, for example, phytoplankton succession and how this manifests itself with regard to zooplankton consumers and relationships between phytoplankton and bacteria. This project aims to elucidate these relationships and their role in seasonal succession processes.

The importance of bacterial interactions with phytoplankton and their mutual effects on zooplankton nutrient status and life cycles is central to all food-web considerations (digestibility of food, availability of new food resources). This will play a central role in phytoplankton succession.

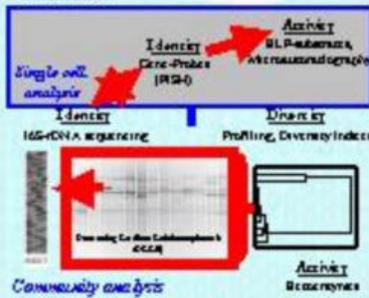


Fig. 1. Research workflow and high cell analysis of ECR2 example from Helgoland 2008 - 16S rDNA and 16S rDNA associated towards tracking

Identification, physiological status and capacity of attached and free-living bacteria will be essential for the description of the role of bacteria in phytoplankton succession (Fig. 1).

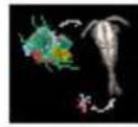
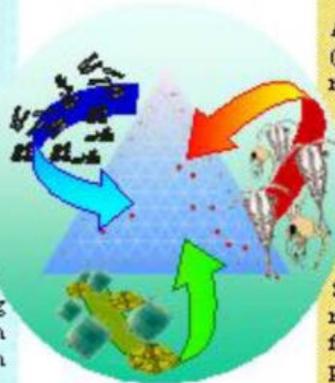


Fig. 2. Zooplankton feeding on algae

Faecal pellets produced by the zooplankters are a rich source of nutrients for bacteria (Fig. 10).



Changes in algal-bacterial food resources will be evaluated in terms of potential costs to zooplankters. This includes the role of bacterial predigestion and digestion enzymology in the zooplankters (Fig. 9).

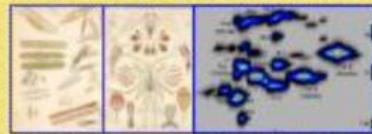


Fig. 3. Algae and zooplankton

Algal morphology (Fig. 8) and chemistry (Fig. 7) affect the digestibility and nutritional value of algae for zooplankters.

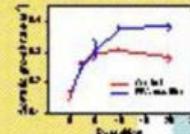


Fig. 7. Algal growth rate and growth

Some cases of bacterial-algal synergies may result in complete avoidance of the food, effects on reproduction of the predators, or even death.



Fig. 3a. Phytoplankton in 100x magnification

There is increasing evidence that bacteria play a significant role in phytoplankton nutrient utilisation (Fig. 2), toxin production, chemical defence mechanisms and morphology.

Changes in algal morphology (Figs. 3 & 4) could result in shifts in the cellular metabolism (e.g. photosynthesis rates). These changes can be evaluated in terms of costs to algae (Fig. 5).

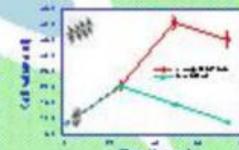


Fig. 5. Photosynthesis rate of algae cells



Fig. 3b. Example of 100x magnification of algae cells

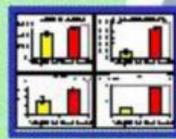
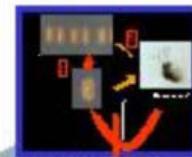


Fig. 6. Cells of high cell - nutrient



negative feedback effect, whereby algae change their morphology or chemistry in the presence of grazers will be investigated, focusing on the ecological relevance of chemical communication processes (Fig. 6).

#### 4.4 Die Zeitserie Helgoland-Reede Kabeltonne

*P. Mangelsdorf, S. Janisch, M. Hoppenrath, K. H. Wiltshire; Biologische Anstalt Helgoland/AWI*

Die seit 1962 gewonnenen biologischen und ozeanographischen Daten der Helgoland - Reede (54° 11,3' N 07° 54,0' E) stellen einen der weltweit größten und bedeutendsten meeresbiologischen Datensätze dar. Diese Zeitreihe zeigt die jahreszeitliche und interannuelle Variation biologisch wichtiger Parameter als Basis für das Verständnis der Produktionsbiologie der Deutschen Bucht. Die Station wird täglich beprobt, zusätzlich werden monatlich Schnitte in die Küstenbereiche von Elbe und Eider sowie ein Transekt in Richtung Feuerschiff P8 durchgeführt. Diese Gradienten von Wassereigenschaften besonders in Richtung der Flussmündungen ergänzen das Bild des aktuellen Süßwassereinflusses aus dem Bereich der Inneren Deutschen Bucht. Dieser umfangreiche Datensatz bildet die Grundlage für globale und lokale Perspektiven und eine eingehende Prüfung bezüglich Biodiversitätsfragen.

Das Bild von den natürlichen und zusätzlich anthropogenen Schwankungen im Nährstoff- und Planktongehalt der Deutschen Bucht konnte hiermit laufend verbessert werden.

Der thematische Rahmen der laufenden Untersuchungen beinhaltet

- Temperatur- und Strömungsänderungen zur globalen Erwärmung sowie der Planktontransport von Warmwasser-Spezies
- Einfluss des Elbwassers als maßgeblich beeinflussendes Küstenwasser zur Nährstoffverteilung um Helgoland
- Auftreten von Algenblüten und „red tides“
- Saisonalität des Planktons sowie Fragen zur Interaktion von Phyto- und Zooplankton

Elektronenmikroskopische Untersuchungen werden gegenüber der bisherigen lichtmikroskopischen Praxis weitere Strukturen und Differenzierungen aufzeigen. Zur Unterscheidung der Algenpigmente wird die HPLC (High Performance Liquid Chromatography) eingesetzt und ermöglicht neue Einblicke in die tägliche Probenzusammensetzung. Weiter gehört zur Probenroutine die Fluoreszenzmessung per Multialgensonde.

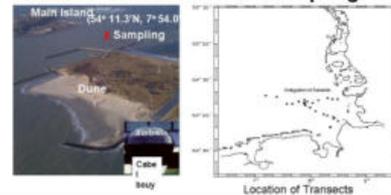
Die Langzeitdatensätze dienen auch an der AWI-Zentrale als Fundament für genetische Arbeiten, Untersuchungen zu benthischen sowie pelagischen Fragen in der Nordsee und zu lichtklimatischen Phänomenen bei Makroalgen.

Die Langzeitdaten fließen in diverse internationale Datenarchive ein (OSPAR, BIOMARE und ICES) und dienen den deutschen Behörden als wichtige Monitoring-Parameter (BSH, LANU, SH Naturparkamt, UBA etc.). Viele internationale Projekte (z. B. GLOBEC) stützen sich auf die Daten.

**The Helgoland biological-oceanographical time-series**  
 Peter Mangelsdorf, Silvia Janisch, Mona Hoppenrath, Karen H. Wiltshire  
 Biologische Anstalt Helgoland  
 Alfred - Wegener - Institut für Polar und Meeresforschung

Since the 1960ties, phytoplankton species composition, temperature, salinity and nutrient concentrations have been monitored at Helgoland (54° 11,3' N 07° 54,0' E). The main Station (Helgoland Reede) is sampled work-daily and three sampling transects are made on a monthly basis. It is now timely to place these Long-term data sets in the perspectives on global and local change and to evaluate the data in terms of biodiversity questions. Examples from the data set are presented and placed in a Thematic Framework.

**Location of Time-Series Sampling**

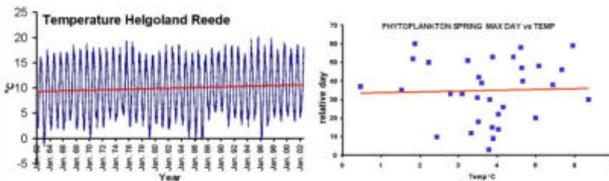


**Thematic Framework of Time-Series**

When the Helgoland Time-Series were established in the early 1960ties the background questions justifying them went along the lines of obtaining a data base for the long term observation of potential eutrophication in the German Bight. The basis now involves the following questions.

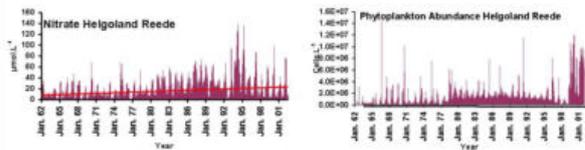
**1) Global Warming questions**

(change in temperature and currents and related planktonic transport eg. occurrence of warm-water species).



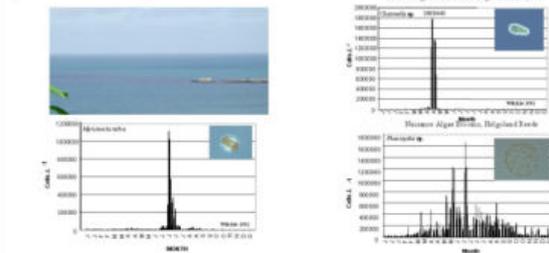
**2) Local change questions**

Change in Elbe outflow and local currents, nutrient inputs eg. the latter before and after the reunification



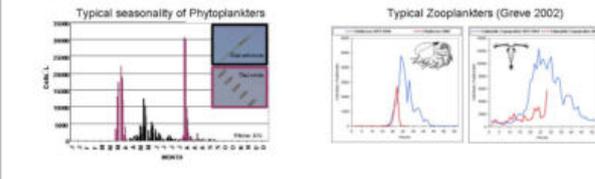
**3) Occurance of Algal Blooms**

(the data will be used to provide information on the occurrence of Toxic Algae)



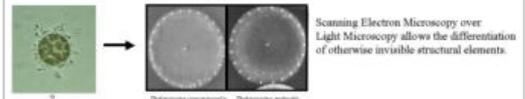
**4) Seasonality of Plankton**

the data will be used to provide a baseline on Planktonic succession and Phytoplankton-Zooplankton Interactions

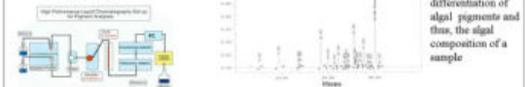


**Introduction of new monitoring strategies and technology**

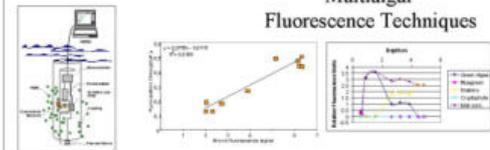
**Scanning Electron Microscopy versus Light Microscopy**



**HPLC**



**Multialgal Fluorescence Techniques**



**New methods in the future**

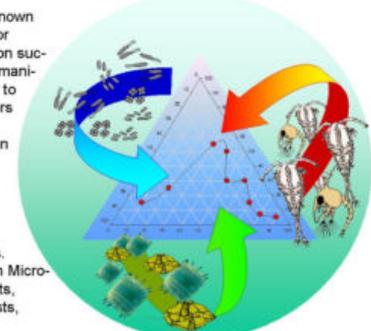
Apart from the above introduced methods, we will in the future implement genetic methods (in collaboration), extended multialgal fluorescence methods, (see Beutler poster this workshop) and Flow-Cytometric methods for better differentiation of algae particularly with emphasis on *in situ* work.

**New Projects at the Helgoland Reede**

**The Helgoland Foodweb Project**

Although the pivotal role of phytoplankton in aquatic food webs is generally taken for granted, the actual interactions between bacterioplankton, phytoplankton and zooplankton in the pelagic are highly complex.

Very little is actually known about the control of, for example, phytoplankton succession and how this manifests itself with regard to zooplankton consumers and relationships between phytoplankton and bacteria. This project aims to elucidate these relationships and their role in seasonal succession processes. Collaboration between Micro-Biologists, Phycologists, physiologists, chemists, Zooplanktologists.



Contributors to Helgoland time-series from 1995 to 2001: H. Döpke, G. Gerdtz, W. Hinkel, S. Hofmann, M. Hoppenrath, S. Janisch, K.-W. Klings, S. Klöpffer, P. Mangelsdorf, G. Sahling, R. Scharek, H. Spindler, K. Treutner, A. Wichels, K.Wiltshire Photos: M. Hoppenrath, S. Janisch, P. Mangelsdorf, A. Wagner.

## 4.5 Polybrominated Diphenyl Ethers In Freshwater Fish From Germany

P. Lepom, T. Karasyova, G. Sawal; Umweltbundesamt



# POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS IN FRESHWATER FISH FROM GERMANY

**P. Lepom, T. Karasyova and G. Sawal**  
Federal Environmental Agency, P.O. Box 33 00 22, 14191 Berlin, Germany

### Introduction

Polybrominated diphenyl ethers are widely used as additive flame retardants in polymer materials.

There are three commercial products: PeBDE, OcBDE and DeBDE.

At the present time, the most frequently used PBDE is decabromodiphenyl ether (DeBDE) with a global market demand for 1999 of 54,800 tons.

EU Risk Assessment resulted in a phase out proposal for Penta-BDE. Assessment of Oc- and DeBDE has not been completed yet.

PBDEs are lipophilic and persistent compounds, widespread in the environment. Some of them have been shown to bioaccumulate.

No actual information on PBDE contamination levels in freshwater fish species from German rivers is available.

### Objective

- Development of an analytical methodology for the determination of BDE congeners in fish tissue at the ppt to ppb level.
- Study of PBDE contamination including DeBDE in fish species from the river Elbe, Germany.



**Bream (*Abrama abrama L.*)**



**Eel (*Anguilla anguilla L.*)**

### Samples

22 Bream (*Abramis abrama L.*) and 5 eel (*Anguilla anguilla L.*) samples were collected during a fish species survey from the river Elbe upstream the city of Dresden in 2001.

Muscle tissue was isolated and frozen until analysis for PBDEs.

### Analysis

Test portions representing 0.3 to 1.0 g of lipid were dried with sodium sulphate and soxhlet extracted for 16 hours with toluene.

The lipid fraction was cleaned-up by multi-layer column chromatography and gel permeation chromatography.

Quantification of BDEs 28, 47, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183 and 209 was performed by GC-EQNI-MS in the selected ion monitoring mode.

BDE-77, BDE-181 and <sup>13</sup>C-labelled BDE-209 were used as internal standards.

Identity of BDE-209 was confirmed by GC-HRMS analysis in the electron impact mode of three selected fish extracts.

**Tab. 1 Concentrations of PBDE (ng/g lw) in bream (n = 22) and eel (n = 5) samples collected from the river Elbe upstream the city of Dresden, Germany**

	BDE-28	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-65	BDE-154	BDE-153	BDE-138	BDE-183	BDE-209	Σ BDEs
<b>Bream (<i>Abrama abrama L.</i>)</b>												
Min	<LOQ*	16.4	<LOQ	3.3	<LOQ	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	26
Max	7.2	482	<LOQ	123	3.1	4.1	95.3	17.7	4.8	0.70	37.3	728
Median	0.73	127	<LOQ	31.8	0.49	3.0	18.2	4.8	4.6	0.18	0.97	198
<b>Eel (<i>Anguilla anguilla L.</i>)</b>												
Min	0.003	2.0	<LOQ	0.57	0.11	<LOQ	0.17	0.13	0.21	0.01	<LOQ	3.6
Max	0.08	14.8	0.04	3.8	0.29	<LOQ	1.39	0.54	0.56	0.07	<LOQ	21.4
Median	0.02	4.5	0.05	0.098	0.14	<LOQ	0.48	0.21	0.26	0.04	<LOQ	6.3

LOQ = Limit of quantification

### TAKE HOME MESSAGE

- Decabromodiphenyl ether (BDE-209) seems to be bioavailable in fish
- Further systematic studies are needed to get a realistic idea of the occurrence of higher brominated BDEs in aquatic organisms

### Results and Discussion

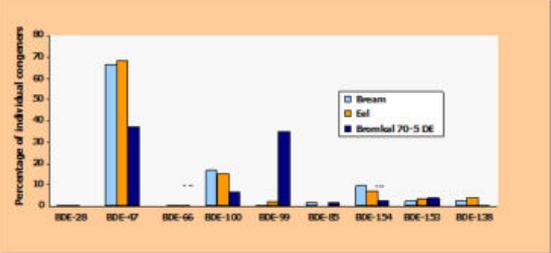
- A method using GC-EQNI-MS was developed, which allows quantification of 11 BDE congeners including BDE-209 at very low concentration levels.
- LOQs for individual congeners were between 0.1 and 1.3 ng/g (calculated on the basis of a test portion of 0.5 g of lipid).
- Sum of BDE in eel (n=5) and bream (n=22) ranged from 4 to 21 and from 26 to 728 ng/g (lw), respectively (Tab. 1).
- Eel and bream samples showed similar BDE profiles dominated by BDE-47 with higher concentrations in bream (Fig. 1, Tab. 1).
- The predominance of BDE-47 is consistent with other studies on freshwater fish species.
- Results indicate a quite similar contamination level for breams from the river Elbe and those from Dutch freshwater ecosystems.
- BDE levels in eel from the river Elbe were quite low compared to those from Dutch rivers and lakes.
- 11 out of 22 bream samples contained BDE-209 in concentrations up to 37 ng/g lw (Tab 1, Fig. 2).
- In eel samples, no BDE-209 was detected.
- BDE-209 results of three samples (two with high concentrations and one below the limit of quantification) were confirmed by GC-HRMS analysis.
- To our knowledge, this is the first report on the occurrence of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in freshwater fish in Europe.

### Conclusions

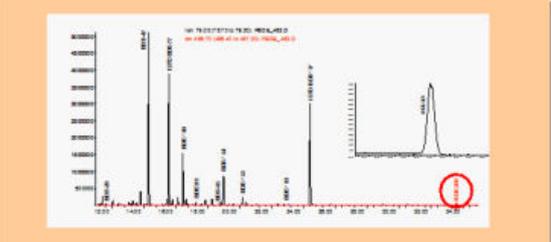
- The developed GC-EQNI-MS method is suited to quantify individual BDE congeners in fish tissue at environmentally relevant concentrations.
- Presented data and recent reports on BDE-209 in marine fish species from Japan and on the occurrence of OcBDE in fish collected from the estuaries of British rivers suggest that higher brominated BDE including DeBDE seem to be bioavailable.
- Further studies using sophisticated and sensitive analytical methodologies are needed to get an idea on the actual occurrence of higher brominated BDEs, which continue to be widely used, in aquatic organisms.

### Acknowledgements

This work was funded in part by the German Federal Ministry of Education and Research. The authors thank the Alexander von Humboldt Foundation for the scholarship to Tatyana Karasyova, Josef Fribyl (Federal Environmental Agency) for GC-HRMS measurement and Burkhard Stachel (Wassergutestelle Elbe) for providing the fish samples.



**Fig. 1 Comparison of PBDE congener pattern in bream, eel and the technical PeBDE formulation Bronkhal 70-5 DE**



**Fig. 2 GC-EQNI-MS chromatogram of a bream extract. The signal at 33.6 min (m/z = 486.7) corresponds to a BDE-209 concentration of 18 ng/g (lw)**

## 4.6 Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Sediments From The Danube River

G. Sawal, A. Herz, P. Woitke, P. Lepom; Umweltbundesamt



# POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) IN SEDIMENTS FROM THE DANUBE RIVER

George Sawal, Anja Herz, Peter Woitke, Peter Lepom  
Federal Environmental Agency, P.O. Box 33 00 22, 14191 Berlin, Germany

### Abstract

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been examined in sediment samples taken from the Danube River in summer 2001 within the framework of the first Joint Danube Survey.

Separation and detection of eleven congeners were performed by capillary gas chromatography-electron capture negative ionisation mass spectrometry (GC/ECHN-MS) in the selected ion monitoring mode.

The results showed that decabromodiphenyl ether BDE-209 is the major constituent in sediment samples. It was detected in nearly all samples and contributed 40 % to 99 % to the total PBDE content.

Highest PBDE concentrations were found near urban and industrialised regions.

### Introduction

PBDEs are used as flame retardants in manufactured goods like electronic and electrical appliances and textiles. There are three different commercial products: PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE with a total production volume of some 70,000 tons in 1999. At the present time, the most frequently used PBDE is decabromodiphenyl ether (DecaBDE) with a global market demand of 54,800 tons in 1999.

EU Risk Assessment resulted in a phase out for PentaBDE. Assessment of Octa- and DecaBDE has not been completed yet. No risk reduction measures are recommended at the moment.

Within the framework of the Joint Danube Survey 2001, organised by the International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR), sediment samples for analysis of PBDEs were collected along the Danube River including its main tributaries from Regensburg (Germany) to its estuary at the Black Sea (approx. 2350 km).

Samples were collected at 33 sites in Germany, Austria, Slovakia, Hungary, Croatia, Yugoslavia, Bulgaria, Romania, Moldova and Ukraine.

### Materials & Methods

#### Sampling of Sediments

33 sediment samples were taken using a grab sampler, or manually dredged. Each sample was freeze-dried and sieved to a grain size of 2 mm, then grinded in a mortar.

#### Chemicals

Pure standards of BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-65, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183 and BDE-209 as well as of the internal surrogate standards BDE-77, BDE-181 and <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled BDE-209 were purchased from Promochem (Wesel, Germany) and Greyhound Chromatography (Birkenhead, UK).

#### Extraction and Clean-Up

15 g of a freeze-dried sediment sample were fortified with a mixture of the internal standards and then extracted with toluene by soxhlet for 16 h. Clean-up was done by gel permeation chromatography and multi-layer column chromatography (silica gel, alkaline- and acid-impregnated silica gel). For sulfur removal, silica gel impregnated with silver nitrate was used.

#### Analysis

Separation and detection was done by capillary gas chromatography-electron capture negative ionisation mass spectrometry (GC/ECHN-MS) in the selected ion monitoring mode.

**GC Conditions:** Capillary column: Rtx-CLPesticides (Restek, U.S.A.), 30 m x 0.25 mm, film thickness: 0.25 µm; injection volume: 2 µl; Splitless pressure-pulse injection; carrier gas: helium; oven program: initial temp 80°C (held 2min), ramp to 200°C at 25°C/min (held 0 min), ramp to 320°C at 5°C/min (held 13.2 min). Retention times for all congeners were between 10 and 35 min.

**MS Conditions:** CI ion source, reagent gas: methane; ion source temperature: 210°C. For congeners with three to seven bromine atoms ions at m/z = 79 and m/z = 81 were recorded while for BDE-209 ions at m/z = 484.7 and m/z = 486.7 were used for quantification. BDE-77, BDE-181, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled BDE-209 and dibromooctadecylbiphenyl (m/z = 375 and m/z = 457) were used as internal surrogate standards and syringe standard, respectively.

**Calibration:** Nine-point calibration was performed over a range of 5-500 pg/µl for tri- to heptaBDE and 25-2000 pg/µl range for BDE-209, respectively.



Fig. 1 Selected sampling sites along the Danube River and sediment concentrations of the sum of tri- to hexabromo congeners and BDE-209, respectively

### Results and Discussion

- Sum of BDE in sediments (n=26) ranged from 0.018 to 96.7 ng/g (dw), see Tab. 1.
- BDE-209 was the major constituent in sediment samples. It was detected in nearly all samples and contributed 41 % to >99 % to the total PBDE content (sum of eleven congeners).
- The maximum concentration for BDE-209 of 83.8 ng/g (dw) was detected at the Moson Danube arm which is located nearby an industrialised region with textile, electronic and plastics industry as well as automotive supply.
- The predominance of BDE-209 in the sediment samples is consistent with other studies on marine and freshwater sediments.
- High concentrations of BDE-209 are not necessarily accompanied by high concentrations of BDE-47 and BDE-99.
- The highest concentration of BDE-209 in Europe was found in the UK (River Mersey, 1700 ng/g dw). Compared to this, BDE-209 levels in sediments from the Danube River seems to be quite low and indicate diffuse inputs.

### Conclusions

- To our knowledge this is the first study on the occurrence of PBDEs in freshwater sediments from Eastern Europe.
- PBDE concentrations are lower in rural regions (Danube Delta) than in industrialised areas.
- The Danube River can be classified as moderately contaminated with PBDEs. PBDE concentrations are of the same order as for sediments from the estuary of the River Weser (Germany).

### Acknowledgement

This work was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (02 WU 0100). The authors are grateful to the ICPDR for providing the sediment samples.

	BDE-28	BDE-47	BDE-66	BDE-100	BDE-99	BDE-65	BDE-154	BDE-153	BDE-138	BDE-183	BDE-209	Σ BDEs
Sediment samples from Danube River												
Min	<LOQ*	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.016	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.032	0.048
Max	0.059	1.83	0.099	0.860	3.48	0.176	1.28	2.36	0.135	0.818	83.8	96.7
Median	0.012	0.107	0.026	0.044	0.126	0.067	0.020	0.042	0.097	0.306	3.30	3.50

Tab. 1 Concentrations of PBDE (ng/g dw) in sediment samples (n = 26) collected from the Danube River

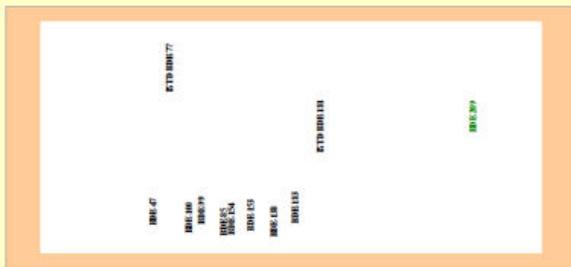


Fig. 2 Typical GC/ECHN-MS chromatogram of a sediment extract. Signal at 33.6 min (m/z = 486.7) corresponds to a BDE-209 concentration of 8.8 ng/g (dw)

## 4.7 Entwicklung und Anwendung einer Methodik zur Bestimmung von Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Fisch und Sediment

G. Sawal, A. Herz, T. Karasyova, P. Lepom; Umweltbundesamt



### Entwicklung und Anwendung einer Methodik zur Bestimmung von Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Fisch und Sediment

George Sawal, Anja Herz, Tatyana Karasyova, Peter Lepom  
Umweltbundesamt, Labor für Wasseranalytik, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin

#### Einleitung

Technische PBDE-Mischungen werden als additive Flammschutzmittel in Kunststoffen, Textilien sowie Elektro- und Elektronikkomponenten eingesetzt.

Weltweit werden jährlich ca. 70.000 t PBDE produziert, 75% davon entfallen auf DekapBDE.

PBDEs sind lipophil und persistent; einige Kongenere bioakkumulieren in aquatischen Organismen.

Die akute Toxizität der PBDEs ist relativ gering; Langzeitwirkungen insbesondere auf das endokrine System können nicht ausgeschlossen werden.

PentaBDE wurde in die Liste der prioritär gefährlichen Stoffe der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen; im Ergebnis des EU Risk Assessments wurde ein Anwendungsverbot festgelegt.

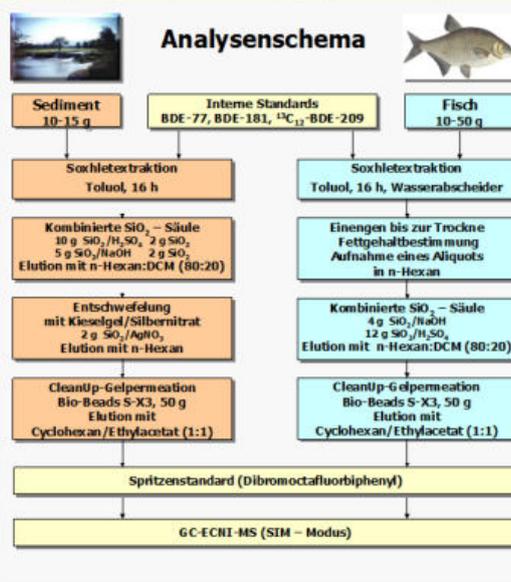
Daten zum Vorkommen in der Umwelt beschränken sich im Wesentlichen auf die Hauptbestandteile des technischen PentaBDE (tetra-, penta- und hexabromierte Kongenere). DekapBDE wurde bisher fast ausschließlich in Sedimenten nachgewiesen.

#### Ziel

Entwicklung einer Methode zur Bestimmung umweltrelevanter BDE-Kongenere in Sedimenten und Biota.

Anwendung des Verfahrens zur Analyse von PBDEs in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen und Fischen aus der Elbe.

#### Analysenschema



#### Material und Methoden

**Extraktion und Clean-up:**  
siehe Analysenschema

**Standards:**  
Standards wurden von Promochem (Wesel, D) bzw. Greyhound Chromatography (Birkenhead, GB) bezogen.

**Quantifizierte Kongenere:**  
BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-209.

**Interne Standards:**  
BDE 77, BDE-181, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markiertes BDE-209

**Quantifizierungsmessung:**  
BDE-209: m/z = 484,7 und 486,7  
Alle übrigen Kongenere: m/z= 79 und 81

**GC-Bedingungen:**  
Kaltlaufgabesystem KAS 4plus; Splitless-Injektion mit Druckstoß, 2 µl  
Kapillarsäule: Rtx-CLPestides (Restek, U.S.A.), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm,  
Trägergas: Helium

Ofen-Programm: 80°C (2min), 25°C/min auf 200°C (0 min), 5°C/min auf 320°C (13,2 min).

#### Proben

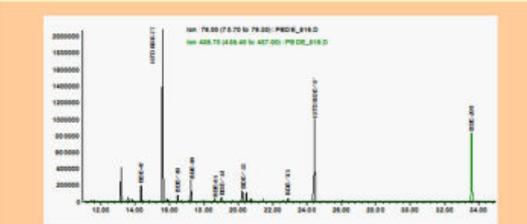
Acht Sedimentproben aus dem Hamburger Hafen  
22 Brassen (*Abramis abramis* L.) und fünf Aale (*Anguilla anguilla* L.) aus der Elbe oberhalb von Dresden

BDE-Kongener	Konz. in ng/g Fett	WR (%)	RSD (%)
BDE-28	33	87	9,4
BDE-47	33	105	3,8
BDE-66	33	97	8,6
BDE-85	33	92	8,3
BDE-99	33	97	5,2
BDE-100	33	99	5,8
BDE-138	33	106	9,5
BDE-153	33	102	8,6
BDE-154	33	101	8,4
BDE-183	33	98	4,3
BDE-209	167	92	0,3

**Tab. 1: Wiederfindungsraten (WR) ausgewählter BDE-Kongenere ermittelt an aufgestockten Fischproben (n=3, Scholle, *Pleuronectes platessa* L.)**

BDE-Kongener	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
BDE-28	< BG							
BDE-47	0,05	0,03	0,20	0,12	0,09	0,14	0,20	0,33
BDE-66	< BG							
BDE-85	0,13	0,08	0,11	0,10	0,08	0,10	0,13	0,16
BDE-99	0,17	0,12	0,33	0,22	0,20	0,36	0,33	0,66
BDE-100	0,04	0,03	0,07	0,05	0,04	0,08	0,08	0,15
BDE-138	< BG							
BDE-153	0,02	0,04	0,06	0,07	0,05	0,39	0,30	0,41
BDE-154	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,11	0,06	0,13
BDE-183	0,16	0,14	0,21	0,17	0,17	0,21	0,23	0,31
BDE-209	1,84	2,21	4,60	3,48	0,68	4,25	3,88	6,99

**Tab. 2: PBDE-Konzentrationen [ng/g TS] in Sedimentproben (S1 – S8) aus dem Hamburger Hafen**



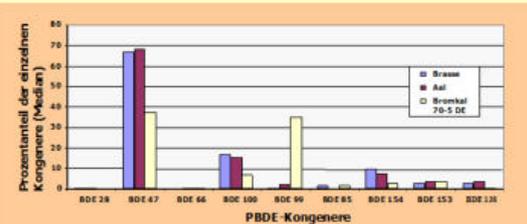
**Abb. 1: Chromatogramm einer Sedimentprobe aus dem Hamburger Hafen.**

#### Resultate und Diskussion

- Es wurde eine Methode zur Bestimmung von 11 BDE-Kongenere in Biota und Sediment mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit negativer chemischer Ionisierung (GC-ECD-MS) entwickelt, die sich durch hohe Empfindlichkeit und Selektivität auszeichnet (Abb. 1).
- Die Bestimmungsgrenzen (Signal/Rauschverhältnis 10:1) lagen im Bereich von 0,6-1,7 pg/µl. Für BDE-209 wurde eine Bestimmungsgrenze von 7 pg/µl ermittelt. Dies entspricht Bestimmungsgrenzen von 0,01 - 0,05 ng/g TS in Sediment (bezogen auf 10 g TS) bzw. 0,1 - 1,3 ng/g Fett in Fischgewebe (bezogen auf 0,5 g Fett).
- Wiederfindungsraten für die untersuchten BDE-Kongenere wurden an aufgestocktem Muskelgewebe von Schollen (*Pleuronectes platessa* L.) ermittelt und betragen 87 - 106% (Tab. 1). Experimente mit aufgestockten Sedimentproben lieferten ähnlich hohe Wiederfindungsraten.
- Das entwickelte Verfahren wurde für die Analyse von PBDEs in Fischen aus der Elbe und Sedimentproben aus dem Hamburger Hafen (Tab. 2) erfolgreich eingesetzt.
- Die Summe PBDE in den Hafensedimenten lag zwischen 1,3 bis 9,1 ng/g TS (Median 4,7 ng/g TS).
- Hauptkomponente in Sedimenten ist Dekabromdiphenylether (BDE-209). Die Konzentrationen lagen zwischen 0,7 und 7 ng/g TS (Median 3,7 ng/g TS) und entsprechen denen anderer gering belasteter Flusssedimente. Die höchsten Konzentrationen von BDE-209 in Europa wurden in der Schelde (Belgien) und im Mersey (England) mit 200 bzw. 1700 ng/g TS gefunden.
- Die Gesamtkonzentrationen an PBDE in Aalen (n=5) und Brassen (n=22) lagen im Bereich von 4 bis 21 bzw. 26 bis 728 ng/g Fett. Beide Fischarten zeigten ähnliche PBDE-Muster mit Dominanz von BDE-47 (Abb. 2).
- Die Ergebnisse der Untersuchungen der Fischproben werden auf der Jahrestagung der SETAC Europe 12. bis 16.5.2002 in Wien präsentiert.

#### Danksagung

Teile des Projekts wurden durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (02 WU 0100). Tatyana Karasyova dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums. Rolf Lüschow, Strom- und Hafenausbau Hamburg, und Burkhard Stachel, Wassergütestelle Elbe, wird für die Bereitstellung von Sediment- bzw. Fischproben gedankt.



**Abb. 2: PBDE-Muster in Brassen, Aalen und dem technischen Produkt Bromkal 70-5 DE**

## 5 Teilnehmerverzeichnis

<b>Maria Boethling</b>	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Bernhard-Nocht-Str. 78  <b>22305 Hamburg</b>	040/3190-3539 040/3190-5000 maria.boethling@bsh.de
<b>Claus-Dieter Dürselen</b>	Universität Oldenburg, Institut für Chemie und Biologie des Meeres PF 2503  <b>26111 Oldenburg</b>	0441/798-3414 0441/798-3404 duerselen@icbm.de
<b>Horst Gaul</b>	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Wuestland 2  <b>22589 Hamburg</b>	040/3190-3310 040/3190-5033 horst.gaul@bsh.de
<b>Wolfgang Gerwinski</b>	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie PF 30 12 20  <b>22305 Hamburg</b>	040/3190-3366 040/3190-5033 wolfgang.gerwinski@bsh.de
<b>Michael Gluschke</b>	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern Goldberger Str. 12  <b>18273 Güstrow</b>	03843/777-132 03843/77- 695 michael.gluschke@lung.mv-regierung.de
<b>Michael Haarich</b>	Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Fischereiökologie Palmaille 9  <b>22767 Hamburg</b>	040/42817612  michael.haarich@ifo.bfa-fisch.de
<b>Michael Hanslik</b>	NLÖ, Forschungsstelle Küste An der Mühle 5  <b>26548 Norderney</b>	04932/916-162 04932/1394 michael.hanslik@nloe.niedersachsen.de
<b>Silvia Janisch</b>	Biologische Anstalt Helgoland im AWI Bremerhaven PF 180  <b>27483 Helgoland</b>	04725/819-236 04725/819-283 p.mangelsdorf@awi-bremerhaven.de
<b>Thomas Leipe</b>	Institut für Ostseeforschung Warnemünde Seestr. 15  <b>18119 Rostock-Warnemünde</b>	0381/5197-381 0381/5197-352 thomas.leipe@io-warnemuende.de

<b>Peter Lepom</b>	Umweltbundesamt, FG II 3.5 Labor für Wasseranalytik Bismarckplatz 1  <b>14193 Berlin</b>	030 8903 2689 030/8903-2285 peter.lepom@uba.de
<b>Peter Mangelsdorf</b>	Biologische Anstalt Helgoland im AWI Bremerhaven PF 180  <b>27483 Helgoland</b>	04725/819-236 04725/819-283 p.mangelsdorf@awi-bremerhaven.de
<b>Josef Müller</b>	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) Auf dem Aberg 1  <b>57392 Schmallenberg</b>	02972/302-216 02972/302-319 josef.mueller@ime.fraunhofer.de
<b>Klaus Nagel</b>	Institut für Ostseeforschung Warnemünde Seestr. 15  <b>18119 Rostock-Warnemünde</b>	0381/5197-331 0381/5197-302 klaus.nagel@io-warnemuende.de
<b>Ruth Pittelkow</b>	NLÖ, Forschungsstelle Küste An der Mühle 5  <b>26548 Norderney</b>	04932/916-162 04932/1394 hanslik.cm@t-online.de
<b>Christa Pohl</b>	Institut für Ostseeforschung Warnemünde Seestr. 15  <b>18119 Rostock-Warnemünde</b>	0381/5197-321 0381/5197-352 christa.pohl@io-warnemuende.de
<b>Jeanette C. Riedel-Lorjé</b>	Institut für Frischwasser- und Abwasserbiologie Rainvilleterasse 9  <b>22765 Hamburg</b>	040/396288 040/3905466 riedel-lorje@t-online.de
<b>Petra Schilling</b>	Umweltbundesamt, FG II 3.3 Meeresschutz Bismarckplatz 1  <b>14193 Berlin</b>	030/8903-2647 030/8903-2285 petra.schilling@uba.de
<b>Eva Schmidt</b>	Umweltbundesamt, FG II 3.5 Labor für Wasseranalytik Bismarckplatz 1  <b>14193 Berlin</b>	030/8903-2030 030/8903-2285 eva.schmidt@uba.de
<b>Stefan Schmolke</b>	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie PF 30 12 20  <b>22305 Hamburg</b>	040/3190-3340 040/3190-5033 stefan.schmolke@bsh.de

<b>Christine Schöppe</b>	LUNG Mecklenburg-Vorpommern, Abt. Gewässerschutz und Wasserwirtschaft Badenstraße 18  <b>18439 Stralsund</b>	03831/696-710 03831/696-233 christine.schoeppe@lung.mv-regierung.de
<b>Mario Sommerhäuser</b>	Universität - GH Essen, FB 9 - Institut für Ökologie  <b>45117 Essen</b>	0201/183-4308 0201/183-2529 mario.sommerhaeuser@uni-essen.de
<b>Klaus-Richard Sperling</b>	Alfred Wegener Insitut Bremerhaven, Pelagische Ökosysteme Am Handelshafen 12, Haus C-118  <b>27570 Bremerhaven</b>	0471/4831-1410 0471/4831-1425 ksperling@awi-bremerhaven.de
<b>Norbert Theobald</b>	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie PF 30 12 20  <b>22305 Hamburg</b>	040/3190-3350 040/3190-5033 norbert.theobald@bsh.de
<b>Norbert Wasmund</b>	Institut für Ostseeforschung Warnemünde Seestr. 15  <b>18119 Rostock-Warnemünde</b>	0381/5197-212 0381/5197-440 norbert.wasmund@io-warnemuende.de
<b>Jörg Wellmitz</b>	Umweltbundesamt, FG II 3.5 Labor für Wasseranalytik Bismarckplatz 1  <b>14193 Berlin</b>	030/8903-2047 030/8903-2285 joerg.wellmitz@uba.de

## 6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ergebnisse der Wiederholmessungen (8 Wiederholanalysen desselben Probenaufschlusses) zur Bestimmung von $x_{NG}$ , $x_{EG}$ , $x_{BG}$ für MeHg und anorg Hg nach dem modifizierten Leerwertverfahren; Untersuchungsmaterial: Kabeljauleber.....	12
Tabelle 2:	Ermittelte Kennwerte der Methode .....	13
Tabelle 3:	Zusammenstellung von Kenndaten zur Abschätzung systematischer Fehler, abgeleitet aus der Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials (NRCC-CRM TORT-2).....	13
Tabelle 4:	Zusammenstellung der Daten zum durchgeführten Wiederfindungs-/Recovery-Experiment.....	15
Tabelle 5:	Zusammenstellung von Kenndaten zur Abschätzung systematischer Fehler, abgeleitet aus der Untersuchung von Teilproben einer Kabeljauleber mit zugesetzten Mengen an Monomethylquecksilber.....	15
Tabelle 6:	Schema der durchgeführten zweifachen Varianzanalyse mit Wiederholmessungen .....	16
Tabelle 7:	Ergebnisse der durchgeführten robusten Varianzanalyse.....	16
Tabelle 8:	Komponenten des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen.....	20
Tabelle 9:	Recommended technique and Contracting Parties including the technique in their national monitoring programmes 1996 (Sime (1)97/15/1 Annex 11) and in CEMP 2000 (ASMO 2000/SIME 02/2/1 App. 7/8), *ergänzt durch die Angaben aus den nationalen Monitoring-Berichten von N, UK, NL.....	27
Tabelle 10:	Kommentare zur Anwendung von Bioeffektmethoden.....	29
Tabelle 11:	Integriertes Monitoring der BFA für Fischerei in der offenen See.....	30
Tabelle 12:	Vergleich der Eigenschaften der GC-MS Technik mit negativ chemischer Ionisation und der GC-MS-MS Technik.....	33
Tabelle 13:	Vergleich von Triple-Quad und Ionen-Fallen MS/MS.....	35
Tabelle 14:	Bestimmungsgrenzen in Standard-Lösungen in pg absolut für S/N = 10 .....	35
Tabelle 15:	Variabilität: Standardabweichung von Standards, Realproben (nur GC-MS/MS ) und des Gesamtverfahrens .....	39
Tabelle 16:	Richtigkeit: Vergleich von GC-ECD und GC-MS/MS (QUASIMEME Ringversuch - Sedimente) .....	40
Tabelle 17:	Konzentration von 11 BDE-Kongeneren in Brassen in ng/g Fett, n = 22. Der Fettgehalt der Proben lag zwischen 0,5 und 6,6%, BG = Bestimmungsgrenze .....	45
Tabelle 18:	Untersuchte Probenarten und Probenahmegebiete.....	48
Tabelle 19:	Analysiertes Stoffspektrum .....	48
Tabelle 20:	Zusammenfassung der Ergebnisse (Werte in µg/kg Frischgewicht) .....	49
Tabelle 21:	Auftreten von polaren Pestiziden in Seewasser (ng/l), Übersicht.....	56
Tabelle 22:	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung nach DIN 38 412 Teil 16 .....	62
Tabelle 23:	Übersicht zum Stand der in der MUDAB vorhandenen Makrozoobenthos-Artenliste.....	70
Tabelle 24:	Ergebnis der Trendanalysen der Biomasse von 3 Phytoplanktongruppen in 3 Jahreszeiten an 15 Stationen mittels Mann-Kendall-Test (MK) und Test basierend auf dem LOESS smoother: D = Abwärtstrend (downwards), U = Aufwärtstrends (upwards). Die Ergebnisse des Tests für das „2-sections model“ werden angezeigt: v symbolisiert, dass	

ein Abwärtstrend von einem Aufwärtstrend gefolgt wird, ^ symbolisiert, dass ein Aufwärtstrend von einem Abwärtstrend gefolgt wird. Leere Felder = kein sign. Trend; n.a. = not available; (aus Wasmund und Uhlig, im Druck). ..... 79

Tabelle 25:	Liste der biozönotisch bedeutsamen Fließgewässertypen Deutschlands“ (Stand 3.12.2002).....	114
-------------	--	-----

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Methylquecksilber, anorganischem Quecksilber und Gesamt-Quecksilber.....	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus .....	11
Abbildung 3: Messnetz des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen .....	20
Abbildung 4: Lage der Stationen im Norderneyer Watt .....	21
Abbildung 5: Makrozoobenthos-Messreihe seit 1976 .....	21
Abbildung 6: Ermittlung der erforderlichen Probenzahl für statistisch gesicherte Ergebnisse bei den Makrozoobenthosuntersuchungen .....	22
Abbildung 7: Ostfriesisches Wattgebiet in einem Sommer mit starker Makroalgenentwicklung, Entwicklung über die Jahre in der Grafik.....	23
Abbildung 8: EI-MS und Fragmentierung von PCB 153 .....	34
Abbildung 9: NCI Massenspektrum von CB 153 .....	34
Abbildung 10: Selektivitätsvergleich zwischen GC-MS und GC-MS/MS.....	36
Abbildung 11: DDD und DDT in Sediment KS11 .....	36
Abbildung 12: DDD und DDT in Sediment UE 67 .....	37
Abbildung 13: PCB-Isomere in Sediment KS11 .....	37
Abbildung 14: PCB-Isomere in Wasserproben.....	38
Abbildung 15: HCH-Isomere in Sediment KS11 .....	38
Abbildung 16: HCH-Isomere in Wasserproben.....	39
Abbildung 17: Vergleich von HCH-Bestimmungen mittels GC-MS(EI) und GC-MS-MS (Wasserproben aus der Nord See, 2001) .....	40
Abbildung 18: Verteilung von PCBs in der Nordsee (Bestimmungen mittels GC-MS-MS) .....	41
Abbildung 19: Verteilung von DDT, DDE und DDD in der Nordsee (Bestimmungen mittels GC-MS-MS) .....	42
Abbildung 20: Konzentrationen von BDE-209 in Schwebstoffproben aus der Elbe, Probenahme März 2001, Probenahmestellen: SPM7 = Schmilka (4 km), SPM3 = Gorsdorf/Schwarze Elster, SPM10 = Dessau/Mulde, SPM4 = Rosenberg/Saale, SPM8 = Magdeburg (318 km), SPM9 = Schnackenburg (474 km), SPM5 = Bunthaus (610 km), SPM11 = Blankenese (636 km), SPM6 = Grauer Ort (660 km), SPM1 Cuxhaven (727 km). .....	46
Abbildung 21: Chromatogramm Pestizid-Standard .....	51
Abbildung 22: Diuron in der Deutschen Bucht (2000 – 2002).....	52
Abbildung 23: Diuron in der Deutschen Bucht (2000 – 2002), Mittelwerte .....	52
Abbildung 24: Diuron-Messwerte Juli 2001 .....	53
Abbildung 25: 2,4-D in der Ostsee, August 2001 .....	54
Abbildung 26: Diuron in der Ostsee, 2001 - 2002.....	55

Abbildung 27: Messunsicherheiten ausgewählter Parameter im Labor für Küstengewässeruntersuchungen in Stralsund, dargestellt mit den Anteilen der Präzision und der Richtigkeit .....	59
Abbildung 28: Relative Standardabweichungen in Auswertung von Kontrollkarten im Vergleich zur Mehrfachbeprobung, dargestellt mit den Anteilen der Probenahme und des Analysenverfahrens .....	60
Abbildung 29: Ergebnisse der Stabilitätsprüfung. Chlorophyll a- und Phaeopigmentgehalte der Probe 1 nach 21, 54 und 137-tägiger und der Probe 2 nach 12, 26, und 109-tägiger Lagerung bei $-70^{\circ}\text{C}$ (n = 4), nach DIN 38 412 Teil 16.....	62
Abbildung 30: Zu-Scores Probe 1 (DIN 38402 Teil 42) .....	64
Abbildung 31: Zu-Scores Probe 2 (DIN 38402 Teil 42) .....	64
Abbildung 32: Nickel: Einzelergebnisse der Konzentrationen in der gelösten Phase sowie die Gesamt-Konzentrationen von IOW und BSH für zwei Vertikalprofile im Vergleich zu CRM (NASS4) und zu Ergebnissen in Bezug zur ICES Interkalibrierung. ....	68
Abbildung 33: Interne und externe Qualitätssicherungsdaten in der MUDAB, Beispiel Biota ..	71
Abbildung 34: Beispiel zu taxonomischen Informationen zu Phytoplankton-Arten (Dinophysis)	72
Abbildung 35: Beispiel zu taxonomischen Informationen zu benthischen Arten (Herzmuschel)	73
Abbildung 36: Beispiel zu zusätzlichen Informationen zu den in der MUDAB gespeicherten biologischen Messwerten, Anzahl von Herzmuscheln.....	73
Abbildung 37: Beispiel zu zusätzlichen Informationen zu den in der MUDAB gespeicherten biologischen Messwerten, aschefreies Trockengewicht von Herzmuscheln .....	74
Abbildung 38: Trend 1979-2001 der Chlorophyll a-Konzentration (Mittelwerte aus 0 – 10 m Wassertiefe) in der Mecklenburger Bucht (aus Wasmund et al. 2002).....	75
Abbildung 39: Trend 1979-2001 der Chlorophyll a –Konzentration (Mittelwerte aus 0 – 10 m Wassertiefe) in der Arkonasee (aus Wasmund et al. 2002) .....	76
Abbildung 40: Biomasse-Trend der Dinoflagellaten im Herbst (Oktober-Dezember) von 1980 bis 1998 an Station K1: (a) Biomasse-Messwerte in mg/m <sup>3</sup> (aus Wasmund und Uhlig, im Druck) .....	77
Abbildung 41: Biomasse-Trend der Dinoflagellaten im Herbst (Oktober-Dezember) von 1980 bis 1998 an Station K1: „linear two-sections model“ mit arithmetrischen Saisonmitteln der Biomasse (logarithmische Skala) und gebrochener Trendlinie (aus Wasmund und Uhlig, im Druck) .....	77
Abbildung 42: Trends der saisonalen Mittel der Biomasse ausgewählter Gruppen von ausgewählten Stationen (BMP-Stationencode), dargestellt durch den LOESS smoother. Obere und untere Linien zeigen die 95-%-Vertrauensgrenzen der Trendlinie an. Die Biomasse (in mg m <sup>-3</sup> ) wird angezeigt auf der logarithmischen y-Achse mit Zahlen, die den Logarithmus zur Basis 10 darstellen (aus Wasmund und Uhlig, im Druck, gekürzt) .....	80
Abbildung 43: Gebiet der Deutschen Bucht in der Nordsee .....	82
Abbildung 44: Phosphatverteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002 .....	83
Abbildung 45: Nitrat/Nitrit-Verteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002.....	84
Abbildung 46: Silikat-Verteilung in der Deutschen Bucht, Jan. 2002 .....	85

Abbildung 47: Nitrit + Nitrat, Feb, 2000, alle Tiefen .....	86
Abbildung 48: Mittelwert und 95 %-Vertrauensbereich der Messwerte .....	86
Abbildung 49: mittlere Salzgehalte in der Deutschen Bucht , Feb. 1990 - 1996.....	87
Abbildung 50: Mittlere Phosphatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht.....	89
Abbildung 51: Mittlere Silikatkonzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht.....	90
Abbildung 52: Mittlere Nitrat + Nitrit-Konzentrationen bei ausgewählten Salzgehalten im Winter-Wasser der Deutschen Bucht .....	92
Abbildung 53: Notch-Plot-Boxen: Kohlenstoff des gesamten Schöpfungplanktons (Anzahl = Ind./l) .....	97
Abbildung 54: Vergleich der Abundanzen des Koog-Planktons mit dem des ostfriesischen Wattenmeeres, März bis November 1991 und 1992 (Daten NLÖ).....	98
Abbildung 55: Plankton-Strategien im Schleswig-Holsteiner Brackwasserbecken .....	99
Abbildung 56: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration während des Frühjahrsexperimentes .....	101
Abbildung 57 Chlorophyllkonzentration als natürlicher Logarithmus. Dies verdeutlicht die verschiedenen Wachstumsphasen mit unterschiedlichen Wachstumsraten .....	101
Abbildung 58: Entwicklung der Ammoniumkonzentration während des Frühjahrsexperimentes .....	102
Abbildung 59: Entwicklung der Nitratkonzentration während des Frühjahrsexperimentes.....	102
Abbildung 60: Entwicklung der Phosphatkonzentration während des Frühjahrsexperimentes...	103
Abbildung 61: Entwicklung der Silikatkonzentration während des Frühjahrsexperimentes.....	103
Abbildung 62: Entwicklung der Abundanz freier Bakterien während des Frühjahrsexperimentes .....	104
Abbildung 63: Entwicklung der Anzahl der an die Diatomee Thalassiosira spec. angehefteten Bakterienzellen während des Frühjahrsexperimentes .....	104
Abbildung 64: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration während des Sommerexperimentes	106
Abbildung 65: Entwicklung der Ammoniumkonzentration während des Sommerexperimentes	106
Abbildung 66: Entwicklung der Nitratkonzentration während des Sommerexperimentes.....	107
Abbildung 67: Entwicklung der Phosphatkonzentration während des Sommerexperimentes ....	107
Abbildung 68: Entwicklung der Silikatkonzentration während des Sommerexperimentes .....	108
Abbildung 69: Entwicklung der Abundanz freier Bakterien während des Sommerexperimentes .....	108
Abbildung 70: Entwicklung der Phytoplanktonbiomasse während des Frühjahrsexperimentes .	110
Abbildung 71: Entwicklung des Kohlenstoff/Chlorophyllverhältnisses während des Frühjahrsexperimentes.....	111