

# Positionspapier zum stoffbezogenen Umweltmonitoring

Erarbeitet vom Arbeitskreis Umweltmonitoring in der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie; Redaktion: W. Schröder, G. A. Wiesmüller und H. Rüdel; Stand: 21.05.2007.

## An diesem Positionspapier haben mitgearbeitet:

### **PD Dr. Kai Bester**

Universität Duisburg-Essen  
Institut für Umweltanalytik  
Xenobiotika-Gruppe  
45141 Essen  
E-mail: [kai.bester@uni-essen.de](mailto:kai.bester@uni-essen.de)

### **PD Dr. Adolf Eisenträger**

Umweltbundesamt  
Abteilung IV 2 - Risikobeurteilung  
06844 Dessau  
E-mail: [adolf.eisentraeger@uba.de](mailto:adolf.eisentraeger@uba.de)

### **Dr. Jürgen Franzaring**

Universität Hohenheim, Institut für Landschafts- und Pflanzenökologie  
FG Pflanzenökologie und Ökotoxikologie  
70599 Stuttgart  
E-mail: [franzari@uni-hohenheim.de](mailto:franzari@uni-hohenheim.de)

### **Dr. Michael Haarich**

Bundesforschungsanstalt für Fischerei  
Institut für Fischereiökologie  
20539 Hamburg  
E-mail: [michael.haarich@ifb.bfa-fisch.de](mailto:michael.haarich@ifb.bfa-fisch.de)

### **Dr. Jutta Köhler**

Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Ref. 16 - Medienübergreifende Umweltbeobachtung  
95326 Kulmbach  
E-mail: [jutta.koehler@lfu.bayern.de](mailto:jutta.koehler@lfu.bayern.de)

### **PD Dr. Wolfgang Körner**

Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Referat 74 - Organische Analytik  
86177 Augsburg  
E-mail: [wolfgang.koerner@lfu.bayern.de](mailto:wolfgang.koerner@lfu.bayern.de)

### **Prof. Dr. Jörg Oehlmann**

Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Abteilung Aquatische Ökotoxikologie  
60054 Frankfurt/Main  
E-mail: [oehlmann@bio.uni-frankfurt.de](mailto:oehlmann@bio.uni-frankfurt.de)

### **Dr. Albrecht Paschke**

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ  
Department Ökologische Chemie  
04318 Leipzig  
E-mail: [albrecht.paschke@ufz.de](mailto:albrecht.paschke@ufz.de)

### **Mathias Ricking**

Freie Universität Berlin  
Hydrogeologie & Umweltgeochemie  
12249 Berlin  
E-mail: [ricking@zedat.fu-berlin.de](mailto:ricking@zedat.fu-berlin.de)

### **Dr. Heinz Rüdel**

Fraunhofer IME - Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie  
Abteilung Umweltprobenbank und Elementanalytik  
57392 Schmallenberg  
E-mail: [heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de)

### **Prof. Dr. Winfried Schröder**

Lehrstuhl für Landschaftsökologie  
Hochschule Vechta  
49364 Vechta  
E-mail: [winfried.schroeder@uni-vechta.de](mailto:winfried.schroeder@uni-vechta.de)

### **Dr. Christa Schröter-Kermani**

Umweltbundesamt  
FG II 1.1 - Umwelthygiene und Umweltmedizin, gesundheitliche Bewertung  
14195 Berlin  
E-mail: [christa.schroeter-kermani@uba.de](mailto:christa.schroeter-kermani@uba.de)

### **Tobias Schulze**

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ  
Department Wirkungsorientierte Analytik  
04318 Leipzig  
E-mail: [tobias.schulze@ufz.de](mailto:tobias.schulze@ufz.de)

### **PD Dr. Jan Schwarzbauer**

RWTH Aachen  
Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle  
52056 Aachen  
E-mail: [schwarzbauer@lek.rwth-aachen.de](mailto:schwarzbauer@lek.rwth-aachen.de)

### **Dr. Norbert Theobald**

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)  
20359 Hamburg  
E-mail: [norbert.theobald@bsh.de](mailto:norbert.theobald@bsh.de)

### **Dr. K. Theo von der Trenck**

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW)  
Referat Medienübergreifende Umweltbeobachtung  
76185 Karlsruhe  
E-mail: [Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de](mailto:Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de)

### **Dr. Gerhard Wagner**

Universität Trier  
Fachbereich VI - Biogeographie  
54286 Trier  
E-mail: [wagnerg@uni-trier.de](mailto:wagnerg@uni-trier.de)

### **Prof. Dr. med. Gerhard Andreas Wiesmüller**

Teilbank Humanproben und Datenbank  
Umweltprobenbank des Bundes  
Universitätsklinikum Münster  
48149 Münster  
E-mail: [GA.Wiesmueller@uni-muenster.de](mailto:GA.Wiesmueller@uni-muenster.de)

# Positionspapier zum stoffbezogenen Umweltmonitoring

## 1 Hintergrund

Es gibt eine Reihe von gesetzlichen Regelungen zum Umweltmonitoring, die die Überprüfung von Richtwerten oder Umweltqualitätszielen erfordern. Beispiele sind nationale Regelungen wie das Bundes-Bodenschutzgesetz oder EU-Richtlinien wie die Wasser-Rahmenrichtlinie (WRRL). In Zukunft wird auch die Bedeutung von Monitoringprogrammen im Rahmen der Chemikalienregistrierung (REACH) und der Pflanzenschutzmittelzulassung an Bedeutung gewinnen. Mit Hilfe eines geeigneten anwendungs- bzw. applikationsbegleitenden Monitorings erfolgt eine Qualitätssicherung der Risikobewertungen, die im Idealfall deren Ergebnisse bestätigt. Das Monitoring hilft auch eventuelle Fehleinschätzungen im Registrierungs- bzw. Zulassungsprozess frühzeitig zu erkennen, falls Stoffe in der Umwelt oberhalb der abgeschätzten Expositionskonzentrationen nachgewiesen werden.

Vor diesem Hintergrund werden die Anforderungen an die Qualität der Umweltbeobachtung immer höher, während andererseits aber eher weniger Mittel für die Durchführung der hierfür notwendigen Untersuchungen zur Verfügung stehen. In diesem Spannungsfeld schlägt der Arbeitskreis Umweltmonitoring der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie mit diesem Positionspapier Standards für die Konzeption und Durchführung eines stoffbezogenen Monitorings vor, die im Sinne einer „guten Praxis“ zu beachten sind.

Unter stoffbezogenem Monitoring wird hier die Untersuchung der direkten Einwirkung von Stoffen auf Ökosysteme verstanden. Nicht betrachtet werden indirekte Wirkungen von Stoffen, wie z.B. die ökologischen Folgen von Klimaveränderungen. In diesem Positionspapier werden vor allem die grundlegenden Prinzipien des Monitorings dargestellt. Die tatsächliche Umsetzung hat dann angepasst an die jeweilige Fragestellung zu erfolgen, da es beispielsweise spezifische Unterschiede zwischen Untersuchungen in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen gibt. Im Vordergrund stehen hier somit Rahmenbedingungen, die generell zu beachten sind. Das stoffbezogene Monitoring ist integrativ auszurichten, d.h. dass Stoffgemische medienübergreifend auf den trophischen Stufen des Ökosystems untersucht werden.

Die Zielgruppe dieses Positionspapiers sind in erster Linie Praktiker aus Institutionen, die Monitoring-Programme durchführen, und potentielle Anwender der hier diskutierten Strategien (z.B. in Forschungsprojekten). Darüber hinaus werden Institutionen oder Personen, die über die Durchführung von Monitoring-Programmen entscheiden, über den Stand der Technik informiert, der beim Monitoring trotz eventueller finanzieller Engpässe einzuhalten ist, damit valide Ergebnisse erzielt werden. Um die unterschiedlichen Aspekte zu illustrieren, werden Beispiele vorwiegend aus der Gruppe der Arbeitskreismitglieder vorgestellt.

## 2 Ziele

Dieses Positionspapier ist das Ergebnis der Diskussion im interdisziplinären Arbeitskreis Umweltmonitoring, in dem Chemiker, Biologen, Geowissenschaftler sowie Wissenschaftler weiterer Fachdisziplinen zusammenarbeiten. In erster Linie wird durch die Diskussionen in diesem Kreis ein Beitrag zur kontinuierlichen Verbesserung der Qualität der Umweltbeobachtung geleistet. Hierfür ist es wichtig, dass chemisch-analytische Bestimmungen (Expositions-/Belastungsmonitoring) mit biologischen Wirkungsuntersuchungen (Effektmonitoring) stärker als bislang verknüpft werden. So wird eine möglichst umfassende Bewertung des Zustandes der untersuchten Ökosysteme erreicht und die Relevanz der erhaltenen Aussagen gesteigert.

Ein weiteres Ziel ist die Mehrfachnutzung von Probenmaterial für unterschiedliche Fragestellungen. Hierzu sind alle Schritte von der Auswahl des Probenmaterials über die Durchführung der Probenahme und die Probenbehandlung sorgfältig und aufgabenbezogen durchzuführen und die Proben falls erforderlich veränderungsfrei einzulagern. Ein Beispiel für ein solches Vorgehen ist die Umweltprobenbank des Bundes ([www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)).

Solche Ansätze dienen vor allem der Steigerung von Effizienz und Qualität des Umweltmonitorings. Entsprechend ist auch eine gleichzeitige Nutzung von Probenmaterial für verschiedene Monitoringprogramme zu prüfen. Ein Beispiel hierfür ist, dass bei Lebensmitteluntersuchungen zusätzlich auch umweltrelevante Stoffgehalte erfasst oder diese Proben zusätzlich als (Bio)Indikatoren des Zustandes der entsprechenden Biozönosen genutzt werden. In Getreideproben für die Lebensmittelüberwachung können z.B. neben den zu überwachenden Stoffen weitere Parameter erfasst werden, die für ein Umweltmonitoring interessant sind. Weiterhin können so in Speisefischen neben Schadstoffgehalten unter anderem auch Wirkungen endokriner Stoffe untersucht werden.

## 3 Begriffsbestimmungen

### 3.1 Monitoring

*Monitoring* ist ein aus dem Englischen<sup>1</sup> entlehnter Überbegriff für alle Arten der Beobachtung intersubjektiv wahrnehmbarer Systemzustände im Zeitverlauf. Beobachtungen können akustisch, optisch, olfaktorisch oder taktil erfolgen und instrumentell unterstützt werden. Wenn die beobachteten Beziehungen zwischen Sachverhalten in Zahlen ausgedrückt werden, spricht man von *Messungen*.

Die zahlenmäßige (quantitative) Erfassung realer Sachverhalte ermöglicht es:

1. viele Informationen mit statistischen Verfahren zusammenzufassen,

---

<sup>1</sup> Engl. monitoring = „something or someone that warns, an overseer“. Ursprünglich war `monitoring` beschränkt auf die Bedeutung "someone who gives a warning so that a mistake can be avoided". Heute bedeutet monitoring auch „the act of observing something“, auch: „keeping a record of that observation; keep watch; keep track of; keep under surveillance; or, check usually for a special purpose“. Siehe: Draggan, Sidney. 2006. "Monitoring." Encyclopedia of Earth. Eds. Norman Guinasso. (Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment). [Published September 20, 2006; Retrieved October 13, 2006].  
<<http://www.eoearth.org/article/Monitoring>>

2. den Grad der Objektivität (Beobachterunabhängigkeit), der Präzision (Wiederholbarkeit, Zuverlässigkeit) und der Validität (Gültigkeit der Beziehung zwischen den Messgrößen/Indikatoren)<sup>2</sup> und dem Indikandum zu beschreiben sowie
3. Hypothesen zu testen.

Ausgangspunkt von Hypothesen sind auf Vorwissen und Beobachtungen gestützte Beschreibungen von Sachverhalten, für die eine Erklärung (Wie funktioniert das System?) oder daraus abgeleitete Prognosen (Wie wird sich das System entwickeln?) und Technologien (Was muss getan werden, um einen angestrebten Systemzustand zu ermöglichen?) gesucht werden.

In der Umwelt- und Arbeitsmedizin versteht man unter *Biomonitoring* die Erfassung von Schadstoffen an den Aufenthaltsorten des Menschen (äußere Exposition; Umweltmonitoring) und in seinem Körper (innere Exposition; Belastungsmonitoring) sowie die Erfassung von deren Wirkungen im Körper (Effektmonitoring). Das Belastungs- und Effektmonitoring wird unter *Human-Biomonitoring* zusammengefasst. Durch das Biomonitoring kann die vom Einzelnen aufgenommene Schadstoffdosis spezifisch erfasst werden, weshalb auch von Dosismonitoring gesprochen wird.

In den Umweltwissenschaften wie z.B. der Ökologie wird der Begriff *Biomonitoring* für das zeitlich regelmäßig wiederholte Beobachten des Zustandes ökologischer Systeme verwendet. Aus beobachteten Veränderungen der Ökosysteme werden Rückschlüsse auf Art und Ausmaß chemisch-physikalischer Umweltbedingungen gezogen. Eine ökologische Bewertung der chemisch-physikalischen Umweltbedingungen ist dann möglich, wenn ihre Veränderung strukturell, funktional und statistisch eng mit Ökosystemveränderungen verknüpft ist. In diesem Falle kann man die Veränderungen in den Ökosystemen als (Bio)Indikatoren nutzen ([Arndt et al. 1987, 1996](#); [Markert et al. 2003](#); [Wagner 2005](#)). Bei einem solchen biologischen Umweltmonitoring werden wie in der Umwelt- und Arbeitsmedizin zum Einen Kurzzeit-Wirkungen in Form von spontanen Verhaltensänderungen und gegebenenfalls rascher Mortalität der Organismen als Folge akuter Toxizität betrachtet. Diese sind von Langzeit-Wirkungen zu unterscheiden, das heißt zumeist chronischen Schädigungen von Organismen bis hin zur Mortalität der Organismen durch dauerhaft hohe Exposition (und möglicherweise mit Folgeschäden für Populationen und/oder Ökosysteme).

Moderne Analysenmethoden ermöglichen es, viele Schadstoffe noch in sehr geringen, aber ökotoxikologisch oder umweltmedizinisch relevanten Konzentrationen zu erfassen. Nach wie vor sind das Zusammenwirken oder die Wechselwirkungen (additive, antagonistische, superadditive/synergistische Wirkungen) von Stoffen vielfach unbekannt.

Eine vollständige Übersicht über die in Deutschland, Europa oder weltweit existierenden Umweltbeobachtungsprogramme gibt es nicht. Ansätze zu Systematisierungen liefern [Ferretti \(1997, 2001\)](#) sowie die WHO ([Zimmermann et al. 2000](#)). Diese können prinzipiell zusammen mit Geoinformationssystemen (GIS) genutzt werden, um über Metadaten und ökologische Raumgliederungen Messdaten zu erschließen und eine Verknüpfung mit Daten des Human-Biomonitorings zu ermöglichen ([Schröder 2003](#),

---

<sup>2</sup> Indikatoren im wissenschaftstheoretischen Sinne sind direkt messbare Teile eines komplexen Sachverhalts (*Indikandum*), der direkten Messungen nicht zugänglich ist (Gesundheit, Nachhaltigkeit, Ökosystemintegrität).

[Schröder et al. 2003](#)). Dies sollte auf der Grundlage einer theoretisch wie praktisch begründbaren Systematik erfolgen. Für das naturwissenschaftliche Umweltmonitoring gibt es ein solches System ([Ferretti 2001](#), [Schröder et al. 2003](#)). Es ist differenziert in eine auf wenige Standorte konzentrierte grundlagenorientierte Ökosystemforschung, eine an vielen Standorten mit geringerem Messumfang betriebene regionalisierende Umweltbeobachtung sowie ein retrospektives Monitoring in Form von Umweltprobenbanken. In der Umweltprobenbank des Bundes ist die Vernetzung von naturwissenschaftlichem Umweltmonitoring und medizinischem Human-Biomonitoring bereits institutionalisiert. Weitere aktuelle Anlässe zur Vernetzung sind das Monitoring von Umweltwirkungen gentechnisch veränderter Organismen (GVO) sowie die Beobachtung der mit steigenden Lufttemperaturen ggf. verstärkten Ausbreitung human- und tiermedizinisch relevanter Vektoren.

### **3.2 Expositionsmonitoring**

Unter Expositionsmonitoring wird das chemisch-analytische Monitoring zur Quantifizierung von Stoffgehalten in Umwelt- oder biologischen Proben zum Nachweis der Exposition eines Organismus gegenüber einer Chemikalie verstanden.

BEISPIEL: [Flächenhafte Muster der Metallakkumulation in Moosen Deutschlands](#)

### **3.3 Wirkungsmonitoring (Effektmonitoring)**

Das Wirkungsmonitoring ist der Nachweis von Wirkungen bzw. Effekten durch Schadstoffe in Umweltproben auf biologische Systeme im Gelände oder Labor. Bei Anwendung von Toxizitätstests im Monitoring werden in Abhängigkeit von der Probenaufbereitung und der Wahl des Testsystems die bioverfügbaren Schadstoffanteile durch ihre Wirkung(en) auf die Testorganismen erfasst. Hier werden beispielsweise Bodenproben direkt in Tests mit Pflanzen oder Bodenorganismen wie Regenwürmern eingesetzt, oder es werden wässrige Extrakte in aquatischen Testsystemen getestet. Die dabei erhaltenen Daten sind bezogen auf den jeweiligen Expositionspfad zu betrachten. In Kombination mit dem chemisch-analytischen Monitoring wird beim Wirkungsmonitoring auch eine Identifizierung der die Toxizität bewirkenden Schadstoffe angestrebt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Kombinationswirkungen auftreten können und dass in einer Umweltprobe nicht alle Schadstoffe bioverfügbar sein müssen. Richtlinien zum Wirkungsmonitoring vor Ort wurden beispielsweise von VDI-Arbeitsgruppen entwickelt (VDI-Richtlinien der Serie 3957 zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen; [www.krdl.de](http://www.krdl.de)).

BEISPIEL: [Wirkungsmonitoring: Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altlaststandorten](#)

### **3.4 Integriertes Monitoring**

Unter integriertem oder integrativem Monitoring wird die kombinierte Untersuchung von Exposition und Wirkung verstanden.

BEISPIEL: [Integriertes TBT-Monitoring an deutschen Küsten](#)

### 3.5 Medienübergreifendes Monitoring

Als medienübergreifend wird ein umfassendes Monitoring über mehrere Ökosystemkompartimente (Umweltmedien) bezeichnet. Da auch das medienübergreifende Monitoring eine kombinierte Untersuchung von Exposition und Wirkung beinhalten kann, sind für diesen Begriff im weiteren Sinne auch die Bezeichnungen integratives, integriertes, ökologisches oder ökosystemares Monitoring gebräuchlich.

BEISPIEL: [Medienübergreifende Untersuchung zur Versauerung in Baden-Württemberg](#)

### 3.6 Monitoring gemäß Wasserrahmenrichtlinie

Zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie ([WRRL](#)) sind verschiedene Stufen des Monitoring vorgesehen (weitere Hinweise gibt ein Monitoring-Leitfaden: [Guidance document no. 7 - Monitoring under the Water Framework Directive](#)):

**Überblicksweise Überwachung:** die überblicksweise Überwachung wird durchgeführt, um beispielsweise Informationen für die wirksame und effiziente Gestaltung künftiger Überwachungsprogramme oder für die Bewertung der langfristigen Veränderungen aufgrund ausgedehnter menschlicher Tätigkeiten bereitzustellen.

**Operative Überwachung:** die operative Überwachung wird mit dem Ziel durchgeführt, den Zustand von Wasserkörpern zu bestimmen, bei denen vermutet wird, dass sie die für sie geltenden Umweltziele möglicherweise nicht erreichen.

**Überwachung zu Ermittlungszwecken:** die Überwachung zu Ermittlungszwecken wird durchgeführt, falls die Gründe für Überschreitungen von Umweltqualitätszielen unbekannt sind oder um das Ausmaß und die Auswirkungen unbeabsichtigter Verschmutzungen festzustellen.

## 4 Räumliche und zeitliche Aspekte des Monitorings

Die in den Abschnitten 3.2 bis 3.5 beschriebenen Varianten des stoffbezogenen Umweltmonitoring können unter räumlichen und zeitlichen Aspekten spezifiziert werden.

### 4.1 Monitoring einer räumlichen Verteilung

Für bestimmte Fragestellungen wie beispielsweise die Identifizierung der Herkunft oder Quellen von Kontaminanten oder die Untersuchung der Verteilung und des Verbleibs von Schadstoffen ist es sinnvoll, ein Monitoring nur zeitlich begrenzt, aber in verschiedenen Regionen durchzuführen (z.B. belastete im Vergleich zu unbelasteten Gebieten). Es ist bei der Planung und Interpretation zu beachten, dass bei dieser Art der Untersuchung saisonale Einflüsse eine Rolle spielen können. Wie beim Trendmonitoring (4.2) ist es auch für einen räumlichen Vergleich wichtig, dass - soweit verfügbar – standardisierte Verfahren eingesetzt und Methoden im Laufe der Untersuchungen konstant gehalten werden, sofern nicht z.B. stark unterschiedliche Gehalte oder andere Einflüsse Anpassungen erfordern. Dies gilt insbesondere, wenn bei größeren Programmen

unterschiedliche Probenahmeteams tätig sind oder die chemischen und biologischen Analysen in unterschiedlichen Labors erfolgen. Räumliche Vergleiche können im Gegensatz zum Trendmonitoring (4.2) auch in Forschungsprojekten durchgeführt werden.

BEISPIEL: [Räumliche Verteilung der Hexachlorcyclohexan-Isomere im Oberflächenwasser der Nordsee](#)

## **4.2 Trendmonitoring**

Ein Trendmonitoring hat zum Ziel, die Konzentrationen der jeweilig zu untersuchenden Stoffe oder bestimmte Effekte an Organismen über einen längeren Zeitraum (Jahre bis Jahrzehnte) zu verfolgen. Insbesondere für diese Art von Untersuchungen ist es wichtig, die eingesetzten Verfahren über die gesamte Zeitspanne konstant zu halten, sofern sich die Anforderungen nicht ändern. In bestimmten Fällen ist es aber erforderlich, die Empfindlichkeit eines Verfahrens zu verbessern oder Aufarbeitungsschritte zu optimieren, wenn beispielsweise die Konzentrationen in den zu untersuchenden Proben unter die Erfassungsgrenze der verwendeten Methode gesunken sind oder sich aus anderen Gründen das Verhältnis von Analytkonzentration zu Matrix geändert hat. Bei Verfahrensmodifikationen ist die Gleichwertigkeit der Ergebnisse z.B. durch Vergleichsmessungen nachzuweisen. Generell ist eine vorherige Validierung der eingesetzten Untersuchungsverfahren für die jeweilige Fragestellung erforderlich (siehe Abschnitt 5.5.5).

Aufgrund dieser Rahmenbedingungen lässt sich ein Trendmonitoring in den seltensten Fällen im Rahmen von (meist kurzfristigen) Forschungsprojekten durchführen. Wesentliche Vorarbeiten beim Trendmonitoring sind die Identifizierung eines oder mehrerer repräsentativer Gebiete bzw. Probenahmestellen sowie die Auswahl der geeignetsten Matrix. Außerdem sind in Abhängigkeit von der Fragestellung die Beobachtungsfrequenz (Probenahmehäufigkeit) und – falls zeitlich begrenzt – die Laufzeit des Programms festzulegen. Die Probenahmehäufigkeit ist auch von der Matrix abhängig. Während bei Untersuchungen der Wasserphase aufgrund der kurzzeitigen Veränderungen häufigere Probenahmen erforderlich sind (je nach Fragestellung beispielsweise täglich oder monatlich), reichen beim Sediment- oder Bodenmonitoring jährliche oder sogar mehrjährige Beprobungen. In vielen Fällen sind auch saisonale Einflüsse bei der Probenahme zu beachten, wie z.B. auf das Entwicklungsstadium der zu beprobenden Organismen.

BEISPIEL 1: [Trendmonitoring der Hexachlorcyclohexan-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Deutschen Bucht](#)

BEISPIEL 2: [Trendmonitoring im Rahmen der Teilbank Humanproben und Datenbank Münster der Umweltprobenbank des Bundes](#)

## **4.3 Retrospektives Monitoring**

Eine besondere zeitliche Form des Monitorings sind retrospektive Untersuchungen. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit geeigneter Proben aus der Vergangenheit, die

unter Bedingungen gelagert werden, die eine Veränderung der Proben weitgehend ausschließen (Umweltprobenbanken; optimale Lagerung in der Inertgasatmosphäre über Flüssigstickstoff bei Temperaturen unterhalb der Glasumwandlungstemperatur des Wassers von  $-135^{\circ}\text{C}$ ). Auch hierbei ist die Vergleichbarkeit der Proben wichtig, so dass die Aspekte des Trendmonitorings und gegebenenfalls die der räumlichen Vergleiche zu beachten sind. Der Vorteil einer solchen Archivierung ist, dass die früher gesammelten Proben zu einem späteren Zeitpunkt mit den dann verfügbaren Informationen, wie z.B. zu neu als schädlich oder relevant erkannten Stoffen, und neuen oder verbesserten analytischen Techniken und Methoden untersucht werden können. So sind im Nachhinein Trends analysierbar oder Erfolge politischer Maßnahmen wie z.B. Beschränkungen des Einsatzes bestimmter Stoffe überprüfbar.

In aquatischen Ökosystemen kann ein retrospektives Monitoring auch anhand von Sedimentkernen durchgeführt werden (Fluss-, See-, Meeressedimente), soweit die zu bestimmenden Stoffe in der Umwelt persistent und die Proben in ungestörter Lagerung zu gewinnen sind. Kenntnisse über Sedimentationsraten oder Datierung mittels radioaktiver Tracer sind notwendige Voraussetzungen zur Interpretation der Ergebnisse. Als mögliche Störungen sind sowohl Bioturbationen, hochwasserbedingte Umlagerungen als auch anthropogene Maßnahmen zu beachten. Analog sind auch in Torfmooren gewonnene Kerne oder Eiskerne aus arktischen Regionen nutzbar, um atmosphärische Einträge retrospektiv zu verfolgen.

BEISPIEL: [Retrospektives Monitoring von Methyl-Triclosan](#)

## **5 Vorbereitung und Durchführung eines Monitoringprogramms**

In den folgenden Abschnitten werden wichtige Aspekte diskutiert, die bei der Vorbereitung und Durchführung von Monitoringprogrammen zu beachten sind. Eine Grafik am Ende des Kapitels zeigt die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aspekten.

### **5.1 Zielsetzung**

Ziel jeden Monitorings ist die Bereitstellung von Messergebnissen aussagekräftiger Parameter für eine Bewertung als Grundlage für ein (weiteres) Handeln. Dies kann beispielsweise die Reduktion einer Belastung durch regulative Maßnahmen sein wie z.B. Emissionsminderungsmaßnahmen oder die Nutzungsbeschränkung eines Stoffes. Als Bewertungskriterien dienen je nach Zweck verschiedene Normen: Grenzwerte, Richtwerte, Zielwerte, Qualitätsziele, Umweltqualitätsnormen oder andere Vergleichswerte. In der Wasserrahmenrichtlinie sind beispielsweise Umweltqualitätsziele für eine Reihe von prioritären Stoffen enthalten, für die eine Überwachung durch die EU-Mitgliedsstaaten erforderlich ist.

Die anzuwendenden Bewertungskriterien haben entscheidenden Einfluss auf die Durchführung des Monitorings, von der Entwicklung der Strategie bis hin zu einem bestimmten Vorgehen bei der Datenauswertung. In bestimmten Fällen ist eine Aussage, dass ein Messwert unter einem Grenzwert liegt, ausreichend für eine Bewertung. In anderen



Fällen kann es erforderlich sein, auch Hintergrundwerte von Stoffen quantitativ zu bestimmen, um z.B. einen guten chemischen oder ökologischen Zustand zu belegen.

## 5.2 Konzeptentwicklung

Am Anfang jeden Monitorings steht die Konzeptentwicklung. Fragestellung und Ziele eines konkreten Monitoringprogramms sind vor Beginn der Untersuchungen klar zu definieren, da diese entscheidend beeinflussen, welche chemischen und/oder biologischen Parameter wo, wie häufig, und mit welcher Empfindlichkeit zu erfassen sind. So sind beispielsweise in marinen Ökosystemen - mit Ausnahme von Flussmündungen und belasteten Küstenabschnitten - die Konzentrationen von Stoffen (Nähr- und Schadstoffe) sehr niedrig, während in Binnengewässern teils sehr hohe Belastungen durch anthropogene Quellen vorliegen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, ob das Monitoring Aussagen auf lokaler, regionaler oder globaler Ebene liefern soll. Während beim Monitoring von Umweltmedien insbesondere Probenahmeorte und -zeitpunkte festzulegen sind, sind beim Biomonitoring zudem entsprechend der zu untersuchenden Parameter geeignete Spezies auszuwählen. Idealerweise wird ein Monitoring integrativ angelegt (3.4). Auf diese Weise können Stoffflüsse durch Ökosysteme oder Ökosystemausschnitte abgeschätzt und im Idealfall auch Massenbilanzen aufgestellt werden.

Bei der Auswahl der in einem Monitoring zu untersuchenden Stoffe spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. In bestimmten Fällen ist nur ein einzelner Parameter oder Stoff zu erfassen. In anderen Fällen ist eine möglichst umfassende Untersuchung erforderlich. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Stoffe ist die Sichtung vorhandener Prioritätenlisten (Tabelle 1) und aktueller wissenschaftlicher Veröffentlichungen empfehlenswert.

Tabelle 1: Beispiele von Listen prioritärer Stoffe für das Monitoring.

Listen (Info im Internet)	Beispiele aus den Listen	Internetadresse der Liste
Wasserrahmenrichtlinie ( <a href="#">WRRL</a> )	Methylquecksilber, Hexachlorbenzol	<a href="#">EU-Server</a>
HELCOM ( <a href="http://www.helcom.fi">www.helcom.fi</a> )	Diethylhexylphthalat, Hexabrombiphenyl	<a href="#">HELCOM-Server</a>
OSPAR ( <a href="http://www.ospar.org">www.ospar.org</a> )	Organozinnverbindungen, bromierte Flammschutz- mittel	<a href="#">OSPAR-Server</a>

## 5.3 Datenlage und Vorexperimente

Auf Basis der Stoffeigenschaften sowie der verfügbaren Informationen zur Analytik und zu Effekten sind gegebenenfalls Voruntersuchungen durchzuführen, um die Nachweisbarkeit und Quantifizierbarkeit der zu analysierenden Stoffe oder Effekte in den ausgewählten Spezies oder dem zu untersuchenden Umweltmedium sicherzustellen.

Außerdem kann es erforderlich sein, Voruntersuchungen zur zeitlichen und räumlichen Variabilität durchzuführen, um die Probenahme-Strategie festzulegen.

Die Persistenz eines Stoffs ist für die Monitoringkonzeption bedeutsam. So ist ein Bio-monitoring besonders geeignet zur Erfassung der Exposition von Organismen gegenüber persistenten Stoffen sowie zur Messung der kontinuierlichen Exposition mit nicht-persistenten Stoffen, aber weniger zur Erfassung einer diskontinuierlichen Exposition gegenüber nicht-persistenten Stoffen. Beispielsweise kann es bei der Analytik unpolarer persistenter und bioakkumulierender oder sorbierender Stoffe sinnvoller sein, diese in biologischen Proben oder in Schwebstoffen zu quantifizieren als in den Umweltmedien Wasser oder Luft, da die Konzentrationen dort häufig nur sehr gering sind.

Wenn ein Abbau- oder Transformationsprodukt eines Stoffes persistenter als die Ausgangssubstanz ist, dann ist dieses Produkt die eigentliche Zielsubstanz des Monitorings.

## **5.4 Pfadbetrachtungen**

Wichtige Planungsgrundlagen für ein stoffbezogenes Monitoring sind Pfadbetrachtungen. Hierzu ist im Anhang ein Beispiel für eine Stoffklasse dargestellt. Bei der Pfadbetrachtung sind Informationen zu Quellen, Produktionsmengen, Anwendungsmustern, Abfallpfaden, Transformation und Metabolisierung und zum Umweltverhalten der Zielsubstanz(en) zu recherchieren. Hieraus lassen sich dann Schlüsse ziehen, welches die für ein Monitoring relevantesten Matrices sind, wie empfindlich die einzusetzenden Methoden sein müssen und welche Transformations- oder Metabolisierungsprodukte in das Monitoring einzubeziehen sind. Insbesondere bei Stoffen, die neu in die Diskussion geraten, ist als erster Schritt eine Betrachtung der Produktionsmengen und Anwendungsmuster sinnvoll.

BEISPIEL: [Regionales Verteilungsmodell MTBE](#)

## **5.5 Durchführung - Grundlegende Aspekte**

### **5.5.1 Probenahmeplanung**

Die Beobachtung stofflicher Umweltbelastungen und -wirkungen erfordert eine sorgfältige Auswahl einer hinreichend großen Stichprobe geeigneter Probenahmeorte, sofern nicht nur lokale Phänomene untersucht werden.

Für terrestrische Ökosysteme muss beispielsweise die Auswahl der Stichprobe

- nachvollziehbar und statistisch fundiert sein;
- vorhandene Flächendaten zur Landschaftsökologie (u. a. Klima, Bodenarten, aktuelle und potenzielle Vegetation, Orografie) einschließen;
- statistisch repräsentativ sein für
  - die landschaftsökologische Struktur,
  - das Spektrum der räumlichen Dichte der Stoffexposition,
  - die Nutzungsstruktur und Anbaupraktiken,

- die räumliche Differenzierung der z.B. gemäß Risikoanalyse für die Stoffverteilung bedeutsamen Faktoren;
- örtliche naturschutzfachliche Aspekte berücksichtigen;
- unter optimaler Anbindung an relevante Umweltbeobachtungsnetze und Naturschutzprogramme erfolgen.

Zur Feststellung ökologischer Wirkungen von Stoffen sind neben Flächen mit Stoffexposition auch vergleichbare Referenzflächen entsprechend dem oben genannten Kriterienkatalog auszuwählen und zu untersuchen. Die Verfügbarkeit einer hinreichenden Anzahl an Beobachtungsflächen muss gegeben sein und für den Zeitraum der Beobachtung sichergestellt werden. Das Beobachtungsnetz muss an die jeweiligen Stoffe und an geografische Veränderungen der Exposition angepasst werden, wobei die oben genannten Kriterien der Flächenauswahl zu berücksichtigen sind. Die ausgewählten Flächen sowie die Beobachtungsdaten sollten in einem idealerweise zentralen Informationssystem dokumentiert werden.

BEISPIEL 1: [Probenahmeplanung Moosmonitoring](#)

BEISPIEL 2: [Probenahmeplanung nach VDI-Richtlinien](#)

Weitere Empfehlungen zur Erstellung von Probenahmeplänen finden sich in:

- VDI-Richtlinien der Serie 3957 (Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen)
- DIN / ISO-Reihe 5667 (Wasserqualität: Probenahme),
- DIN-Reihe 38402 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung),
- Handbuch Bodenuntersuchung (Loseblattsammlung, Beuth Verlag Berlin).

Grundsätzlich sollte für jedes Monitoring ein detaillierter Untersuchungs- oder Probenahmeplan erstellt und gegebenenfalls mit dem Auftraggeber abgestimmt werden.

### 5.5.2 Probenahme

Bei der Probenahme sind insbesondere statistische Aspekte zu beachten. Ein wichtiger Aspekt ist der Zusammenhang zwischen der Probenmenge und/oder -anzahl und der Repräsentanz. Außerdem ist zu klären, welche Probedichte für eine zu erzielende Aussageschärfe notwendig ist. Für ein Flächenmonitoring ist eine Festlegung von Probenahmestellen auf Basis eines entsprechend der Fragestellung dimensionierten Rasterfeldes sinnvoll.

Die Definition der statistischen Genauigkeit hängt stark vom Monitoringziel ab, also von der Frage, in welchem Zeitraum oder mit welcher räumlichen Auflösung welche Veränderungen mit welcher statistischen Sicherheit festgestellt werden sollen. Hierbei müssen Kenntnisse über die räumliche und zeitliche Variabilität in die Abschätzung mit eingehen. Die saisonale Variabilität ist beim räumlichen Monitoring zur Bestimmung des Beprobungszeitraums wichtig. Auch beim Trendmonitoring (siehe Abschnitt 4.2) ist die phänologische Entwicklung innerhalb des Probenahmezeitraums jeweils zu beachten. Gegebenenfalls sind auch verschiedene Zeitskalen bei unterschiedlichen Matrices zu

beachten (z.B. Wasser: schnelle Änderungen, akute Wirkung; Biota, Sediment: langsame Anpassungen, integrierende Effekte).

Die Wahl des Probenahmeverfahrens hat einen entscheidenden Einfluss auf die Beschaffenheit und Menge der Probe. Es ist zu entscheiden, ob zeitintegrierte Mischproben oder Einzelproben, die eine Momentaufnahme darstellen, für das Monitoring zweckmäßig sind. Es ist daher insbesondere sinnvoll, auf standardisierte Probenahmeverfahren (z.B. VDI 3792, 3799 und 3957, Umweltprobenbank des Bundes) zurückzugreifen oder zumindest die Probenahmeverfahren innerhalb eines Monitoring-Programms zu standardisieren, um zu vergleichbaren Aussagen zu gelangen.

Ein weiterer Aspekt der Probenahme ist die Frage, ob Einzelproben oder Misch-/Poolproben (eine über mehrere Zeitpunkte gesammelte Probe am selben Objekt oder Zusammenfügung von Proben mehrerer Objekte) zu untersuchen sind. Die Entscheidung hängt zum einen von der Fragestellung und den damit verbundenen Anforderungen ab, zum anderen aber auch von den finanziellen und technischen Möglichkeiten. Zu beachten sind dabei u.a. folgende Faktoren:

- Überwachungszweck: z.B. Räumliches Monitoring oder Trendmonitoring. Informationen über die Variabilität der Einzelproben sind erforderlich, z.B. für die statistische Auswertung zur Erstellung einer Trendkurve einschließlich der Vertrauensbereiche, Bestimmung der statistischen Aussagekraft („Power“) und Feststellung signifikanter Unterschiede zwischen verschiedenen Gebieten. Hierbei geht die Anzahl der untersuchten Proben mit ein und bestimmt die Genauigkeit der Aussage mit.
- Repräsentativität der Probe, abhängig von der Variabilität innerhalb eines Gebietes (Sediment: in der Fläche, der Schicht, im Sedimenttyp; Schwebstoffe: Jahreszeit, organischer Kohlenstoffgehalt, Korngrößenverteilung), einer Art (Biota) oder eines Wasserkörpers (Wasser: zeitlich, in Fläche und Wassertiefe, ggf. Schichtung, Salzgehalt, Temperatur).
- Integrationsgrad der Einzeluntersuchung in ein Programm, individuelle Abhängigkeiten verschiedener Parameter: Beim integrierten Monitoring kann es notwendig sein, verschiedene Untersuchungen jeweils an Individualproben durchzuführen (z.B. Erfassung von Schadstoffgehalten und enzymatische oder toxikologische Tests).
- Gewünschte/notwendige Zusatzinformationen für die Interpretation, Bewertung, Weiterentwicklung des Programms; beispielsweise die getrennte Analytik von Schwermetallen in der filtrierten Wasserprobe und im Rückstand in Abhängigkeit von der Schwebstoffcharakteristik.
- Benötigte Probenmenge für die Analytik: Abhängig von den Konzentrationen und der Nachweisstärke der zur Verfügung stehenden Methoden. Bei geringen individuellen Probenmengen kann es notwendig sein, Misch-/Poolproben zu verwenden und die damit verbundenen Informationsverluste in Kauf zu nehmen, soweit sie nicht zu einem Verfehlen des Zwecks der Untersuchung führen.
- Alterung von Proben: Proben können aufgrund längerer Probenahmezeiten (Tage bis mehrere Wochen/Monate) altern. Dies ist durch geeignete Maß-

nahmen (z.B. Kühlung oder Konservierung) zu vermeiden. Ist dieses nicht möglich (z.B. Alterung von Schwebstoffen bei Verwendung passiver Sammler) muss dieses bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden.

BEISPIEL 1: [Vorgehen beim marinen Monitoring](#)

BEISPIEL 2: [Probenahme von Dreikantmuscheln für die Umweltprobenbank](#)

### 5.5.3 Passivsammler

Die seit den 1990er Jahren neu entwickelten Passivsammler werden immer populärer im Umweltmonitoring. Ihr Einsatz ist attraktiv, weil sie üblicherweise einfach konstruiert sind, keine Stromversorgung erfordern und sich deshalb auch für abgelegene Beprobungsstellen und größere Messnetze eignen. Diese neuen Sammelsysteme lassen sich standardisieren und ggf. einfach modifizieren. Zudem sind die Ergebnisse oft besser reproduzierbar als die aus biologischen Proben.

Die passive Substanzaufnahme in eine Sammelphase (z. B. ein organisches Lösungsmittel oder ein Polymermaterial) ergibt sich aufgrund eines bestehenden Gradienten des chemischen Potentials zwischen dieser Phase und dem Umweltmedium. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stofftransports ist, abhängig vom Sammlerdesign, entweder die molekulare Diffusion durch Kapillaren (Poren) oder die Permeation durch eine Membran. Die im Sammler akkumulierte Stoffmengen hängen von deren Konzentrationen im beprobten Umweltmedium und von der Expositionszeit des Sammlers ab. Daneben beeinflussen Umgebungstemperatur und Strömungsverhältnisse die Anreicherung im Sammler. Der Einsatz von Passivsammlern wird zumeist auf ihre lineare Aufnahmezeit begrenzt, um eine zeitgemittelte Umweltkonzentrationen (typischerweise über einige Tage bis Wochen) zu erhalten. Für eine Reihe von Sammlertypen stehen aus Laborkalibrierungen bereits Aufnahmezeiten für ein breites Spektrum prioritärer Schadstoffe in Luft und Wasser zur Verfügung. Indem man die Sammelphase vor dem Einsatz mit  $^2\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -markierten Referenzsubstanzen dotiert und anschließend deren Eliminierung über den Expositionszeitraum des Sammlers verfolgt, ist man in der Lage, Aufnahmezeiten aus Laborversuchen an die konkreten Feldbedingungen anzupassen bzw. eine in-situ Kalibrierung vorzunehmen. Zu Theorie und Praxis des Passivsammler-Einsatzes im Umweltmonitoring gibt es neben einer wachsenden Zahl von Originalarbeiten bereits ein Reihe aktueller Reviews. Der weltweit erste diesbezügliche Sammelband erscheint demnächst ([Greenwood et al. 2007](#)).

BEISPIEL: [Einsatz von Passivsammlern zum zeitintegrierten Gewässermonitoring](#)

### 5.5.4 Lagerung und Transport von Proben

Die Lagerung und der Transport der Proben vom Probenahmeort ins Labor muss so durchgeführt werden, dass die Probe in Hinblick auf die Untersuchungsziele unverändert erhalten bleibt. Es gibt keine einheitliche Methode zur Konservierung bzw. Lagerung von Proben. Diese sind von den Zielen des Monitorings und den gewählten Analysemethoden abhängig. So sind z.B. tiefgefrorene Proben nicht oder nur bedingt für Biotests oder bodenphysikalische Untersuchungen (Veränderung des Gefüges) geeignet. Zugegebene Konservierungsmittel oder Stoffe, die aus den Lagergefäßen

stammen (z.B. Weichmacher aus Polyethylenbeuteln), können nachfolgende Analysen stören oder verhindern. Besonders bei nicht gefrorenen Proben ist darauf zu achten, ob die Proben sich durch Transport und Lagerung entmischen.

Bestimmte Analysen müssen ggf. vor Ort ausgeführt werden, soweit die Untersuchungsparameter empfindlich auf Änderung der Probenbeschaffenheit (z.B. durch Ansäuern) reagieren. Einen Überblick über Lager- und Konservierungsmethoden gibt ISO 5667-15 (Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 15: Richtlinie zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben; 1999-08). Außerdem sind in DIN-Vorschriften zur Analytik teilweise Hinweise auf Konservierungsmethoden zu finden (z.B. für Quecksilber in Wasserproben: EN 1483, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber; 1997-08).

Wichtig ist vor allem die Dokumentation der Behandlung und Aufbewahrung der Proben nach der Probenahme, damit diese Informationen bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse berücksichtigt werden können.

BEISPIEL: [Probentransport für die UPB unter Flüssigstickstoff-Kühlung](#)

#### 5.5.5 Untersuchungsverfahren

Vor dem Einsatz eines Untersuchungsverfahrens hat eine Validierung zu erfolgen, so dass sichergestellt ist, dass das ausgewählte Verfahren für die Fragestellung geeignet ist und die erforderliche Sensitivität und Selektivität/Spezifität besitzt und Ergebnisse mit ausreichender statistischer Sicherheit liefert. Es muss gewährleistet sein, dass das Verfahren auch langfristig (bei einem Trendmonitoring über Jahre) oder bei bestimmten Fragestellungen auch zwischen unterschiedlichen Laboren vergleichbare Ergebnisse liefert (Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit von Verfahren). Falls keine normierte Methode verwendet wird, ist eine umfassende Dokumentation der eingesetzten Verfahren, z.B. als Standardarbeitsanweisung, erforderlich.

#### 5.5.6 Screening-Untersuchungen

Im „target“-Screening werden Umweltproben auf bestimmte Stoffe, wie z.B. „emerging pollutants“ untersucht, weil für diese häufig nicht bekannt ist, ob und in welchen Kompartimenten sie in welchen Konzentrationen vorkommen. Ein Auswahlkriterium für die Berücksichtigung solcher Stoffe in einem Monitoring können Produktionsmenge und Anwendungsmuster sein.

Im „non target“-Screening werden einzelne Fraktionen der Probenextrakte mit gas- und flüssigchromatographischen Verfahren auf das Vorkommen unbekannter Substanzen (Peaks in den Chromatogrammen) untersucht. Mittels massenspektrometrischer Verfahren ist dann eventuell eine Charakterisierung und letztlich Identifizierung von Zielsubstanzen durch Analyse entsprechender Standards möglich. Entsprechend kann die Fraktionierung auch durch biologische Effektuntersuchungen erfolgen, oder bestimmte Effekte an beprobten Organismen weisen auf das Vorhandensein von Schadstoffen hin, die daraufhin chemisch-analytisch identifiziert werden (toxicity identification evaluation, TIE).

Weitere Anwendungen des „non target“-Screenings sind das Aufspüren von zeitlichen Konzentrationszunahmen für bislang nicht beachtete Stoffe beim Vergleich „alter“ versus „neuer“ Proben oder die Untersuchung räumlich stark differierender Stoffkonzentrationen im Vergleich „belasteter“ zu „unbelasteten“ Proben. Wenn Stoffe beim „non target“-Screening identifiziert werden, zu denen bislang keine Informationen zu möglichen Wirkungen auf Organismen zu vorliegen („emerging pollutants“), sind zur weiteren Bewertung der Ergebnisse gegebenenfalls solche Daten mit quantitativen Struktur-Aktivitätsuntersuchungen (QSAR) abzuschätzen oder entsprechende Untersuchungen zu initiieren.

„Non-target“- Screening hat den Vorteil, dass eine umfassende Beschreibung der Schadstoffbelastung erfolgen kann, jedoch den Nachteil des großen Aufwands und der hohen Kosten. Daher ist eine besonders sorgfältige Wahl der Probenahmeorte, -zeitpunkte und Probenarten erforderlich.

BEISPIEL: [„non-target“-Screening in Schwebstoffen/Sedimenten \(Umweltprobenbank\)](#)

#### 5.5.7 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung beginnt bei der Zielformulierung und setzt sich über die Auswahl der Untersuchungsflächen, die Probenahme und Probenbehandlung, die der Messgrößen- und Methodenwahl, die Probenahme, Datenerhebung und -dokumentation bis zur Berichterstattung fort.

Die analytische Qualitätssicherung umfasst interne (Kontrolle der Labor- und Feldblindwerte, Mehrfachbestimmungen, Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien) und externe Maßnahmen (Ringversuche/Methodenvergleiche) sowie die Abschätzung der Mess- und Ergebnisunsicherheit. Die Ergebnisunsicherheit der Probenahme sowie die der anzuwendenden chemischen und biologischen Analyseverfahren ist bei der Bewertung zu berücksichtigen und es ist jeweils zu prüfen, ob diese für die Erreichung der Ziele des Monitorings ausreichend ist.

Hinweise zu qualitätssichernden Regeln für Untersuchungen und Probenahmen im Freiland sind beispielsweise bei [Klein & Paulus \(1995\)](#), [Quevauviller \(1995\)](#) und [Wagner \(1995\)](#) zu finden.

Die Beteiligung verschiedener Labore an Untersuchungen kann zu größerer Ergebnisunsicherheit und vermehrtem logistischen Aufwand führen.

#### 5.5.8 Datenaggregation und statistische Auswertung

Für eine systematische Dokumentation und Auswertung sollten die Beobachtungsdaten in einem Informationssystem (IS) archiviert werden. Ein geeignetes IS enthält im Wesentlichen folgende Komponenten:

- *Einheitliches Geografisches Informationssystem (GIS)* mit einer ökologischen Gliederung des Untersuchungsraumes.
- *Zentrale Metadatenbank* mit Beschreibung der Beobachtungsflächen und ihrer Umgebung, der Untersuchungsmethoden sowie der Verfahren und Ergebnisse der Qualitätssicherung.
- *Einheitliche Mess- und Metadatenbanken.*

Ein geeignetes IS soll verschiedene Datentypen verwalten, dokumentieren, visualisieren, Auswertungen ermöglichen und mit weiterführender Statistik- und analytischer GIS-Software zu verbinden sein.

Bei Benutzung eines IS sind die zur Dokumentation und Auswertung notwendigen Daten in standardisierter digitaler Form (z.B. Datentyp, Zeitbezug und Raumbezug) zu integrieren (Elmasri und Navathe 2003, Petkovi 2003). Die Zugangsvoraussetzungen zu den Rohdaten oder aufgearbeiteten Informationen sind zu prüfen und Anforderungen an die Qualität der Daten festzulegen. Mindestvoraussetzungen für die Datenübertragung sind festzulegen.

In die Dokumentation und Auswertung der Beobachtungsdaten sind geeignete bestehende IS und andere relevante bestehende Informationsquellen einzubeziehen. Es ist zu prüfen, ob relevante Daten bereits in bestehenden IS erhoben werden, wer diese IS betreibt, in welchem Format die Daten vorliegen und wie diese an das geplante IS anzubinden sind. Zu prüfende Datensammlungen und IS sind:

- bestehende und geplante Beobachtungsmessnetze und Fachinformationssysteme von EU, Bund und Ländern,
- behördeninterne Fachinformationssysteme,
- Standortregister bei der zuständigen Bundesbehörde.

Der Informationsfluss zwischen bestehenden stoffrelevanten Datensammlungen und Informationssystemen sowie den einbezogenen Institutionen und Behörden sollte gewährleistet werden.

Es ist festzulegen, welche statistischen Analyse-Funktionen für Messdaten und Rauminformationen (z.B. Varianz, Häufigkeitsverteilung, Interpolation) verwendet werden ([Backhaus et al. 2006](#)).

BEISPIEL 1: [Das WebGIS MossMet](#)

BEISPIEL 2: [Trendanalyse von Umweltprobenbank-Daten: Blei in Fichtentrieben](#)

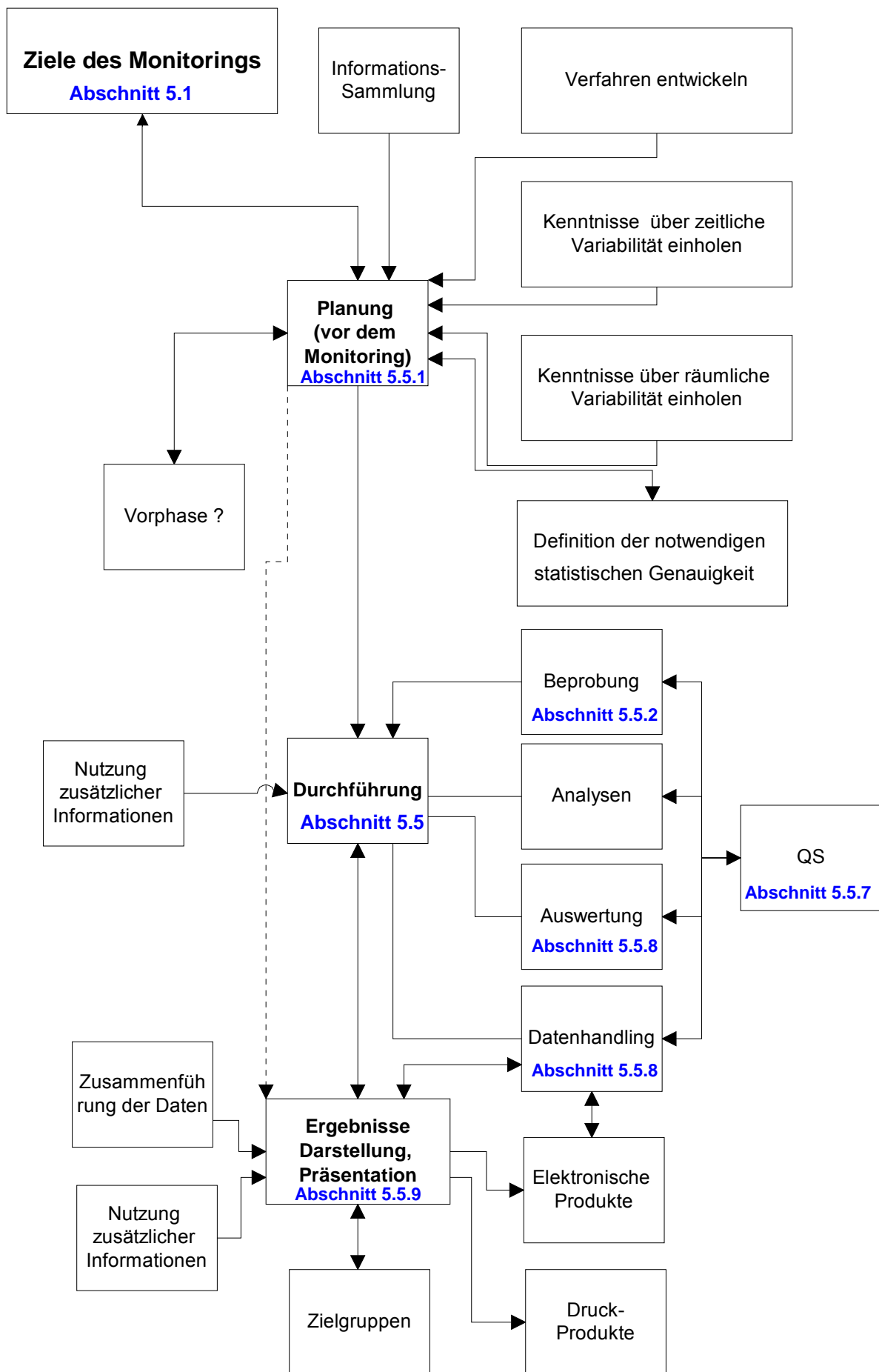
#### 5.5.9 Berichterstellung

Für jedes Monitoring ist ein Bericht zu erstellen, der die Zielformulierung, Auswahl der Untersuchungsflächen, Messgrößen und Methoden sowie Datenerhebung und -dokumentation nachvollziehbar beschreibt.

Über den Bericht hinaus sind die Daten in geeigneter Weise zu publizieren, um die wissenschaftliche und gegebenenfalls regulatorische Nutzung zu ermöglichen. Für eine breite Nutzung der Daten ist die Präsentation im Internet ideal. Es ist eventuell auch sinnvoll, adressatenspezifische Publikationen zu erstellen. Diese unterscheiden sich dann vor allem in der Ausführlichkeit und Tiefe der Darstellung.

BEISPIEL: [Datenmanagement und Jahresbericht Humanprobenbank](#)





Grafik: N. Theobald

## 6 Literatur

- Arndt, U.; Nobel, W.; Schweizer, B. (1987): Bioindikatoren. Möglichkeiten, Grenzen und neue Erkenntnisse. Ulmer, Stuttgart.
- Arndt, U., Fomin, A., Lorenz, S. (Hrsg.): Bioindikation. Neue Entwicklungen, Nomenklatur, Synökologische Aspekte; Beiträge und Diskussion. 1. Hohenheimer Workshop zur Bioindikation am Kraftwerk Altbach-Deizisau 1995. G. Heimbach, Ostfildern 1996.
- Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W. (2006): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Springer, Berlin.
- Elmasri, R.; Navathe, S. B. (2003): Fundamentals of database systems. 4<sup>th</sup> Ed. Addison-Wesley, Massachusetts, USA.
- Ferretti, M. (1997): Forest health assessment and monitoring. Issues for consideration. In: Environmental Monitoring and Assessment 48, pp. 45 - 72.
- Ferretti, M. (2001): Ecosystem monitoring. From the integration between measurements to the integration between networks. Pubblicazione del Corso di Cultura in Ecologia, Università degli studi di Padova 2001, pp. 3 - 54.
- Greenwood, R., Mills, G. A., Vrana, B. (Hrsg.)(2007): Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring. Vol. 48 of Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier, Amsterdam, Niederlande.
- Klein, R., Paulus, M. (Hrsg.)(1995): Umweltproben für die Schadstoffanalytik im Biomonitoring. G. Fischer Verlag Jena 1995.
- Markert, B.A.; Breure, A.M.; Zechmeister, H.G. (Hrsg.) (2003): Bioindicators & biomonitors: principles, concepts and applications, Amsterdam: Elsevier, 997 S.
- Petkovi, D. (2003): SQL objektorientiert. Addison-Wesley, München.
- Quevauviller, P. (Hrsg.)(1995): Quality Assurance in Environmental Monitoring - From Sampling to Laboratory. VCH-Publishers, Weinheim.
- Schröder, W. (2003): Umweltstandards. Funktionen, Strukturen und naturwissenschaftliche Begründung. In: Fränze, O.; Müller, F.; Schröder, W. (Hrsg.): Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Landsberg am Lech, München, Zürich 2003; Kap. VI-1.3 (9. Erg.Lfg.), 21 S.
- Schröder, W.; Schmidt, G.; Pesch, R. (2003): Harmonization of environmental monitoring. Tools for examination of methodical comparability and spatial representativity. In: Gate to Environmental and Health Sciences, July 2003, S. 1-13.
- Wagner, G. (1995): Basic approaches and methods for quality assurance and quality control on sample collection and storage of environmental specimens. Sci. Total Environ. 176, 63-71.
- Wagner, G. (2005): Bioindikation und Biomonitoring, Kap. 1.5 in Fischer-Stabel, P. (Hrsg.): Umweltinformationssysteme, S. 51-59, H. Wichmann, Heidelberg 2005 (ISBN 3-87907-423-2).
- Zimmermann, R.-D.; Wagner, G.; Fink, M. (2000): Guidelines for the Use of Biological Monitors in Air Pollution Control (Plants) – Part 1, WHO Air Hygiene Report No. 12, 70 S.

## 7 Beispiele

### 7.1 Flächenhafte Muster der Metallakkumulation in Moosen Deutschlands

R. Pesch, W. Schröder (Lehrstuhl für Landschaftsökologie der Hochschule Vechta;  
e-mail: [wschroeder@iuw.uni-vechta.de](mailto:w Schroeder@iuw.uni-vechta.de) )

#### Hintergrund

Für die großräumige Kartierung der Bioakkumulation von Metallen und Stickstoff sind ektohydre Moose sehr gut geeignet. Deutschland beteiligte sich an den europäischen Moos-Monitoring-Kampagnen, in denen seit 1990 alle fünf Jahre ektohydre Moose auf Metalle und seit 2005 auch auf Stickstoff untersucht werden (Abb. 1).

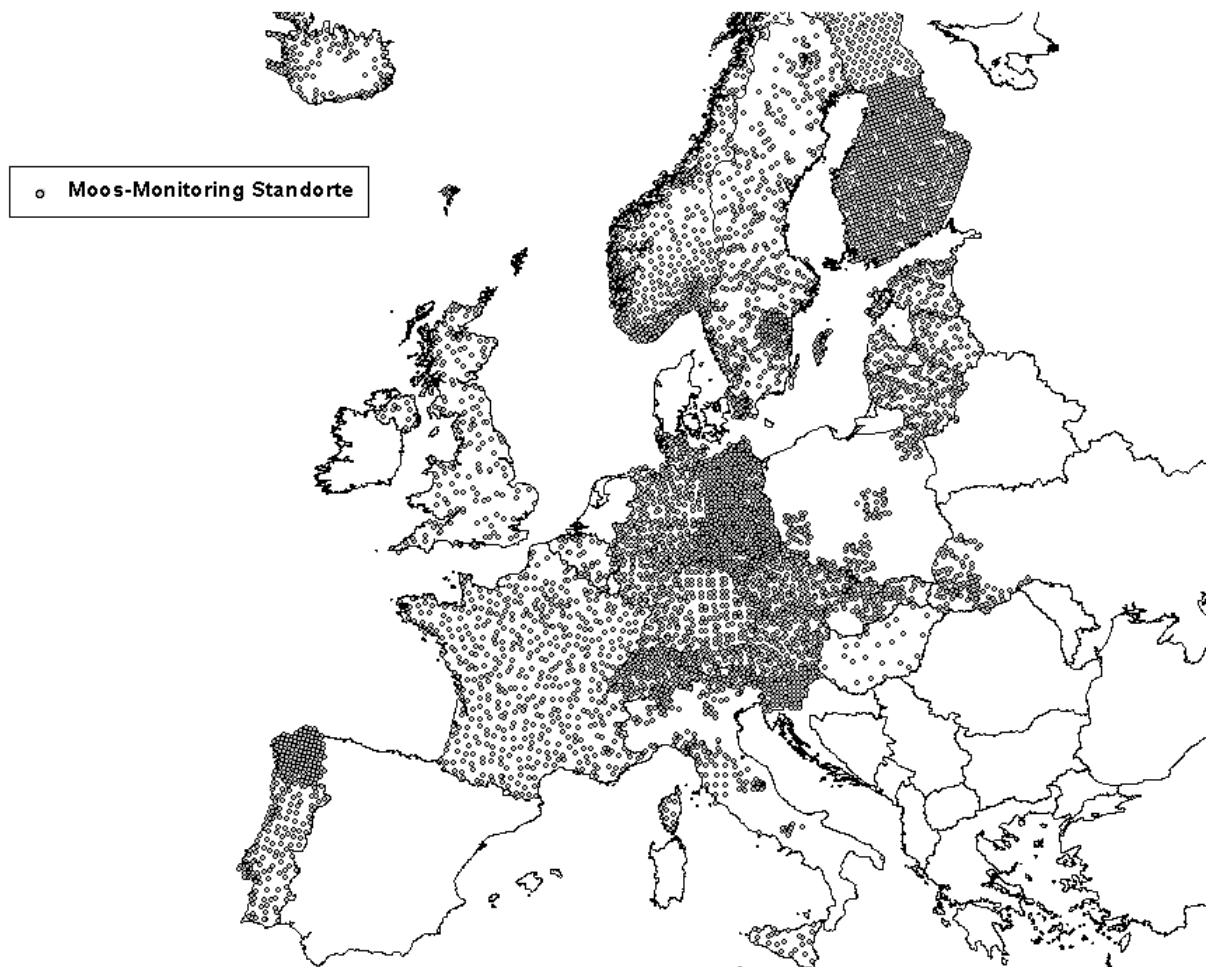


Abb. 1: Probenentnahme-Standorte im europaweiten Moos-Monitoring.

#### Ziel

Das europaweite Moos-Monitoring soll die räumlichen und zeitlichen Trends der Staatengrenzen überschreitenden Luftverunreinigungen kartieren sowie die Auswirkungen von Luftreinhaltmaßnahmen dokumentieren.

## Methoden

Nach europaweit einheitlicher Methodik wurden in Deutschland an 592 (1990), 1026 (1995) und 1028 (2000) Waldstandorten Moosproben entnommen und in einem Zentrallabor auf bis zu 40 chemische Elemente analysiert (Schröder et al. 2002). Die Qualität der Messungen wurde mit Standardreferenzmaterial und mit einem in allen Teilnehmerstaaten verwendeten Moosreferenzstandard kontrolliert und dokumentiert. Jeder Probenentnahmestandort wurde in einem Protokoll hinsichtlich einiger Merkmale beschrieben, die laut Probenentnahmerichtlinie beachtenswert sind. Diese Metadaten wurden mit den Messdaten der jeweiligen Standorte in einem Geographischen Informationssystem (GIS) verknüpft. Dies ermöglicht es, ggf. auftretende lokale Messwertvarianzen mit den Standorteigenschaften zu korrelieren und den Einfluss der Abweichungen von den Vorgaben der Probenentnahmerichtlinie auf die Messergebnisse zu beschreiben (Abschnitt 5.5.8). Die standortspezifischen Messdaten werden mit geostatistischen Verfahren zu Flächendaten qualitätskontrolliert verallgemeinert, was eine räumliche Verknüpfung mit Messdaten anderer relevanter Umweltbeobachtungen ermöglicht. Aus den standortspezifischen Messdaten, wie aus den daraus berechneten Flächeninformationen, wird ein Multi-Metallakkumulationsindex perzentil-statistisch berechnet und im GIS kartiert. Der Index erlaubt die Metalle übergreifende flächenhafte Darstellung räumlich-zeitlicher Trends der Bioakkumulation sowie die Identifikation von Hot Spots (Abb. 2). Alle Ergebnisse werden mit einer multivariat-statistisch berechneten Raumgliederung naturräumlich regionalisiert.

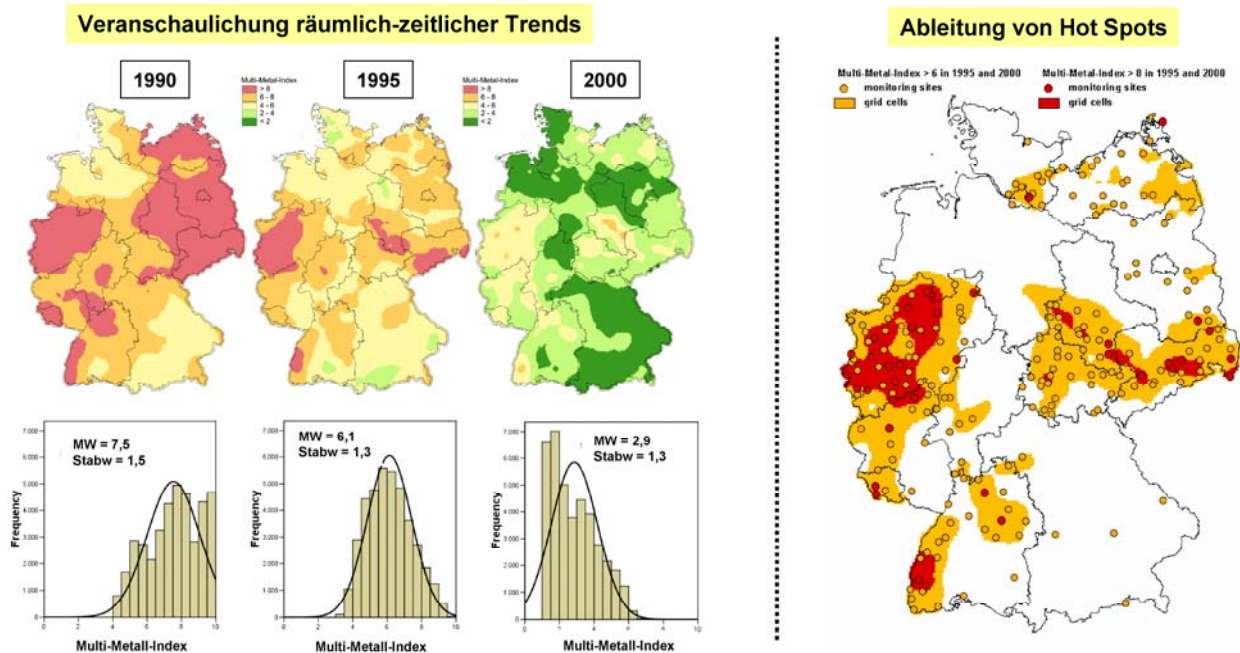


Abb. 2: Ermittlung räumlich-zeitlicher Trends der Metallbioakkumulation und Selektion von Hot Spots mittels Geostatistik und Perzentilstatistik.

## Ergebnisse

Übereinstimmend mit den räumlich weniger hoch aufgelösten Depositionsmessungen belegen die Moos-Surveys 1990, 1995 und 2000 einen Rückgang der Metallakku-

mulation an über 7000 Messpunkten in Europa (Schröder und Pesch 2004). Diese Tendenz lässt sich für Deutschland anhand der bisherigen drei Messkampagnen sehr deutlich, flächenhaft und naturräumlich differenziert bestätigen (Abbildung 3). Lokale Variabilitäten können anhand der standortbeschreibenden Metadaten statistisch beschrieben und ggf. als Folge der Abweichung von der Probenentnahmerichtlinie erklärt werden.

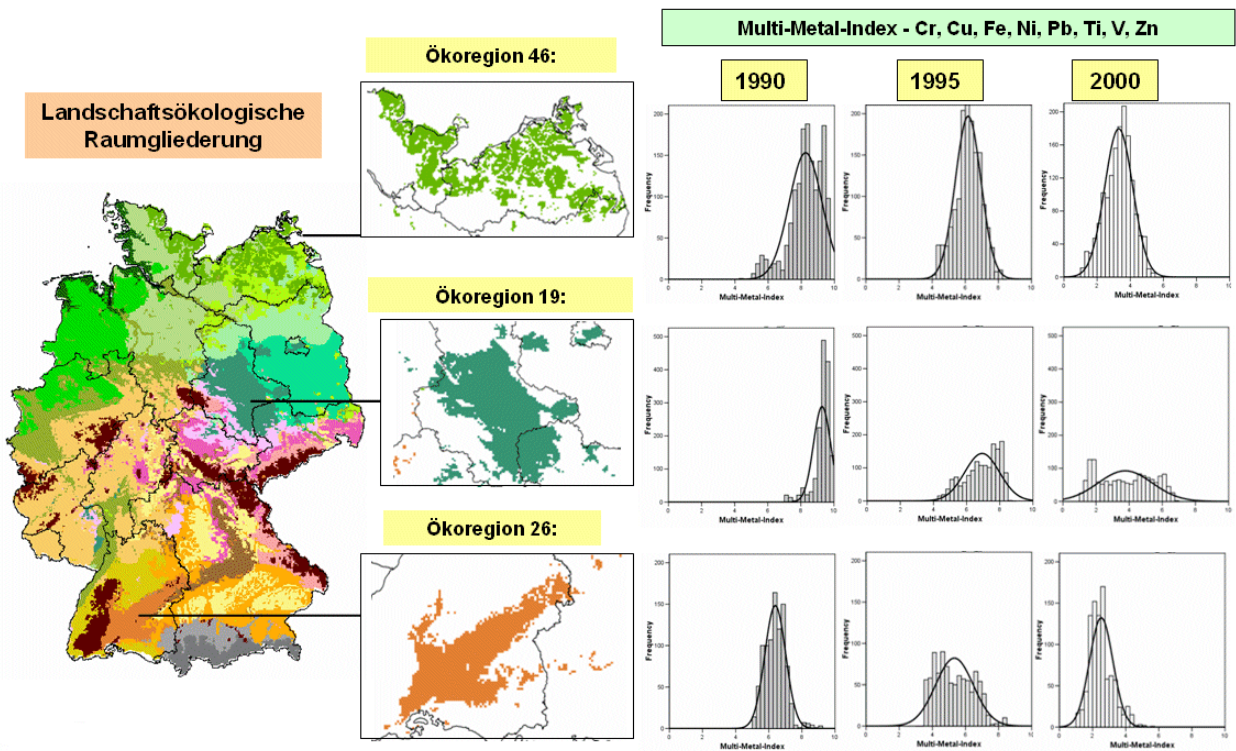


Abb. 3: Naturräumliche Differenzierung der Metallbioakkumulation über drei Messkampagnen (Pesch und Schröder 2007)

## Schlussfolgerungen

Sinkende Metallakkumulationen in Moosen belegen eindrucksvoll die Erfolge der Luftreinhaltepolitik in Deutschland. Die Expositionsdaten aus dem Moosmonitoring lassen sich infolge ihrer räumlichen Verknüpfung mit einer ökologischen Raumgliederung und mit Effektmonitoringsystemen im GIS integrativ auswerten und bewerten.

## Literatur

Pesch, R.; Schröder, W. (2007): Entwicklung der Metall-Bioakkumulation in Deutschland zwischen 1990 und 2000 auf zwei naturräumlichen Differenzierungsstufen. Proceedings of the AGIT2007 (accepted 02/2007).

Schröder, W.; Anhelm, P.; Bau, H.; Broecker, F.; Matter, Y.; Mitze, R.; Mohr, K.; Peiter, A.; Peronne, T.; Pesch, R.; Roostai, A.H.; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht, 4 Bände.

Schröder, W.; Pesch, R. (2004): The 1990, 1995 and 2000 moss monitoring data in Germany and other European countries. Trends and statistical aggregation of metal accumulation indicators. In: Gate to Environmental and Health Sciences, June 2004 <DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/ehs2004.06.011>>, 1-25.

## **7.2 Wirkungsmonitoring: Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altlaststandorten**

T. von der Trenck (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; e-mail: [Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de](mailto:Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de))

### **Hintergrund**

Das eigentliche Ziel jeder Umweltpolitik ist das Erkennen und Ausschalten von Störfaktoren, die das Ökosystem und damit die Lebensgrundlage des Menschen gefährden. Handelt es sich bei einem Störfaktor um eine chemische Substanz, so steht deren Schadwirkung und weniger ihre bloße Anwesenheit in einem Umweltkompartiment im Zentrum des Interesses. Nur bei einer eindeutigen Korrelation von Stoffkonzentration und -wirkung besitzt das Konzentrationsmonitoring eine hinreichende Indikatorfunktion. Diese eindeutige Korrelation ist häufig nicht gegeben, da eine Vielzahl verschiedener Stoffe die gleiche Wirkung ausüben kann. Sind die relevanten Stoffe, die die gleiche Wirkung ausüben, nicht bekannt oder ist ihre Liste nicht vollständig, wird Wirkungsmonitoring unerlässlich. Ein prominentes Beispiel für diesen Fall sind hormonaktive Substanzen in Gewässern einschließlich des Grundwassers.

### **Ziel**

Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen ist der Nachweis von hormonell aktiven Substanzen im Grundwasserabstrom von Altablagerungen mit Hilfe des E-Screen-Assay und die Zuordnung der Wirkung zu konkreten Schadstoffen mit Hilfe einer parallel durchgeführten chemischen Analytik.

### **Methodik**

Der E-Screen-Assay ist ein in-vitro-Testverfahren zur Bestimmung der rezeptorvermittelten östrogenen Gesamtaktivität einer Wasserprobe. Er wird mit der Östrogenrezeptor(ER)-positiven menschlichen Brustkrebszelllinie MCF-7 in 96-Well-Platten durchgeführt. Sein Endpunkt ist das östrogenabhängige Wachstum der Zellen im Vergleich zu Kontrollen mit und ohne 17 $\beta$ -Östradiol (E2). Der Proliferationseffekt berechnet sich aus der höchsten mit einer Probe zu erreichenden Zellzahl im Verhältnis zur Negativkontrolle. Die potentesten Verbindungen sind die natürlichen Hormone E2, dessen Abbauprodukt Estron und das als Kontrazeptivum verwendete synthetische Hormon Ethinylöstradiol. Die östrogene Aktivität von bekannten Xenoöstrogenen wie Bisphenol A oder Nonylphenol liegt um mehrere Zehnerpotenzen niedriger. Sie wird in E2-Äquivalenten (EEQ) ausgedrückt. Die Nachweisgrenze des E-Screen-Assays liegt für wässrige Proben im Bereich von 0,1 ng/L EEQ.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Untersucht wurden Grundwasserproben von vier Altablagerungen in Baden-Württemberg. Alle vier Standorte waren ursprünglich als Kiesgruben genutzt und dann teilweise schon vor dem 1. Weltkrieg bis in die 1970er Jahre hinein mit Erdaushub, Bauschutt, Haus- und Gewerbe- bzw. Industriemüll verfüllt worden. Keine der Deponien besitzt eine Basisabdichtung.

In der Ablagerungsgeschichte der „Sandgrube im Regierungsbezirk KA“ fallen insbesondere Gaswerksabfälle, Rückstände aus der Benzolerzeugung und Abfälle der amerikanischen Streitkräfte auf. Entsprechend wurden im Grundwasser Prüfwert-überschreitungen der Parameter PAK, Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe festgestellt.

Die ehemalige „Kiesgrube im Reg.-Bez. FR“ ist durch die Ablagerung von PCB-haltigen Kondensatoren zwischen 1958 und 1972 bekannt. Auf diesem Standort wurden im Grundwasser PCB im unteren µg/L-Bereich bestimmt. Die Ammonium-Konzentrationen liegen im Bereich von ca. 300-800 µg/L (Prüfwert = 500 µg/L), der DOC (löslicher organischer Kohlenstoff) zwischen 200 und 500 µg/L.

An drei Standorten wurde im Grundwasserabstrom eine östrogene Aktivität über der Nachweisgrenze ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1: 17β-Östradiol Äquivalenz-Konzentrationen (EEQ) der untersuchten Grundwasserproben.

Altablagerung	Probenahmedatum	EEQ [ng/L]
Sandgube im Reg.-Bez. KA	25. 6. 2003	2,42
	<b>5. 7. 2004</b>	<b>1,78</b>
Kiesgrube im Reg.-Bez. FR	26. 6. 2003	2,12
	26. 6. 2003	2,46
	<b>2. 7. 2004</b>	<b>1,19</b>
Deponie im Reg.-Bez. FR	26. 6. 2003	2,03
	<b>2. 7. 2004</b>	<b>2,07</b>
Altablagerung im Reg.-Bez. KA	26. 6. 2003	n.n.
	<b>2. 7. 2004</b>	<b>n.n.</b>

In der „Altablagerung im Reg.-Bez. KA“ wurden neben dem üblichen Erdaushub, Bau-schutt, Haus- und Gewerbemüll auch Klärschlamm und Kfz-Abfälle abgelagert. Hier konnten im Grundwasser Ammonium-Konzentrationen bis zu 14.000 µg/L bestimmt werden, während dagegen keine östrogenartige Aktivität auftrat (Kontrollstandort).

Die im Grundwasser der drei Altablagerungen gefundene Gesamtaktivität in der Größenordnung von 2 ng EEQ/L war nicht mit den analytisch bestimmten Konzentrationen bekannter endokrin wirksamer Stoffe wie Bisphenol A, Nonylphenol oder Phthal-säureestern zu erklären. Auch natürliche oder synthetische Hormone können wegen ihrer schnellen Abbaubarkeit nicht als Erklärung dienen.

Mit Hilfe von GC/MS-Untersuchungen wurde versucht, weitere Stoffe mit endokriner Wirkung zu identifizieren. Dazu wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit einem n-Hep-tan/Diethylether-Gemisch durchgeführt. Die höchste Aktivität im E-Screen-Assay wies dabei die sauer extrahierte Fraktion auf. Als weitere möglicherweise hormonartig wirkende Stoffe konnten in dieser Fraktion Hydroxy-PCB und -PAK sowie Arzneimittel-wirkstoffe nachgewiesen werden.

### Schlussfolgerungen

Im Grundwasserabstrom insbesondere von Gaswerksstandorten und PCB-haltigen Altablagerungen können hormonartig wirkende Stoffe vorkommen, die außerhalb des bei der Altlastenbearbeitung üblichen Analysenumfanges liegen und sich somit der

Feststellung und Bewertung entziehen können. Untersuchungen unter Einsatz des E-Screen-Assays und der GC/MS-Analytik haben gezeigt, dass die hormonelle Gesamtaktivität von Grundwasserproben auf eine Vielzahl von Einzelsubstanzen zurückzuführen ist, deren Einzelaktivität gering ist, sich jedoch abhängig von der jeweiligen Stoffkonzentration addiert. Bei der Suche nach den hormonaktiven Substanzen stößt die Analytik an ihre Grenzen. Für detektierte Kontaminanten fehlen teilweise die zur Quantifizierung notwendigen Standards. Auch eine Zuordnung der östrogenen Aktivität zu detektierten Einzelverbindungen ist nicht möglich, da zum einen nur bei wenigen der identifizierten Substanzen eine Bestimmung der östrogenen Aktivität durchgeführt wurde und zum anderen bei der Bestimmung der östrogenen Wirkung verschiedenste *in-vitro*- und *in-vivo*-Tests eingesetzt wurden, die nur bedingt vergleichbar sind.

Zwar ist eine Bewertung der gefundenen Ergebnisse anhand der östrogenen Gesamtaktivität der Grundwasserproben möglich, aber gezielte Sanierungsmaßnahmen scheitern bisher an der mangelnden Zuordnung der hormonellen Wirkung zu konkreten Einzelverbindungen. Daher sind zum einen weitere Untersuchungen im Abstrom von möglichen Emittenten durchzuführen, um ein vollständigeres Bild vom Ausmaß des Problems zu gewinnen. Zum anderen sind die identifizierten hormonaktiven Einzelverbindungen zu quantifizieren und mit Hilfe eines einheitlichen Testsystems bezüglich ihrer östrogenen Potenz zu charakterisieren.

### **Literatur/Quelle**

ARCADIS (2006) Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altablagerungen und Altstandorten. ARCADIS CONSULT GMBH, Karlsruhe: Bericht vom 25. 8. 2006 im Auftrag der LUBW; Ansprechpartner: Herr F. Kern, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Tel. 0721-5600 1211, [Frieder.Kern@lubw.bwl.de](mailto:Frieder.Kern@lubw.bwl.de)

B. Kuch (2006) Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altablagerungen und Altstandorten. Vortrag auf der 6. Sitzung des GDCh-AK „Umweltmonitoring“ in Frankfurt am 28. 11.2006; Dr. Bertram Kuch, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abteilung Hydrochemie, Bandtäle 2, 70569 Stuttgart, [Bertram.Kuch@iswa.uni-stuttgart.de](mailto:Bertram.Kuch@iswa.uni-stuttgart.de)



### 7.3 Beispiel Integriertes TBT-Monitoring an deutschen Küsten

J. Oehlmann (Johann Wolfgang Goethe-Universität, Institut für Ökologie, Evolution und Diversität, Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Frankfurt; e-mail: [oehlmann@bio.uni-frankfurt.de](mailto:oehlmann@bio.uni-frankfurt.de))

#### Hintergrund

Tributylzinnverbindungen (TBT) wurden in der Vergangenheit als Biozide in aufwuchsverhindernden Schiffsfarben (Antifoulingfarben) und anderen Bereichen eingesetzt. TBT beeinflusst aquatische Organismen bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen, bis hin zu Veränderungen von Biozönosen. Die als Imposex und Intersex bezeichnete Vermännlichung weiblicher Vorderkiemerschnecken (Prosobranchia) mit einer Sterilisierung im Endstadium gilt als empfindlichster Endpunkt (Bryan & Gibbs 1991). Imposex und Intersex werden seit Jahren zum TBT-Monitoring in Küstengewässern im Nordostatlantik mit internationalen Standardprotokollen eingesetzt (Gibbs 1999, Oehlmann 2004). Nach ersten TBT-Anwendungsbeschränkungen in Antifoulingfarben in den 1980-er Jahren dürfen seit dem 1. Januar 2003 in Europa keine TBT-haltigen Farben mehr eingesetzt werden.

#### Ziel

Deutschland und die anderen Mitgliedsländer der Oslo- und Paris-Kommission (OSPAR) haben sich zu einem regelmäßigen TBT-Monitoring in ihren Küstengewässern verpflichtet, um die räumliche Verteilung sowie den erwarteten Rückgang der TBT-Kontaminationen und der durch sie ausgelösten biologischen Effekte zu überwachen. Als Beispiel wird ein in den Jahren 1994/95 durchgeführtes TBT-Monitoring an den deutschen Küsten von Nord- und Ostsee vorgestellt (Bauer et al. 1997; Oehlmann et al. 1997, 1998).

#### Methoden

1994/95 wurden 3.900 Strandschnecken (*Littorina littorea*) an 25 und 1.783 Watt-schnecken (*Hydrobia ulvae*) an 16 Daueruntersuchungsstellen entlang der deutschen Nord- und Ostseeküste gesammelt und auf Intersex bzw. Imposex untersucht. Neben Jacht- und Fähr- bzw. Fischereihäfen sowie Kombinationen aus diesen Hafentypen wurden hafenferne Gebiete als Referenzstationen in die Untersuchungen einbezogen (vgl. Abb. 1 in Oehlmann et al. 1997). Als Biomarker für die durch TBT ausgelösten Intersex- und Imposexintensitäten wurden für *L. littorea* der Intersex-Index (ISI) als Mittelwert der Intersexstadien in Stichproben von mindestens 30 Tieren gemäß Oehlmann (2004) und für *H. ulvae* der Vas deferens Sequenz-Index (VDSI) gemäß Schulte-Oehlmann et al. (1997) bestimmt. Parallel wurden TBT und andere Organozinnverbindungen (OT) in den Schneckengeweben und Sedimenten durch das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft untersucht (Kalbfus et al. 1996). Das

Verfahren beruht auf einer Extraktion der OT aus den Geweben oder Sedimenten mit 60 ml einer 0,05%-igen Tropolon-Lösung in Hexan, einer Derivatisierung der Verbindungen mit n-Pentylmagnesiumbromid, einer Reinigung der organischen Phase in einer Florisilsäule und einer Quantifizierung der Verbindungen mittels GC-MS.

Für alle eingesetzten Methoden wurden Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt, die für die chemisch-analytischen Verfahren die Analyse von zertifiziertem Standardreferenzmaterial und identischer Proben in unterschiedlichen Labors umfasste. Das für die biologischen Untersuchungen verantwortliche Labor nimmt als Referenzlabor regelmäßig am internationalen Qualitätssicherungsprogramm für das TBT-Effektmonitoring teil (Davies et al. 1999).

### **Ergebnisse und Diskussion**

Für die beiden Bioindikatoren *H. ulvae* und *L. littorea* ließen sich in deutschen Küstengewässern gravierende, teilweise bis zur Sterilisierung führende Vermännlichungen weiblicher Individuen nachweisen. An den am stärksten kontaminierten Standorten war keines der Weibchen mehr fortpflanzungsfähig; die entsprechenden Populationen konnten nur durch planktonische Larven aus weniger belasteten Regionen verjüngt werden. Gleichwohl war an den Hafenstandorten eine Überalterung der Populationsstruktur ein gemeinsames Merkmal.

Zwischen dem VDSI bei *H. ulvae* bzw. dem ISI bei *L. littorea* und den TBT-Gehalten im Schneckengewebe (maximal 5,37 mg TBT/kg TM) bzw. dem Sediment (maximal 470 mg TBT/kg TM) ergaben sich hoch signifikante Konzentrations-Wirkungsbeziehungen. *L. littorea* nimmt TBT im Freiland konzentrationsabhängig auf und erreicht Biokonzentrationsfaktoren von bis zu  $3,46 \times 10^4$  aus Wasser, während aus dem Sediment heraus keine Hinweise auf eine Anreicherung festzustellen waren. Hier erreichten die Strandschnecken maximal 50% der in den Sedimenten auftretenden TBT-Konzentrationen.

### **Schlussfolgerungen**

Die Untersuchungen zeigten eine teilweise massive Kontamination der Küstengewässer mit Organozinnverbindungen, wobei erwartungsgemäß in hafennahen Gebieten die stärksten Belastungen hinsichtlich der gemessenen OT-Konzentrationen und biologischen Effekte ermittelt wurden. Nachfolgende Untersuchungen in europäischen Küstengewässern zeigen einen Rückgang der OT-Konzentrationen, Imposex- und Intersexspiegel in Folge der ersten Anwendungsbeschränkungen bzw. dem Kompletต์verbot für TBT-Antifoulingfarben. Gerade im Einflussbereich von Häfen sind jedoch bis heute nicht akzeptable Belastungen festzustellen, die zu einer Gefährdung weiter Teile der aquatischen Biozönose führen. Als mögliche Ursachen kommen neben einer illegalen Weiterverwendung von Restbeständen TBT-haltiger Antifoulingfarben vor allem Remobilisierungen der OT aus kontaminierten Sedimenten in Betracht.

## Literatur

Bauer B, Fioroni P, Schulte-Oehlmann U, Oehlmann J, Kalbfus W (1997): The use of *Littorina littorea* for tributyltin (TBT) effect monitoring - results from the German TBT survey 1994/1995 and laboratory experiments. Environ. Pollut. 96, 299-309.

Bryan GW, Gibbs PE (1991): Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: A review. In: Newman MC & McIntosh AW (Hrsg.): Metal ecotoxicology: Concepts and applications. Lewis Publisher, Ann Arbor, 323-361.

Davies, IM, Minchin, A, Bauer, B, Harding, MJH, Wells, DE (1999): QUASIMEME laboratory performance study of the biological effects of tributyltin (imposex and intersex) on two marine gastropod molluscs. J. Environ. Monit. 1, 233-238.

Gibbs PE (1999): Biological effects of contaminants: Use of imposex in the dogwhelk, (*Nucella lapillus*) as a bioindicator of tributyltin (TBT) pollution. ICES, Kopenhagen (= ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, Vol. 24). 29 Seiten.

Kalbfus W, Zellner A, Frey S, Knorr, T (1996): Analytik von Oberflächenwasser, Sediment und Mollusken zur Validierung des biologischen Effektmonitorings. Abschlussbericht zum F&E-Vorhaben 102 40 303/02 des Umweltbundesamtes Berlin. München.

Oehlmann J (2004): Biological effects of contaminants: Use of intersex in the periwinkle (*Littorina littorea*) as a biomarker of tributyltin pollution. ICES, Kopenhagen (= ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, Vol. 37). 29 Seiten.

Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Bauer B, Markert B (1997): Einsatz TBT-induzierter Pathomorphosen bei Schnecken aus der Nord- und Ostsee zum biologischen Effektmonitoring. Deutsche Hydrogr. Z. Suppl. 7, 77-98.

Oehlmann J, Ide I, Bauer B, Watermann B, Schulte-Oehlmann U, Liebe S, Fioroni P (1998): Erfassung morpho- und histopathologischer Effekte von Organozinnverbindungen auf marine Mollusken und Prüfung ihrer Verwendbarkeit für ein zukünftiges biologisches Effektmonitoring. UBA, Berlin. (= Texte Umweltbundesamt 46/98. Forschungsbericht 102 40 303/01, UBA-FB 97-067).

Schulte-Oehlmann U, Oehlmann J, Fioroni P, Bauer B (1997): Imposex and reproductive failure in *Hydrobia ulvae* (Gastropoda: Prosobranchia). Mar. Biol. 128, 257-266.

## 7.4 Medienübergreifende Untersuchung zur Versauerung in Baden-Württemberg

F. Broecker, G. Schmidt, W. Schröder (Lehrstuhl für Landschaftsökologie der Hochschule Vechta; e-mail: [wschroeder@iuw.uni-vechta.de](mailto:wschroeder@iuw.uni-vechta.de))

### Hintergrund

In einem von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) in Auftrag gegebenen Pilotvorhaben (Schröder et al. 2002) wurde dargelegt, wie die bestehenden Umweltbeobachtungsmessnetze aus den Bereichen Boden, Wasser, Luft und Bioindikation zueinander in Beziehung gesetzt werden können, um daraus ein übergreifendes Bild über den Zustand der Umwelt ohne weitere Umweltdaten erhalten zu können. Hierfür wurde einerseits eine räumliche Bezugsbasis in Form einer ökologischen Raumgliederung anhand von Flächeninformationen des Landes Baden-Württemberg berechnet und eine Metadatenerhebung über die Messnetze der Landesanstalt für Umweltschutz durchgeführt. Durch Verknüpfung von Raumgliederung, Metadaten und Messdaten in einem Geografischen Informationssystem wurde eine medienübergreifende Auswertung von Umweltdaten durchführbar. Dieser Untersuchungsansatz ist kompatibel zu einem Vorgehen zur Konkretisierung von Umweltbeobachtungsprogrammen des Bundes und der Länder, welches im Auftrag des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) / Umweltbundesamt (UBA) entwickelt wurde (Schröder et al. 2001).

### Ziel

Im Anschluss an das o.g. Pilotvorhaben wurde der integrierende Untersuchungsansatz zunächst am Beispiel der *Versauerung in Baden-Württemberg* angewendet. Auf Grundlage der an der LfU erhobenen Umweltdaten sollte ein räumlich differenzierender, medienübergreifender Überblick der Versauerung in Baden-Württemberg in den letzten 15 Jahren gegeben werden.

### Methoden

Die Messergebnisse und Erhebungen aus den Bereichen der chemisch-physikalischen Überwachung der Luft, des Boden, der Fließgewässer und des Grundwasser sowie der Bioindikation in Gewässern und Wäldern werden im GIS zusammengeführt. Die Betrachtung von ökologisch definierten Teilräumen Baden-Württembergs ermöglicht es, Exposition und Wirkungen Ökosystemkompartimente übergreifend und räumlich differenzierend zu analysieren.

### Ergebnisse

In Abbildung 1 sind Daten der für die Versauerungsproblematik relevanten sektoralen Messnetze im Bereich der Einzugsgebiete von Eyach, Enz, Kleiner Enz und Nagold im nordöstlichen Schwarzwald (418 km<sup>2</sup>) für den Zeitraum vor 1995 und nach 2000 zusammengefasst. Hierbei handelt es sich um Messungen aus dem Depositions- (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (1 Messstelle), Fließgewässer- (2) und Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz (10) (pH-Messungen) sowie aus dem Ökologischen Wirkungskataster (faunistische und floristische Bioindikatoren) (100) und der Boden-Dauerbeobachtung (pH im Oberboden) (3).

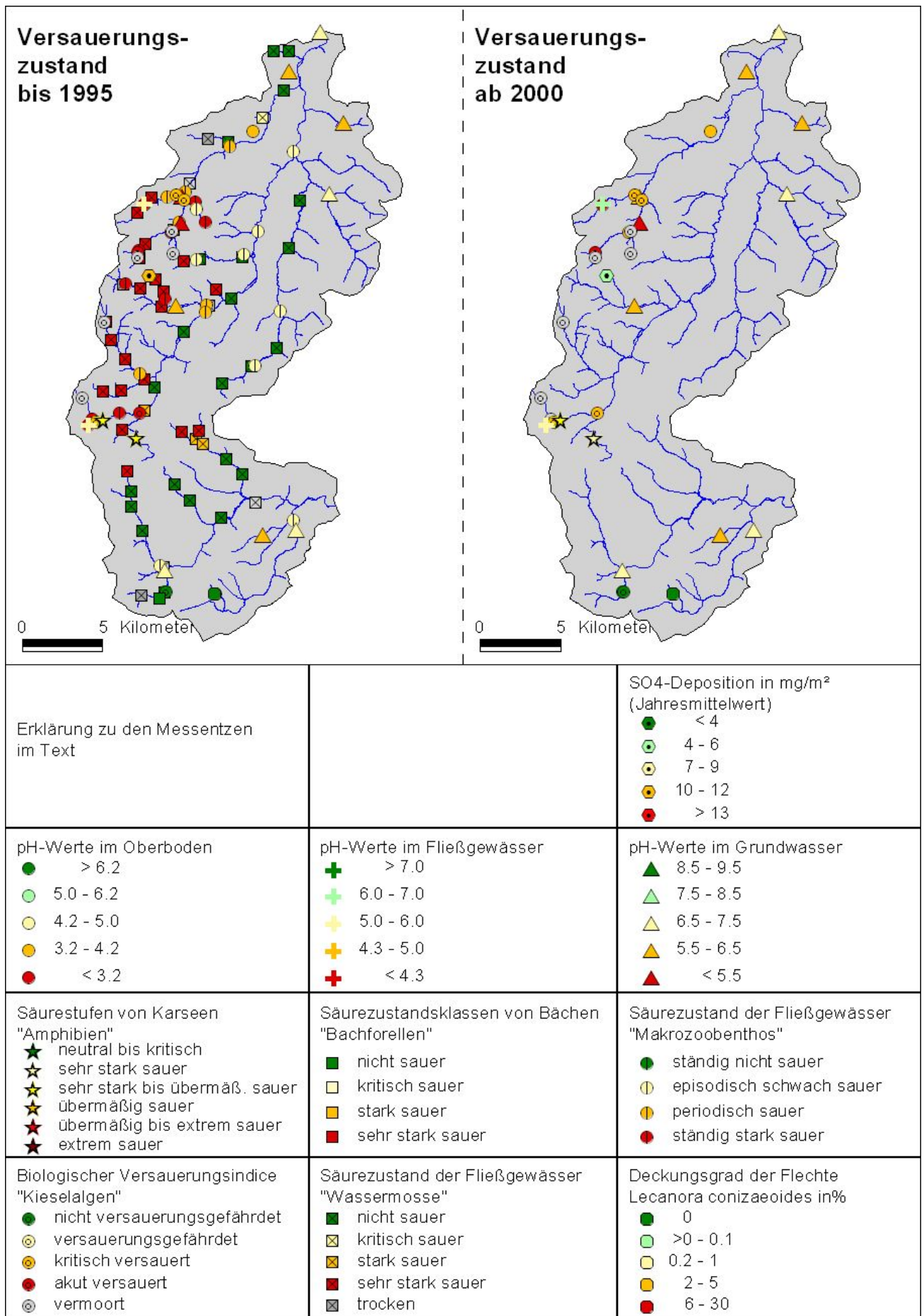


Abb. 1: Versauerungszustand in den Zeiträumen vor und nach 1995 in den Einzugsgebieten von Eyach, Enz, Kleiner Enz und Nagold im nordöstlichen Schwarzwald.

Die Gegenüberstellung der Zeiträume bis 1995 und ab dem Jahr 2000 macht deutlich, dass die Problematik der Versauerung in Baden-Württemberg nach wie vor besteht.

Allerdings deuten eine Vielzahl der verwendeten Versauerungsindikatoren auf eine Verbesserung des Umweltzustandes an. Auch in Gebieten, die hinsichtlich des Eintrages von versauernd wirkenden Substanzen empfindlich reagieren, konnte diese Tendenz festgestellt werden.

Die Sulfat-Deposition hat sich im Betrachtungszeitraum an der Messstelle Wildsee auf ein Drittel vermindert, die pH-Werte im Oberboden an den drei Messstellen haben sich nur leicht auf etwa 3,5 erhöht. Demgegenüber sind die pH-Werte in den Fließgewässern um etwa eine Einheit auf etwa pH 6 angestiegen, während die pH-Werte im Grundwasser nur geringe Veränderungen aufweisen, sie liegen im Bereich zwischen 5,5 und 6,5. Mit wenigen Ausnahmen müssen alle untersuchten Oberflächengewässer aufgrund der Auswertung der Bioindikatoren als stark versauert bis periodisch versauert eingestuft werden. Nur Gewässer, die zumindest teilweise Regionen des Oberen Buntsandsteins (bunte Tone, Mergelkalke) durchfließen, weisen eine etwas günstigere Beschaffenheit auf. Der Flechtenbewuchs an der Walddauerbeobachtungsfläche deutet darauf hin, dass die Luftbelastung durch versauernde Substanzen nicht hoch sein kann. Denn sowohl im Jahr 1991 als auch elf Jahre später konnte die Flechte *Lecanora coniaezoides* (Säurezeiger) nicht nachgewiesen werden.

## Schlussfolgerungen

Die Belastbarkeit einer Landschaft gegenüber Versauerung hängt im Wesentlichen von seinen geologischen und bodenkundlichen Verhältnissen ab. Im Gegensatz zur Belastbarkeit kann die Exposition aus den vorliegenden Daten nicht erschlossen werden. Die punktuell erfassten Messwerte zur Luftbelastung lassen eine gesicherte Übertragbarkeit nur auf einen eng angrenzenden Raum um die jeweilige Messstation herum zu. Je ausgedehnter und größer ein Teilraum ist, umso unsicherer wird die Übertragung eines Messwertes in die Fläche.

Die Verknüpfung von Daten aus unterschiedlichen Medien gestaltete sich gerade in Hinblick auf die Bioindikation von Gewässern als problematisch. Die Bewertungsskalen zur Versauerung sind heterogen gestaltet, so dass eine Vergleichbarkeit des Säurezustandes schwer fällt. Hingegen lässt die chemisch-physikalische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration eine gute Vergleichbarkeit von Daten aus auch unterschiedlichen Umweltmedien zu. Die räumliche und zeitliche Harmonisierung der Messungen in den einzelnen Beobachtungsnetzen ist verbesserungsbedürftig. Die für Umweltplanung und Umweltschutzpolitik erforderlichen flächenhaften Aussagen sind auf Grundlage der vorhandenen Daten nicht hinreichend möglich.

## Literatur

Schröder, W.; Broecker, F.; Schmidt, G. (2002): Pilotvorhaben zur integrierenden ökologischen Umweltbeobachtung. Modellentwicklung für eine medienübergreifende Interpretation von Messdaten. – Karlsruhe (Abschlussbericht Dezember 2002, FuE-Vorhaben im Auftrag der LfU Baden-Württemberg).

Schröder, W.; Pesch, R.; Schmidt, G. (2006): Identifying and closing gaps in environmental monitoring by means of metadata, ecoregionalisation and geostatistics. The Unesco biosphere reserve Rhön (Germany) as an example. In: Environmental Monitoring and Assessment 114 (1 – 3), pp. 461 – 488.

Schröder, W.; Schmidt, G. (2003): Medienübergreifende Umweltbeobachtung in Baden-Württemberg. Ergebnisse eines Modellprojekts. In: Medienübergreifende Umweltbeobachtung. Stand und Perspektiven. – Karlsruhe (Landesanstalt für Umweltschutz, Hrsg.), S. 39 – 60.

## 7.5 Räumliche Verteilung der Hexachlorcyclohexan-Isomere (HCH) im Oberflächenwasser der Nordsee

N. Theobald (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg;  
e-mail: [norbert.theobald@bsh.de](mailto:norbert.theobald@bsh.de))

### Hintergrund

Hexachlorcyclohexan (HCH) wird seit 1950 weltweit in großen Mengen als Insektizid eingesetzt. Ursprünglich wurde ein technisches HCH-Gemisch verwendet, das aus verschiedenen HCH-Isomeren besteht ( $\alpha$ -HCH: ca. 65-70 %,  $\beta$ -HCH: ca. 7-20 %,  $\gamma$ -HCH: ca. 15 %,  $\delta$ -HCH: ca. 6-10 %). Als Insektizid wirksam ist nur das  $\gamma$ -Isomer Lindan. Seit Mitte der siebziger Jahre besteht in den meisten europäischen Ländern ein Anwendungsverbot für das technische Gemisch. In den Industrieländern wird inzwischen nur das reine  $\gamma$ -Isomer verwendet, während in einigen Entwicklungsländern weiterhin auch technisches HCH hergestellt und eingesetzt wird. Aufgrund der seit vielen Jahrzehnten in großen Mengen in die Umwelt erfolgten Einträge kann selbst im Meeresbereich eine ubiquitäre Belastung durch HCH beobachtet werden. Aus diesem Grund ist die Umweltüberwachung der HCH-Isomere Bestandteil vieler Monitoring-Programme, wie z.B. dem BLMP, JAMP (OSPAR), COMBINE (HELCOM) und der WRRL. Aufgrund ihrer relativ polaren Eigenschaften (log  $K_{OW}$ -Werte von 3,6 bis 3,9) liegen die HCH-Isomere hauptsächlich in der Wasserphase gelöst vor. Aus diesem Grund ist Wasser als primäre Untersuchungsmatrix am besten geeignet.

### Ziel

Ziel der Untersuchungen ist, die aktuelle Belastung des Meerwassers durch HCH-Isomere zu beschreiben. Weiterhin sollen Eintragsquellen, die Verteilung und der Verbleib der Schadstoffe untersucht werden.

### Methodik

Im Rahmen des Monitoring-Programms des Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) werden 2 bis 3 mal im Jahr Überwachungsfahrten in die Deutsche Bucht unternommen, um auf einem festen Stationsnetz flächendeckend ca. 40 Wasserproben zu entnehmen. Jedes 2. Jahr wird außerdem eine Gesamtaufnahme der Nordsee durchgeführt, um die weiträumigere Schadstoff-Verteilung zu untersuchen. Die Probenahme erfolgt mit 100-L-Glaskugelschöpfern aus 5 m Wassertiefe; an Bord des Schiffs wird die Probe mit Pentan extrahiert und aufkonzentriert. Die Untersuchung der Probenextrakte erfolgt im Labor an Land mittels GC-MS. Als Zusatzparameter zur Interpretation der Ergebnisse wird der Salzgehalt des Meerwassers herangezogen, um die Wassermassen zu charakterisieren; ferner werden Informationen zu Meeresströmungen und Flusswassereinträgen genutzt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die räumliche Verteilung der Konzentrationen von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH (Lindan) in der Deutschen Bucht ist in Abb. 1 exemplarisch für den Mai 2003 dargestellt: Für die Deutsche Bucht ist die Elbe für alle HCH-Isomere eine deutliche Belastungsquelle. Während die drei Isomeren in der Elbe in etwa gleichen Konzentrationen von ca. 1,8 - 2,5 ng/L vorlagen, zeigten sie in der Deutschen Bucht sehr unterschiedliche

Verteilungen, die aufgrund der unterschiedlichen Hintergrundbelastung für die einzelnen Isomere erklärt werden können.

Die Grundbelastung für  $\beta$ -HCH im Meerwasser ist sehr gering und meist unter der Bestimmungsgrenze von 30 pg/L. Da  $\beta$ -HCH aber im Elbe-Wasser in relativ hoher Konzentration vorkommt (2 ng/L), wird die Elbfahne - entlang der nordfriesischen Küste - sehr deutlich durch die  $\beta$ -HCH-Konzentrationen abgebildet.

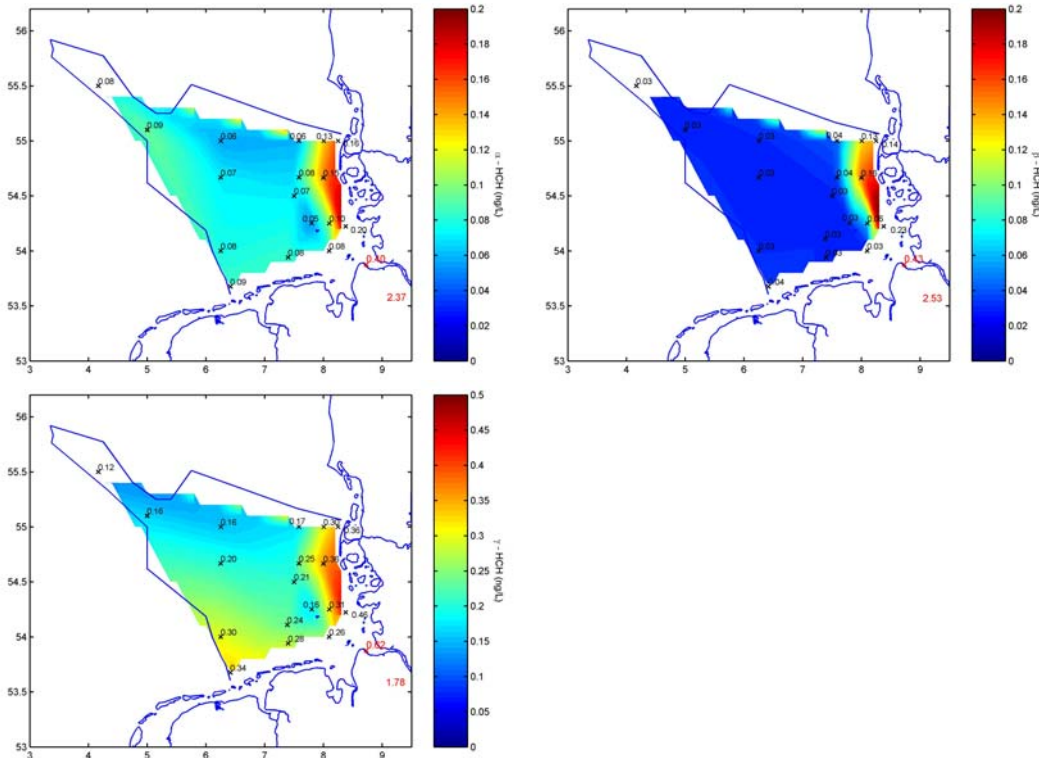


Abb.1: Verteilung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht im Mai 2003 [ng/L].

Das  $\gamma$ -HCH weist mit 0,1 bis 0,45 ng/L die höchste Konzentration der drei Isomere in der Deutschen Bucht auf, wobei insbesondere die erhöhten Werte am westlichen Rand der Deutschen Bucht bemerkenswert sind. Ferner zeigt sich ein deutliches Konzentrationsgefälle von Süden nach Norden, das nur graduell durch die Elbe beeinflusst wird. Gut interpretierbar werden die Verteilungen erst bei großräumiger Betrachtung der Konzentrationen in der gesamten Nordsee, wie z. B. bei den Untersuchungen im Juli/August 2003 (Abb. 2). Besonders deutlich werden die Strukturen, wenn das Verhältnis  $\alpha$ -HCH zu  $\gamma$ -HCH betrachtet wird. In der südlichen Nordsee, am Ausgang des englischen Kanals werden für die beiden Isomere Konzentrationen von 0,02 bzw. 0,14 ng/L gefunden, also ein Verhältnis von 0,14. Ganz anders sehen die Verhältnisse am Nordrand der Nordsee aus, wo Konzentrationen von 0,089 bzw. 0,053 ng/L beobachtet werden, mit einem Verhältnis von 1,68. Die Konzentrationen des  $\alpha$ -HCH nehmen also von Süd nach Nord hin zu, während das  $\gamma$ -HCH nach Norden hin abnimmt. Erklärt werden können die höheren  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen im Norden durch Altlasten, die globale Verteilung und atmosphärische Deposition (Global Distillation). Durch letztere können auch heute noch technische Gemische, wie sie noch in einigen Entwicklungsländern verwendet werden, mit hohen  $\alpha$ -HCH Gehalten eingetragen werden.  $\gamma$ -HCH wird dagegen auch in Europa weiterhin angewendet, so dass vom europäischen Festland im Süden hin zum Norden ein abnehmender Gradient erklärbar ist. Als Folge dieser



Verteilung kann also zwischen Atlantikwasser aus dem Kanal mit einem Konzentrationsverhältnis  $c_{\alpha\text{-HCH}}/c_{\gamma\text{-HCH}} < 0,5$  und aus dem Nord-Atlantik mit einem Konzentrationsverhältnis  $c_{\alpha\text{-HCH}}/c_{\gamma\text{-HCH}} > 1$  unterschieden werden (Abb. 2).

Ein weiterer Wasserkörper, der eine charakteristische Zusammensetzung aufweist, ist das im Skagerrak durch Ausstrom nachzuweisende Ostsee-Wasser; allerdings muss hierbei zusätzlich das  $\beta$ -HCH mitbetrachtet werden. Im Skagerrak wurden für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomere Konzentrationen von 0,09, 0,08 und 0,156 ng/L beobachtet.

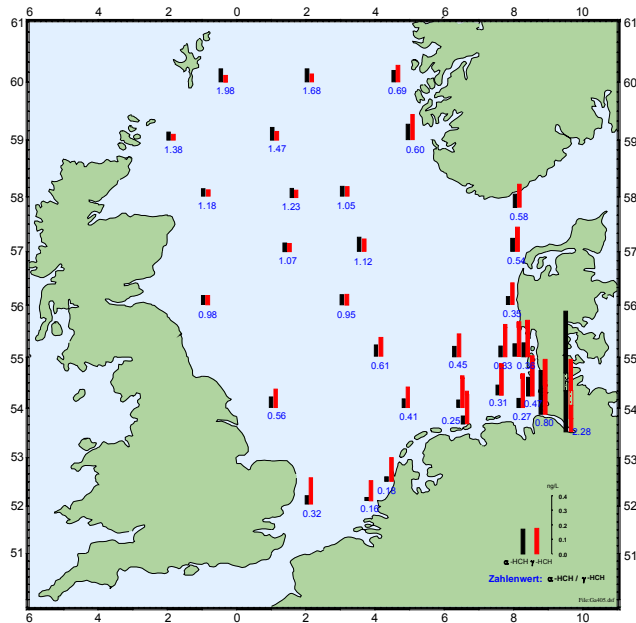


Abb. 2: Verteilung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im Juli/Aug. 2003 (Balken in [ng/L]) sowie die Verhältnis  $\alpha$ - zu  $\gamma$ -HCH (Zahlenwerte unter den Balken).

### Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen in der Deutschen Bucht ermöglichen die Beschreibung der aktuellen Belastung des Meerwassers durch die Zielkomponenten. Eine Interpretation der räumlichen Verteilungsstrukturen in Hinblick auf Eintragspfade, Verteilungswege und Verbleib der Schadstoffe erfordert weiträumigere Untersuchungen, die über das primäre Untersuchungsgebiet (Deutsche Bucht) weit hinausgehen (gesamte Nordsee).

### Literatur/Quelle/Internet

N. Theobald in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr.38/2005, „Nordseezustand 2003“, S. 122-128, <http://www.bsh.de/en/Products/Books/Reports/Report38/index.jsp>

N. Theobald in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr.40/2006, „Nordseezustand 2004“, S. 143-150, <http://www.bsh.de/de/Produkte/Buecher/Berichte/Bericht40/index.jsp>

N. Theobald, M. Haarich et al. in: Messprogramm Meeresumwelt, 2005: Zustandsbericht 1999-2002 für Nordsee und Ostsee, Kap. 1.4; S. 72-78.

## 7.6 Trendmonitoring der Hexachlorcyclohexan-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Deutschen Bucht

N. Theobald (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg;  
e-mail: [norbert.theobald@bsh.de](mailto:norbert.theobald@bsh.de))

### Hintergrund

Siehe Beispiel 7.5 „Räumliche Verteilung der Hexachlorcyclohexan-Isomere (HCH) im Oberflächenwasser der Nordsee“.

### Ziel

Ziel des Trendmonitorings ist die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Belastung des Meerwassers durch HCH-Isomere. Dabei sollen insbesondere die Auswirkung und der Erfolg politischer Beschränkungsmaßnahmen untersucht und dokumentiert werden.

### Methodik

Für die Untersuchung des Trendmonitorings werden 5 Stationen aus dem Messprogramm des BSH herangezogen, die charakteristisch für verschiedene Seegebiete sind. (siehe Abschnitt 7.5 „Räumliche Verteilung der Hexachlorcyclohexan-Isomere (HCH) im Oberflächenwasser der Nordsee“).

### Ergebnisse und Diskussion

Für die HCH-Isomeren liegen verlässliche Messwerte bereits seit 1975 vor, so dass die langfristige zeitliche Entwicklung der Konzentrationen sehr gut verfolgt und untersucht werden kann. Als Beispiel ist in Abb. 1 die Entwicklung für Station T 41 in der inneren Deutschen Bucht dargestellt: Seit 1986 konnte für  $\alpha$ -HCH trotz hoher Schwankungen ein deutlicher Rückgang beobachtet werden.

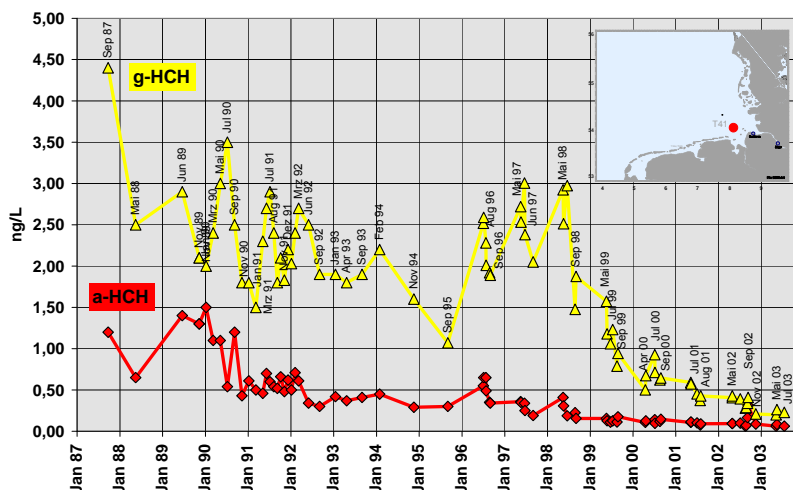


Abb. 1: Entwicklung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH Konzentrationen im Wasser der Deutschen Bucht (Station T 41) seit 1986.

Beim Lindan war bis 1998 eine große Schwankungsbreite festzustellen, die durch eine hohe saisonale Variabilität verstärkt wurde. Hohe Werte waren vor allem im Frühsommer zu beobachten. Dennoch ist langfristig auch für  $\gamma$ -HCH eine Abnahme festzustellen,

die allerdings geringer als beim  $\alpha$ -HCH ausfällt und erst bei der Betrachtung eines langen Zeitraums in Erscheinung tritt. In dem Beobachtungszeitraum 1998 bis 2003 war erstmalig eine sehr deutliche Verringerung der  $\gamma$ -HCH Konzentrationen zu beobachten. Von 1998 bis 2003 verringerten sich die Konzentrationen von 3 ng/L auf unter 0,25 ng/L (Abb. 1). Parallel zu der Abnahme der Konzentrationen war auch eine Verringerung der saisonalen Schwankungen zu beobachten, was mit einer Abnahme der Anwendung im Frühsommer erklärt werden könnte.

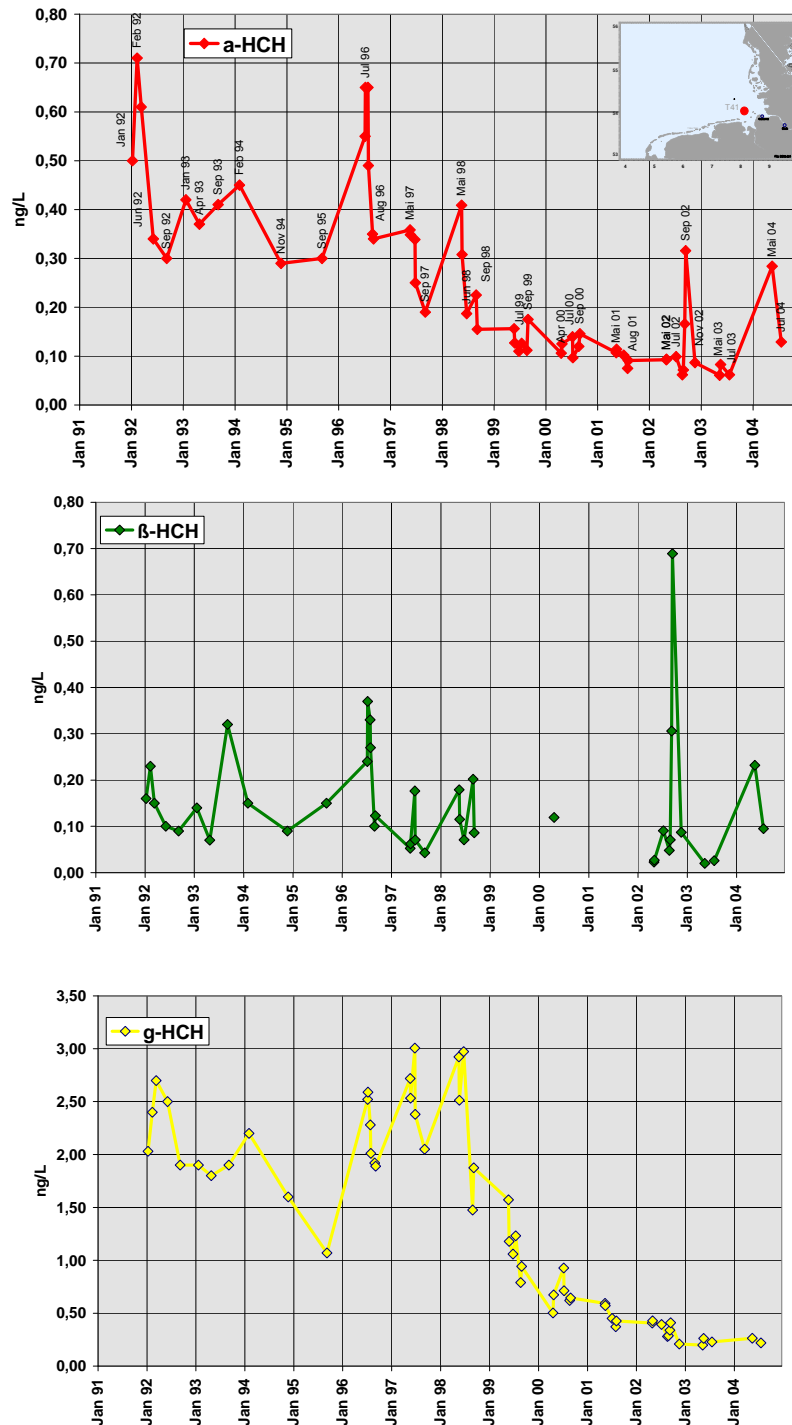


Abb. 2: Entwicklung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH Konzentrationen im Wasser der Deutschen Bucht (Station T 41) seit 1991.

Im Jahr 2002 war der Abwärtstrend kurzfristig im Sommer durch das außergewöhnliche Elbe-Hochwasser für  $\alpha$ -HCH und besonders für  $\beta$ -HCH unterbrochen worden, da diese Isomere im Elbe-Wasser um den Faktor 5 bzw. 10 angestiegen waren (Theobald 2003). Diese erhöhten Werte normalisieren sich ab Nov. 2002 wieder vollständig (Abb. 2 - 3).

Im Jahr 2004 wurden allerdings erneut in der Elbe stark erhöhte Konzentrationen von  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH beobachtet (Abb. 3).  $\gamma$ -HCH verhielt sich dagegen normal. Aufgrund der selektiven Erhöhung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Altlasten aus industrieller Produktion handelt. In Verdacht geraten als Quelle hierfür ist eine Deponie in der Nähe Magdeburgs. Der Anstieg von  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH war auch in der inneren Deutschen Bucht zu beobachten, wenn auch in stark abgeschwächter Form (Abb. 2).

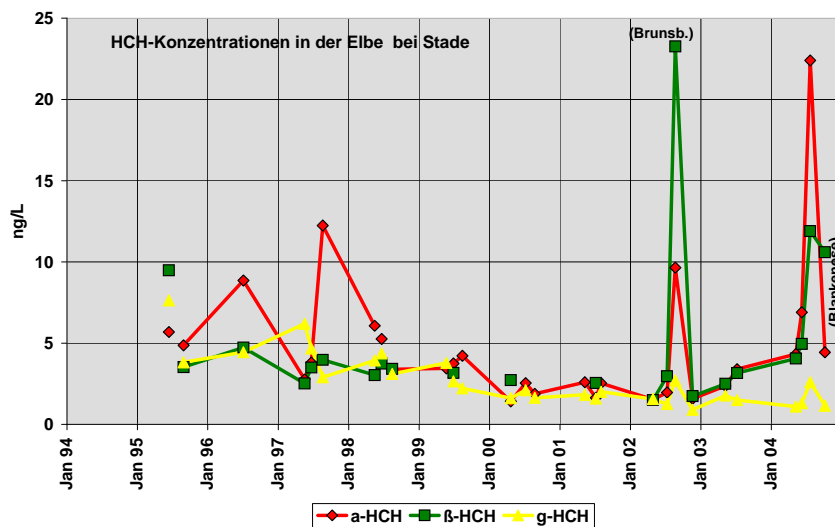


Abb. 3: Entwicklung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH Konzentrationen in der Elbe bei Stade (sofern nicht anders angegeben).

## Schlussfolgerungen

An den meisten Stationen der Deutschen Bucht ist langfristig eine deutliche Abnahme aller HCH-Isomere zu beobachten. Für  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH ist allerdings in den letzten Jahren in der Elbe eine zum Teil sehr deutliche Zunahme festzustellen. Dies wirkt sich auch auf Gebiete der Deutschen Bucht aus, die vom Elbewasser beeinflusst werden. Diese Ereignisse machen deutlich, dass trotz der langfristig insgesamt positiven Entwicklung auch heute noch mit Rückschlägen aufgrund von immer noch vorhandenen Altlasten gerechnet werden muss.

## Literatur/Quelle/Internet

- N. Theobald in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr.40/2006, „Nordseezustand 2004“, S. 143-150, <http://www.bsh.de/de/Produkte/Buecher/Berichte/Bericht40/index.jsp>
- N. Theobald, M. Haarich et al. in: Messprogramm Meeresumwelt, 2005: Zustandsbericht 1999-2002 für Nordsee und Ostsee, Kap. 1.4; S. 72-78.
- N. Theobald in: H. Nies, H. Gaul, F. Oestereich, H. Albrecht, S. Schmolke, N. Theobald, G. Becker, A. Schulz, A. Frohse, S. Dick, S. Müller-Navarra und K. Herklotz, Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, (2003), 32, Die Auswirkungen des Elbehochwassers vom August 2002 auf die Deutsche Bucht, 58-75: Organische Schadstoffe.

## **7.7 Trendmonitoring im Rahmen der Teilbank Humanproben und Datenbank Münster der Umweltprobenbank des Bundes**

L. Dobler, G. A. Wiesmüller (Teilbank Humanproben und Datenbank, Umweltprobenbank des Bundes, Universitätsklinikum Münster; e-mail: [GA.Wiesmueller@uni-muenster.de](mailto:GA.Wiesmueller@uni-muenster.de))

### **Hintergrund**

Von Human-Biomonitoring spricht man, wenn humanbiologisches Material (Gewebe, Körperflüssigkeiten) von Individuen entnommen und auf Fremdstoffbelastungen untersucht wird. Je nach dem, ob die Fremdstoffkonzentrationen, deren Metabolite deren biologische Wirkung im Körper oder modulierende Eigenschaften dieser Prozesse durch bestimmte Gene/Gengruppen erfasst wird, wird das Human-Biomonitoring in Belastungs-, Effekt- und Suszeptibilitätsmonitoring unterteilt (DGAUM 2004).

Während die innere Exposition lediglich die vom Körper resorbierte, d.h. in den Blutkreislauf aufgenommene Schadstoffmenge bezeichnet, wird unter interner, innerer oder intrakorporaler Belastung (body burden) diejenige Schadstoffmenge verstanden, die im Anschluss an die Resorption bereits körperinternen Stoffwechselmechanismen unterworfen ist. Im Gegensatz zum personenbezogenen Umweltmonitoring wird beim Human-Biomonitoring also die effektive kumulative Belastung im Körper selbst erfasst, d.h. die Belastung über alle Quellen und Pfade hinweg. Damit besteht die Möglichkeit ein individuelles Gesundheitsrisiko abzuleiten (Ewers und Wilhelm 1993; Mekel et al. 2004).

Wenn mit Messwerten zur inneren Belastung Aussagen zur äußeren Exposition gemacht werden sollen, müssen auch toxiko-/pharmakokinetische Prozesse durch Messung geeigneter klinischer Parameter erfasst und als Störgrößen oder Confounder (s.u.) bei der statistischen Auswertung berücksichtigt werden. Für die kombinierte Untersuchung von Exposition und Wirkung im Sinne des integrativen oder integrierten Monitoring (vgl. Abschnitt 3.4) müssen die Probanden außerdem hinsichtlich ihrer allgemeinen Lebensumstände und ihres früheren und jetzigen Gesundheitszustandes befragt und/oder untersucht werden und/oder es müssen weitere geeignete klinische Parameter analysiert werden.

### **Ziel**

Neben der veränderungsfreien langfristigen Lagerung von Human-Probenmaterial (24h-Sammelurin, Vollblut, Plasma) ist die kontinuierliche Überwachung der ubiquitären Exposition (Real-Time-Monitoring, RTM) das zweite Hauptziel der Teilbank Humanproben und Datenbank Münster der Umweltprobenbank des Bundes. Zu diesem Zweck werden in den jährlich gewonnen Proben im Rahmen der Erstcharakterisierung, vor der veränderungsfreien Einlagerung, die Konzentrationen ausgewählter organischer und anorganischer Substanzen gemessen. Epidemiologisch formuliert ist das Ziel des RTM die kontinuierliche Erfassung der stoffspezifischen Prävalenz oder der durch allgemeine Lebensumstände bedingten Exposition und deren zeitliche Variation (Trend) in Deutschland (Wiesmüller et al. 2007). Diese Ergebnisse dienen als Referenz bzw. Kontrolle für weitergehende Untersuchungen.

### **Konzept und Studiendesign**

Im Rahmen der Aufgabenstellung der Teilbank Humanproben und Datenbank Münster ist die Festlegung der Gesamtbevölkerung in Deutschland als Zielpopulation nicht vorgesehen, weil aufgrund der Größe der erforderlichen Stichprobe der zeitliche und finanzielle Aufwand für Logistik, Analytik und Lagerung der Proben nicht praktikabel

wäre. Die Fragestellung und Zielpopulation muss aus diesen Gründen auf eine homogenere, d. h. kleinere und leichter zu rekrutierende Subpopulation, eingegrenzt werden. Einschränkung und Homogenisierung der Zielpopulation bedeutet, dass auf (globale) Repräsentativität hinsichtlich systematischer Störgrößen verzichtet wird aber trotzdem generalisierende Aussagen zur zeitlichen Variabilität der ubiquitären Exposition in Deutschland möglich sind.

Durch die allgemeine Beschränkung auf (offensichtlich) gesunde Student(inn)en im Alter zwischen 20 und 29 Jahren werden Personengruppen mit hoher Wahrscheinlichkeit für nicht expositionsbedingte Risikofaktoren oder mit speziellen Expositionen weitgehend ausgeschlossen. Auf diese Weise wird erreicht, dass z. B. krankheits-, alters- und/oder berufsbedingte Variationen der intrakorporalen Belastung in der Zielpopulation eine untergeordnete Rolle spielen und diese bei der statistischen Auswertung nicht als Confounder berücksichtigt werden müssen (= Matching). Die Beschränkung auf den o. g. Personenkreis bei anamnestisch nicht erkennbarer Exposition bedeutet, dass das RTM die untere Grenze der allgemeinen Belastung der erwachsenen Bevölkerung in Deutschland erfasst bzw. auf ein entsprechendes „best-case“-Szenario der Prävalenz beschränkt ist. Die hiermit erfasste Belastung ist also als Mindestbelastung zu verstehen und die Belastung in der Gesamtbevölkerung höher anzusetzen.

Rekrutierung und Probennahme ist im Routinebetrieb als jährlich wiederholte Querschnittstudie an vier festen Erhebungsstandorten (Münster seit 1981, Greifswald u. Halle/Saale seit 1995, Ulm seit 1997) angelegt. Bei jedem Beprobungstermin werden so alle Daten/Proben erhoben, wobei pro Erhebungsort die Probanden von Jahr zu Jahr unterschiedlich sind. Die Lage der vier Erhebungsorte im Süden, Norden, Osten und Westen Deutschlands sowie die Größe der Einzugsgebiete der einzelnen Universitäten erlauben in Verbindung mit der vergleichsweise hohen Mobilität der studentischen Zielpopulation außerdem auch die Erfassung überregionaler Tendenzen der Exposition. Aufgrund der Vielzahl der gegenwärtig und in Zukunft zu untersuchenden Schadstoffe und Risikofaktoren sowie der Tatsache, dass im Rahmen der weitergehenden Datenauswertung verschiedene statistische Testverfahren verwendet werden, kann der notwendige Stichprobenumfang nur grob geschätzt werden. Eine exakte Stichprobenfallzahlplanung würde eine konkrete Fragestellung mit entsprechender Nullhypothese sowie konkrete, dafür geeignete statistische Tests voraussetzen; zusätzlich müsste auch die Art und Verteilung der zu verwendenden Variablen bekannt sein. Wenn von einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 4,5% und einem akzeptierten Stichprobenfehler von 5% ausgegangen wird, genügt nach einer einfachen Faustformel eine berechnete Stichprobenmindestgröße  $n=400$ , um z. B. die wahre Geschlechtsverteilung der Zielpopulation durch die Stichprobe in ausreichendem Maße wiederzugeben (Berekoven et al. 1999). Vor diesem Hintergrund erscheint die Anzahl von ca. 500 Probanden/Jahr im Rahmen der jährlichen Routinebeprobung der Teilbank Humanproben und Datenbank Münster somit als ausreichend.

### **Ergebnisse am Beispiel von Pentachlorphenol (PCP) im Blutplasma**

Am Beispiel der Zeitreihe von Pentachlorphenol (PCP) im Blutplasma (Abbildung 1) ist zu erkennen, dass trotz unterschiedlichen Beginns der Probennahme der Trend an allen vier Standorten sehr ähnlich ist und sich die Teilstichproben auch hinsichtlich des Niveaus der PCP-Belastung sehr wenig voneinander unterscheiden.

Die deutliche Abnahme der Belastung zu Beginn der 1990er Jahre belegt die unmittelbare Wirksamkeit gesetzlicher Maßnahmen (PCP-Verbotsverordnung 1989). Seit Beginn des PCP-Monitorings sind die mittleren Gehalte (Mediane) im Routinekollektiv um mehr als 80% zurückgegangen.

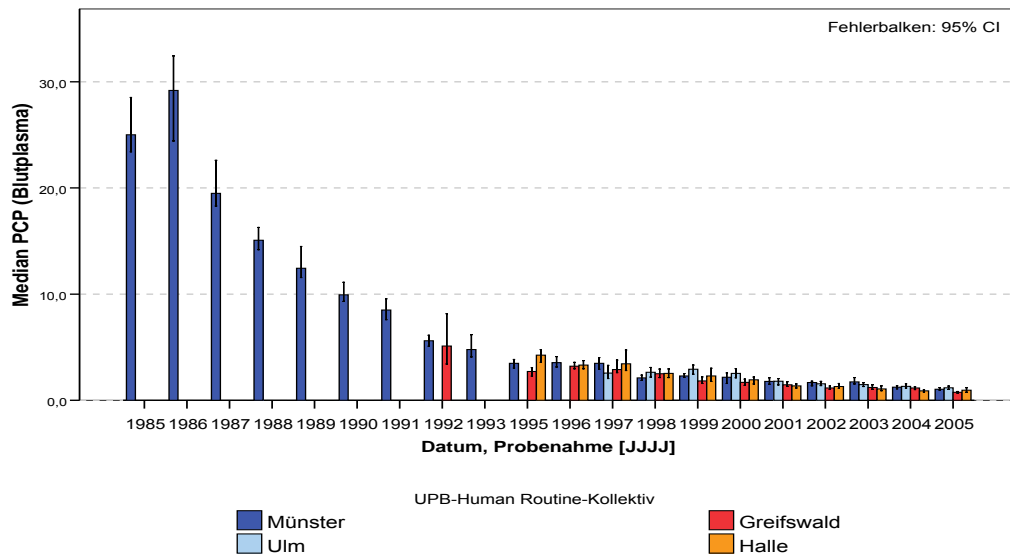


Abbildung 1: Zeitreihe von Pentachlorphenol (PCP) im Blutplasma.

## Diskussion und Schlussfolgerung

Die Ergebnisse hinsichtlich des zeitlichen Trends decken sich mit nationalen Studien in unterschiedlichen Kollektiven (Ewers et al. 1999, Heudorf et al. 2000, 2003, Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes 1999, Straff et al. 2002) und belegen die Eignung des Studiendesigns für diese Fragestellung.

## Literatur

- Berekoven L, Eckert W, Ellenrieder P. Marktforschung. Methodische Grundlagen und praktische Anwendung. Wiesbaden Gabler 1999
- DGAUM. Umweltmedizinische Leitlinien der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin. Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed 2004; 39: 360-363
- Ewers U, Wilhelm M. Diagnostik der inneren Exposition (Human-Biomonitoring). In: Wichmann H,E, Schlipkötter H-W, Fülgraff G, Hrsg. Handbuch der Umweltmedizin. Landsberg/Lech: ecomed Verlagsgesellschaft, 22. Erg.Lfg. 7/01, 2001, 1-28
- Ewers U, Krause C, Schulz C, Wilhelm M. Reference values and human biological monitoring values for environmental toxins. Report on the work and recommendations of the Commission on Human Biological Monitoring of the German Federal Environmental Agency. Int Arch Occup Environ Health 1999; 72: 255-260
- Heudorf U, Letzel S, Peters M, Angerer J. PCP in the blood plasma: current exposure of the population in Germany, based on data obtained in 1998. Int J Hyg Environ Health 2000; 203: 135-139
- Heudorf U, Angerer J, Drexler H. Current internal exposure to pesticides in children and adolescents in Germany: Blood plasma levels of pentachlorophenol (PCP), lindane (-HCH), and dichloro(diphenyl)-ethylene (DDE), a bistable metabolite of dichloro(diphenyl)trichloroethane (DDT). Int J Hyg Environ Health 2003; 206: 485-491
- Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes. Aktualisierung der Referenzwerte für Pentachlorphenol im Serum und im Urin. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 1999; 42: 599-600
- Mekel O, Nolte E, Fehr R. Quantitative Risikoabschätzung (QRA). Möglichkeiten und Grenzen ihres Einsatzes für umweltbezogenen Gesundheitsschutz in Nordrhein-Westfalen. Bericht 1: Sachstand und Entwicklungsperspektiven. Materialien „Umwelt und Gesundheit“ Nr. 51 (Iögd)
- Straff W, Möller M, Jakobi N, Weishoff-Houben M, Dott W, Wiesmüller GA. Predictive value of human biomonitoring in environmental medicine: Experiences at the outpatient unit of environmental medicine (UEM) of the University Hospital Aachen, Germany. Int J Hyg Environ Health 2002; 205: 337-346
- Wiesmüller GA, Eckard R, Dobler L, Günzel A, Oganowski M, Schröter-Kermani Ch, Schlüter Ch, Gies A, Kemper FH. The Environmental Specimen Bank for Human Tissues within the German Environmental Specimen Bank. Int J Hyg Environ Health 2007 (im Druck)

## 7.8 Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyltriclosan in Fischen aus der Umweltprobenbank

W. Böhmer, H. Rüdel (Fraunhofer IME, Schmallenberg;  
e-mail: [heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de))

### Zielsetzung

Triclosan ist eine synthetisch hergestellte Chemikalie mit antimikrobiellen Eigenschaften. Sie wird seit etwa 40 Jahren zunehmend als Desinfektions- und Konservierungsmittel und auch zur Geruchsvermeidung beispielsweise in Socken und Sportkleidung eingesetzt. Man findet Triclosan darüber hinaus in Körperpflegeprodukten wie Shampoos, Seifen, Deodorants und zum Teil in Zahnpasta und pharmazeutischen Präparaten. In letzter Zeit gibt es zunehmend Hinweise darauf, dass ein Transformationsprodukt von Triclosan, nämlich Methyltriclosan, in aquatischen Organismen angereichert wird. Die in der Umwelt zu findenden Methyltriclosan-Gehalte scheinen aus der biologischen Methylierung von Triclosan zu stammen. Vermutlich laufen diese Prozesse ungewollt in Kläranlagen ab.

Im Rahmen des Umweltprobenbank-Programms wurden mehrere Fragen untersucht:

- Werden Triclosan und Methyltriclosan tatsächlich in wasserlebenden Organismen gefunden?
- Wie hoch sind die Belastungen und gibt es einen zeitlichen Trend?
- Wurden nennenswerte Mengen bereits in der Vergangenheit gefunden?

### Methode

Diese Fragen wurden mit Hilfe der Umweltprobenbank schnell und eindeutig durch ein retrospektives Monitoring von eingelagerten Proben beantwortet. Für das Monitoring wurde im Umweltprobenbankprogramm ein typischer Süßwasserfisch, der Brassen, gewählt, der in verschiedenen Flüssen seit Anfang der 1990er-Jahre beprobt wird. Die Muskulaturproben der Brassen werden bei Tiefsttemperaturen in Form von Teilproben eingelagert. Auf diese Weise konnten die jeweiligen Jahresproben im Nachhinein auf Triclosan und Methyltriclosan analysiert werden. Die Analyse erfolgte gaschromatografisch mit massenspektrometrischer Detektion nach Extraktion des Gewebes mittels beschleunigter Lösungsmittlextraktion und aufwendiger Extraktreinigung.

### Ergebnisse und Diskussion

In allen Brassenproben aus den Flüssen waren die Methyltriclosan-Gehalte signifikant höher als die Gehalte von Triclosan, die in den meisten Fällen sogar unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,2 ng Triclosan pro g Frischgewicht lagen. Die Spanne der Methyltriclosan-Gehalte in den Flussfischen lag bei 3,1 – 63 ng/g Frischgewicht (BG = 0,25 ng/g Frischgewicht), wobei die höchsten Belastungen fast immer 2002 oder 2003 gefunden wurden. Umgerechnet auf den Fettgehalt lagen die BG je nach Fettgehalt der Fische bei 2,5 – 50 ng/g Lipid für Triclosan. Die Spanne der Methyltriclosan-Gehalte in den Flussfischen betrug 64 – 650 ng/g Lipid (BG je nach Fettgehalt der Fische 3,1 – 63 ng/g Lipid).

In Brassen aus Rhein, Saar und Saale sind die höchsten Belastungen mit Methyltriclosan zu finden. Die Belastung steigt in der Reihenfolge: Belauer See (Hintergrundbelastung) < Elbe < Mulde < Donau < Rhein < Saar < Saale. Wichtigstes Ergebnis war



aber, dass die Konzentrationen von Methyltriclosan in Fischen zunehmen. Für alle Standorte waren die Konzentrationen im Jahr 2003 höher als Mitte der 90er Jahre (Beispiel siehe Abb.).

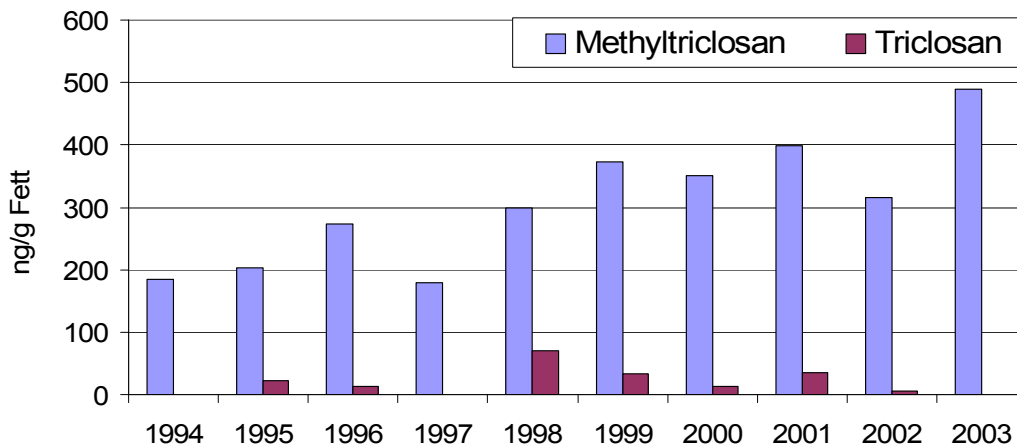


Abb.: Gehalte an Methyltriclosan in Brassen aus der Saar bei Rehlingen, (Zeitraum 1994 – 2003).

Die Darstellung der zeitlichen Verläufe hat gezeigt, dass der Gehalt des Transformationsproduktes Methyltriclosan in Brassen seit Mitte der neunziger Jahre zunimmt. Da Anreicherungen von Xenobiotika in Organismen und abiotischen Umweltkompartimenten grundsätzlich nicht erwünscht sind, sollten Maßnahmen zur Begrenzung des Eintrags von Triclosan getroffen werden. Am einfachsten würde die Reduktion über eine Begrenzung des Eintrags von Triclosan in Kläranlagen gelingen. Dies könnte beispielsweise über Anwendungsbeschränkungen von Triclosan in Haushalts- und Körperpflegeprodukten erfolgen. Alternativ könnte aber auch eine Optimierung der Reinigungsleistung der Kläranlagen zu einer Verringerung des Eintrags führen.

### Schlussfolgerungen

Das retrospektive Monitoring im Rahmen des Umweltprobenbank-Programms zeigt, dass Methyltriclosan sich in aquatischen Organismen anreichert und die Konzentrationen im zeitlichen Vergleich ansteigen. Da Kenntnisse zur (Öko)Toxizität Methyltriclosan fehlen, sind Untersuchungen zu möglichen Wirkungen notwendig, um das mögliche Risiko zu charakterisieren.

### Quelle/weitere Informationen

Umweltbundesamt: [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de)

W. Böhmer, Th. Bernhardt, H. Rüdell, M. Müller, A. Wenzel (2004): Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank, Fraunhofer IME Schmallenberg, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Oktober 2004; [Download Berichtsdatei](#).

Böhmer, W., Rüdell, H., Wenzel, A., and Schröter-Kermani, C. (2004): Retrospective Monitoring of Triclosan and Methyl-Triclosan in Fish: Results from the German Environmental Specimen Bank. Organohalogen Compounds 66; 1516 – 1521; [Download Publikation](#).

## 7.9 Regionales Verteilungsmodell MTBE

T. Schmidt (Universität Duisburg-Essen, e-mail: [torsten.schmidt@uni-due.de](mailto:torsten.schmidt@uni-due.de))

### Hintergrund

Der Benzinzusatz Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE) ist weltweit eine der wichtigsten synthetischen Chemikalien mit einem Produktionsvolumen um 20 Millionen t/a. MTBE wurde in den letzten Jahren zu einer der meist nachgewiesenen organischen Verbindung in allen aquatischen Systemen (Schmidt et al., 2002). Mittlerweile werden neben MTBE auch intensiv Alternativen wie der homologe Ethyl-*tertiär*-butylether (ETBE) eingesetzt.

### Ziele

Ziele waren die Identifizierung und Quantifizierung der Eintragspfade und die Bestimmung der MTBE-Massenflüsse zwischen Umweltkompartimenten. Insbesondere sollte am Beispiel einer Modellregion in Baden-Württemberg geklärt werden, ob atmosphärisch in das Grundwasser eingetragenes MTBE mit der Zeit zu einer signifikanten Belastung werden könnte. Die Resultate der Modellierung wurden zu einem Vergleich verschiedener diskutierter MTBE-Alternativen verwendet (Valtchev et al., 2005).

### Methodik

Es wurden physikalisch-chemische Eigenschaften und Abbauraten der untersuchten Dialkylether MTBE, ETBE, Diisopropylether (DIPE) und *tert.*-Amylethylether (TAME) und ihrer Hauptabbauprodukte aus der Literatur zusammengestellt und kritisch evaluiert. Da sich die Luft-Wasser-Verteilungskonstante als wichtigster Stoffparameter erwies, wurden konsistente Daten über einen umweltrelevanten Temperaturbereich experimentell ermittelt (Arp und Schmidt, 2004).

Regionalisierte Emissionsdaten, die den Kraftstoffverbrauch, die Verkehrsdichte, die MTBE-Produktion in einer Raffinerie in Karlsruhe sowie die Freisetzungprozesse des Stoffes berücksichtigen, wurden erhoben. Neben den Stoff- und Emissionsdaten gingen umfangreiche meteorologische, geologische und andere Umweltdaten als Eingangsparameter in die Modellbildung ein. Alle Modelleingabeparameter wurden dabei als Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben und mit einer Sensitivitätsanalyse die für das Modell relevantesten Parameter ermittelt. Auf dieser Datengrundlage wurde für die Modellregion ein stationäres multikompartimentelles Transportmodell zur Beschreibung der relevanten Pfade für MTBE und die anderen Dialkylether entwickelt. Das Verhalten der relevanten MTBE-Abbauprodukte, *tert.*-Butylalkohol (TBA) und *tert.*-Butylformiat (TBF), wurde mit einem Multispezies-Modell untersucht, in das vier Umweltkompartimente integriert wurden.

Zur Abschätzung des Eintrags von MTBE in das Grundwasser wurden die modellierten MTBE-Konzentrationen im Bodenwasser zu Grunde gelegt und mit einem Modell zur Grundwasserneubildung verknüpft.

### Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Massenflüsse und resultierenden MTBE-Konzentrationen im betrachteten Modellgebiet. Die modellierten Konzentrationen von MTBE in den verschiedenen Kompartimenten zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden aus vergleichbaren Regionen. Unter Berücksichtigung advektiven Austrags aus der betrachteten Modellregion ist auch die Übereinstimmung mit einem Modell für den europäischen Raum recht gut (Arp et al., 2005).

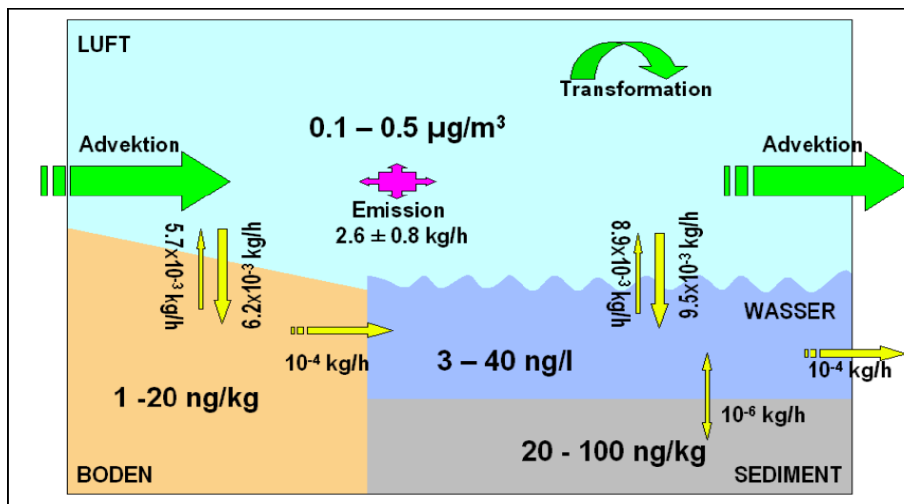


Abb. 1: Ergebnisse der Level III Modellierung für die Region Mittlerer Oberrhein West. Es sind die steady-state MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten und die Austauschraten (Pfeile) gezeigt (entnommen aus: Valtchev et al., 2005). Die durchschnittliche Bodenkonzentration von  $7 \text{ ng}/\text{kg}$  entspricht etwa einer Porenwasserkonzentration von  $20 \text{ ng}/\text{L}$ , die für die Infiltration ins Grundwasser zugrunde gelegt wurde.

Eine Erhöhung des MTBE-Anteils in Kraftstoffen auf bis zu 15 Prozent würde im Grundwasser die Konzentration proportional erhöhen, aber immer noch um ca. zwei Größenordnungen unter den niedrigsten Effektkonzentrationen (im Falle von MTBE Geschmacks- und Geruchsschwellen) liegen. Punktuell auftretende höhere Konzentrationen im Oberflächen- und Grundwasser sind auf den Schiffsverkehr sowie Leckagen und Unfälle zurückzuführen.

Die Abbauprodukte von MTBE können in der Atmosphäre (TBF) und im Wasser/Boden (TBA) unter bestimmten Voraussetzungen dominant werden und dürfen daher bei Pfadbetrachtungen nicht vernachlässigt werden.

Die vergleichende Modellierung der vier Dialkylether zeigt mit Ausnahme von DIPE kaum Unterschiede. Daher bietet die Verwendung des mittlerweile auch in Deutschland in großem Maßstab produzierten ETBE keine Vorteile aus Sicht der Wasserversorgung. Aufgrund seiner Eigenschaften besser geeignet wäre der bisher kommerziell kaum genutzte Diisopropylether (DIPE).

### Schlussfolgerungen

Durch atmosphärischen Eintrag wird MTBE im Grundwasser nicht in nennenswerten Mengen akkumuliert. Problematisch bleiben daher vor allem punktuelle Einträge. Zur Unterscheidung bietet sich die von von der Trenck 2002 vorgeschlagene Geringfügigkeitsschwelle von  $5 \mu\text{g}/\text{L}$  an, die durch diffuse Einträge nie erreicht wird.

### Literatur

Arp, H. P. H.; Schmidt, T. C. (2004) Air-Water Transfer of MTBE, its Degradation Products and Alternative Fuel Oxygenates: The Role of Temperature. Environ. Sci. Technol. 38, 5405-5412.

Arp, H. P. H.; Fenner, K.; Schmidt, T. C. (2005) Predicting Methyl *tert*-Butyl Ether, *tert*-Butyl Formate, and *tert*-Butyl Alcohol Levels in the Environment Using the Fugacity Approach. Environ. Sci. Technol. 39, 3237-3244.

Schmidt, T. C.; Morgenroth, E.; Schirmer, M.; Effenberger, M.; Haderlein, S. B. (2002) Use and occurrence of fuel oxygenates in Europe. In Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects; Diaz, A. F., Drogos, D. L., Eds.; ACS: Washington, Vol. 799, pp. 58-79.

Valtchev, S., Schmidt, T. C., Bittens, M. (2005) Herkunft und Bilanzierung des Eintrags des Benzinzusatzes Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und seinen Abbauprodukten in Grundwasser mittels multikompartimenteller Modellierung, Tübingen (BW+-Projekt 22001, Abschlussbericht), 132 S.

Von der Trenck, T. (2002) Grundwasser-Geringfügigkeitsschwelle für MTBE. In: Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-*tertiär*-butylether) als Kraftstoffzusatz, MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe, Tagungsband LfU B-W, S. 98-102.

## **7.10 Probenahmeplanung am Beispiel des Moosmonitoring**

R. Pesch, W. Schröder (Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Hochschule Vechta;  
e-mail: [wschroeder@iuw.uni-vechta.de](mailto:w Schroeder@iuw.uni-vechta.de))

### **Hintergrund**

Deutschland beteiligte sich an den europäischen Moosmonitoring-Kampagnen 1990, 1995 und 2000. Deren Ziel ist die Kartierung der Metallakkumulation in Moosen terrestrischer Ökosysteme.

### **Ziel**

Vor der vierten Untersuchung, die neben der Metall- auch die Stickstoff-Bioakkumulation umfasst, sollte untersucht werden, ob und wie das bis auf 1028 Standorte angewachsene Messnetz möglichst ohne Einschränkung der statistischen Aussagekraft reduziert werden kann. Hierbei sollte eine stärkere Vernetzung des Moosmonitoring mit anderen Umweltbeobachtungsprogrammen erreicht werden.

### **Methoden**

Die Untersuchung stützt sich auf folgende Daten: Ergebnisse der Messung von bis zu jeweils 40 chemischen Elementen an 592 (1990), 1026 (1995) und 1028 (2000) Standorten in Deutschland; flächenhafte Daten über die Umgebung der Monitoring-Standorte in Bezug auf landschaftsökologische Ausstattung, Landnutzung, Stickstoff-Deposition und andere Umweltbeobachtungen. Diese Informationen wurden in vier Schritten mit Verfahren aus Geo-, Inferenz- und Perzentilstatistik sowie GIS ausgewertet.

### **Ergebnisse**

Das Moosmonitoring-Messnetz wurde von zuletzt 1028 Standorten auf 720 verringert ohne wesentliche Veränderung der Landschaftsrepräsentanz des Netzes, der geostatistischen Repräsentanz seiner Messwerte oder der Schätzung klassischer statistischer Kenngrößen.

Einschränkungen der räumlichen Dichte von Umweltmessnetzen sind vielfach aus Kostengründen nicht zu vermeiden oder aber aus fachlichen Gründen wie z.B. der Verknüpfung von mehreren Messprogrammen auch sinnvoll. In jedem Falle sollte die Umstrukturierung von Messnetzen möglichst nachvollziehbar erfolgen und eine quantitative Überprüfung anhand von Effizienz- und Suffizienzkriterien ermöglichen. Dies ist in der Praxis jedoch die Ausnahme.

Schlussfolgerungen. Die vorgestellte Methodik unterstützt die Restrukturierung von Umweltmessnetzen nachvollziehbar und ermöglicht, diese in ihren möglichen Auswirkungen auf die Informationsqualität anhand bisheriger Messdaten quantitativ zu

beschreiben. Damit kann eine Effektivierung der Erhebung, Zusammenführung und Nutzung von Umweltdaten des Bundes und der Länder erreicht werden.

## **Schlussfolgerungen**

Die Umweltbeobachtungen des Bundes und der Länder sollte auf Effizienz, Suffizienz und Verknüpfungsmöglichkeiten systematisch untersucht werden. Hierbei kann auf erprobte Verfahren zurückgegriffen werden. Effizienzsteigerungen werden nicht nur durch Restrukturierungen von Messnetzen möglich, sondern auch durch die informationelle Vernetzung bestehender Umweltdatenbanken anhand von Messnetz-Metadaten und ökologischen Raumgliederungen über das Internet.

## **Literatur**

Pesch, R.; Schröder, W.; Dieffenbach-Fries, H.; Genßler, L.: Optimierung des Moosmonitoring-Messnetzes in Deutschland. Zur Veröffentlichung eingereicht bei: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung am 22.11.2006

Pesch, R.; Schröder, W. (2006): Statistical and geoinformational instruments for the optimisation of the German moss-monitoring network. In: Tochtermann, K.; Scharl, A. (eds.): managing environmental knowledge. Proceedings 20th International Conference on Informatics for Environmental Protection, September 6-8, 2006 Graz, Austria: pp. 191 - 198

Schröder, W.; Anhelm, P.; Bau, H.; Broecker, F.; Matter, Y.; Mitze, R.; Mohr, K.; Peiter, A.; Peronne. T.; Pesch, R.; Roostai, A.H.; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002 a): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 1, im Auftrag des Umweltbundesamtes), 221 S., 29 Tab., 94 Abb.

Schröder, W.; Anhelm, P.; Bau, H.; Broecker, F.; Matter, Y.; Mitze, R.; Mohr, K.; Peichl, L.; Peiter, A.; Peronne. T.; PESCH, R.; Roostai, A.H.; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002 b): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 2, im Auftrag des Umweltbundesamtes), 185 S., 1 Tab., 204 Abb.

Schröder, W.; Bau, H.; Matter, Y.; Mohr, K.; Peiter, A.; Peronne. T.; Pesch, R.; Pöhlker, J.; Roostai, A.H.; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002 c): Untersuchung von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren. Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moosmonitoring 1990, 1995 und 2000. - Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 3, im Auftrag des Umweltbundesamtes), 71 S., 6 Tab., 7 Abb.

Schröder, W.; Bau, H., Matter, Y.; Mohr, K.; Peichl, L.; Peiter, A.; Peronne, T.; Pesch, R.; Pöhlker, J.; Roostai, H; Roostai, Z.; Schmidt, G.; Siewers, U. (2002 d): Untersuchungen von Schadstoffeinträgen anhand von Bioindikatoren: Aus- und Bewertung der Ergebnisse aus dem Moos-Monitoring 1990/91, 1995/96 und 2000/01. – Berlin (Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, FuE-Vorhaben 200 64 218, Abschlussbericht Band 4: Synthese, im Auftrag des Umweltbundesamtes)

## 7.11 Probenahmeplanung nach VDI Richtlinien Reihe 3957

G. Wagner (Universität Trier, Institut für Biogeographie; e-mail: [wagnerg@uni-trier.de](mailto:wagnerg@uni-trier.de))

### Hintergrund

In der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL – erarbeiten Fachleute aus Wissenschaft, Industrie und Verwaltung in freiwilliger Selbstverantwortung VDI-Richtlinien und DIN-Normen zum Umweltschutz ([www.krdl.de](http://www.krdl.de)). Diese beschreiben den Stand der Technik bzw. Stand der Wissenschaft in der Bundesrepublik Deutschland und dienen als Entscheidungshilfen bei der Erarbeitung und Anwendung von Rechts- und Verwaltungsvorschriften. Die Arbeitsergebnisse der KRdL fließen ferner als gemeinsamer deutscher Standpunkt in die europäische technische Regelsetzung bei CEN (Europäisches Komitee für Normung) und in die internationale technische Regelsetzung bei ISO (Internationale Organisation für Normung) ein.

### Ziel

Der KRdL-Fachbereich III „Umweltqualität“ behandelt Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Mensch, Tier, Pflanze, Boden, Werkstoffe und Atmosphäre, wirkungsbezogene Mess- und Erhebungsverfahren, z. B. Bioindikation mit Höheren und Niederen Pflanzen und Tieren, Erhebungsverfahren zur Biodiversität, Werkstoffexposition, die Erfassung mikrobieller Luftverunreinigungen sowie Methoden der Olfaktometrie und Umweltsimulation. Allgemeines Ziel ist die Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Biomonitoring-Methoden durch Standardisierung, Systematisierung und die Einführung von Mindeststandards. Damit werden die Voraussetzungen geschaffen für eine einheitliche Aus- und Bewertung der Ergebnisse. Dies fördert eine breitere Anwendung dieser Methoden in der Praxis der Umweltbeobachtung sowie für Monitoringverfahren, wie sie u. A. im Rahmen von Umweltverträglichkeitsprüfungen, der Strategischen Umweltprüfung und der Umweltprüfung nach dem Baugesetzbuch bzw. EAG-Bau erforderlich sind.

### Methoden

Die VDI-Richtlinienreihe 3957 behandelt aktive und passive Methoden der Bioindikation mit Pflanzen. Sie baut auf Vorläufer-Richtlinien wie z.B. VDI 3792 auf, mit der die „Standardisierte Graskultur“ als „Paradeverfahren der Aktiven Bioindikation“ eingeführt wurde. In den über 30 Blättern der VDI-Richtlinien-Reihe 2310 werden „Maximale Immissions-Werte“ zum Schutz von Menschen, landwirtschaftlichen Nutztieren und der Vegetation festgelegt. Die zum Teil inzwischen überholten Richtlinien der ersten Generation werden in der Reihe 3957 aktualisiert und durch neuere Verfahren ergänzt. Die „Grundlagen und Zielsetzung“ der „Biologischen Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation)“, so der Titel der Richtlinienreihe, werden im Blatt 1 ausgeführt, das seit Mai 1999 in Kraft ist und derzeit überarbeitet wird.

Das Blatt 10 der Richtlinienreihe behandelt den „Emittentenbezogenen Einsatz pflanzlicher Bioindikatoren“. Sie betrifft also keine bestimmte Methode, sondern die Einsatz-

strategie, Anforderungen und Mindeststandards für einen breiten Anwendungsbereich und hat damit ebenfalls grundsätzliche Bedeutung. Diese Richtlinie ist seit Dezember 2004 in Kraft. Ähnliche Zielrichtung und grundsätzliche Bedeutung hat die in Vorbereitung befindliche Richtlinie 3957 Blatt 15 mit dem Arbeitstitel „Probenahme von Nahrungs- und Futterpflanzen und Vegetation nach Immissionsereignissen – Maßnahmen zum Gesundheitsschutz“.

Weitere Beispiele aus dieser VDI Richtlinien-Reihe 3957 sind:

VDI 3957 Blatt 2 (1/2003) Verfahren der standardisierten Graskultur

VDI 3957 Blatt 11 (7/2006) Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring von immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring)

VDI 3957 Blatt 13 (12/2005) Kartierung der Diversität epiphytischer Flechten als Indikator für Luftgüte

VDI 3957 Blatt 16 (VE 4/2007) Nachweis genotoxischer Verbindungen mit dem Tradescantia-Kleinkerntest

VDI 3957 Blatt 18 (VE 3/2007) Nachweis der Stickstoffbelastung mit Flechten.

Hinzu kommt die VDI Richtlinien-Reihe 3857, die Grundlagen zur „Bewertung immissionsbedingter Stoffanreicherungen im Biomonitoring mit Pflanzen“ bereitstellt. Derzeit in Vorbereitung ist das Blatt 1 „Grundlagen und Strategien“ und das darauf aufbauende Blatt 2 mit der Angabe zu Schwellenwerten für die Standardisierte Graskultur (VDI 3957 Blatt 1 und 2).

Weitere Beispiele von Richtlinien-Reihen mit Bezug zum Umweltmonitoring behandeln mit jeweils mehreren Blättern folgende Themen:

VDI 4230: Biologische Verfahren zur Erfassung der Wirkung von Luftverunreinigungen (Passives Biomonitoring mit Tieren)

VDI 4253: Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft

VDI 4255: Bioaerosole und biologische Agenzien

VDI 4330: Monitoring der Wirkungen gentechnisch veränderter Organismen (GVO).

Eine vollständige Auflistung der VDI-Richtlinien ist einzusehen unter [www.krdl.de](http://www.krdl.de).

## **Ergebnisse und Schlussfolgerungen**

Die Richtlinien-Reihe VDI 3957, ergänzt durch die Bewertungsgrundlagen der Reihe VDI 3857 und weitere Reihen, stellen eine effektive Grundlage zum standardisierten Einsatz von Bioindikationsmethoden und zur aussagefähigen Bewertung ihrer Ergebnisse für Monitoringaufgaben nach den aktuellen EU-Richtlinien und deutschen Umweltgesetzen dar.

## **Literatur**

NOBEL, W., H. BEISMANN, J. FRANZARING, R. KOSTKA-RICK, G. WAGNER UND W. ERHARDT (2005): Standardisierte biologische Messverfahren zur Ermittlung und Bewertung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) in Deutschland. *Gefahrstoffe - Reinh. d. Luft* 65, 11/12, S. 478-484.

BEISMANN H. (2006): Report of the commission on air pollution prevention of VDI and DIN, Germany, Measuring the effect of air pollution on the environment with standardized methods. *Int. J. Hyg. Environ.-Health* 209, S. 207-208.

BEISMANN H., FRANZARING J. (2006): Standardization of Bioindication Methods for Air Quality Control in Germany, *Environmental Bioindicators* 1, S. 217–222.



## 7.12 Vorgehen beim marinen Monitoring

M. Haarich (Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Fischereiökologie;  
e-mail [michael.haarich@ifo.bfa-fisch.de](mailto:michael.haarich@ifo.bfa-fisch.de))

Die Überwachung der marinen Umwelt auf das Vorkommen von Schwermetallen, organischen Schadstoffen und Radionukliden in den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff, Sediment und Biota ist Bestandteil der Programme der internationalen Konventionen zum Schutz der Meere mit dem Ziel, den Zustand zu erfassen, geeignete Maßnahmen zur Reduzierung zu ergreifen und deren Wirksamkeit zu kontrollieren, um einen guten Zustand des marinen Ökosystems wiederherzustellen bzw. zu erhalten. Die regionalen Meeresschutzkonventionen für den Nordostatlantik (OSPAR) und die Ostsee (HELCOM) haben daher Programme aufgestellt, welche in ihren Richtlinien Zielsetzung und Grundanforderungen definieren und in den technischen Anhängen Informationen zur Methodik geben. Es werden Untersuchungen durchgeführt zur Erfassung

- (i) der zeitlichen Veränderung (Trend),
- (ii) der räumlichen Unterschiede (spatial) definierter Parameter , und
- (iii) Sonderuntersuchungen zur Identifizierung neuer Substanzen, deren räumlicher Verteilung und methodischer Aspekte in der Form von z.B. Screening und One-off-surveys.

Am Beispiel mariner Untersuchungen lässt sich gut nachvollziehen, dass die Größe des zu überwachenden Gebiets, die räumliche und zeitliche Variabilität innerhalb dieses Gebiets in Abhängigkeit von hydrographischen, geologischen, biologischen und meteorologischen Faktoren und der für die Probennahme und Analytik zur Verfügung stehenden Schiffszeit sowie Personal- und Laborkapazität zu Kompromissen führen muss.

Schadstoff- und Nährstoffmonitoring konzentrieren sich daher in der Regel auf quellen-nahe oder besonders sensible Gebiete, das heißt in der Praxis auf Bereiche vor den Mündungen größerer Flüsse, Küstenbereiche mit erhöhten diffusen Einträgen oder offshore Förder- und Produktionsanlagen, auf Naturschutzgebiete (z.B. Wattenmeer) und Marikultur. Das führt auch dazu, dass Daten aus anthropogen wenig oder unbelasteten Gebieten als Referenzwerte nur selten zur Verfügung stehen. Die Wahl des geeigneten Kompartiments hängt von mehreren Faktoren ab und bestimmt neben der analytischen Seite auch die Eignung für Trend- oder räumliches Monitoring: Die physikochemischen Eigenschaften haben Einfluss auf die Verteilung und Anreicherung zwischen/in Wasser, Schwebstoff bzw. Sediment und Biota und daher auf die Konzentrationen und deren Messbarkeit mit den zur Verfügung stehenden Analyseverfahren. Wasserwerte geben einen Zustand wieder, der sich durch die Hydrographie innerhalb von Minuten ändern kann. Jahreszeitlich bedingte Variabilität tritt sowohl bei Schwermetallen als auch Nährstoffen wie den Stickstoff- und Phosphorverbindungen auf. Schwebstoff- und Sedimentproben reichern stärker hydrophobe Substanzen an und reflektieren je nach ihrer, teilweise auch jahreszeitlich veränderlichen, Zusammensetzung von mineralischen und biogenen Anteilen, und bei Sedimenten je nach Dynamik am Ort und der Tiefe der Ent-

nahme, einen variablen Zeitabschnitt von Tagen bis Jahrhunderten. Biota reichern insbesondere lipophile Substanzen und auch Schwermetalle stark an, reflektieren einen Zeitraum von Wochen bis Jahren, unterliegen in ihrer innerjährlichen Variabilität aber einem ausgeprägten biologischen Jahrgang, der bei der Probenahme unbedingt berücksichtigt werden muss. Die Repräsentativität für ein Gebiet wird von Wasserströmung und Wetter, von der Sedimentdynamik oder der Ortstreue und dem Wanderungsverhalten der untersuchten Spezies bestimmt.

Wo möglich, sollten Proben individuell genommen und charakterisiert werden. Gepoolt werden kann dann für die Analytik immer noch, aber wenigstens die individuellen Informationen über die ursprünglichen Proben bleiben erhalten. Grundsätzlich gehen mit dem Poolen, z.B. bei Bildung von Poolproben in Form von Jahresmischproben aus Monatsproben, Informationen verloren. Die Kenntnis der Variabilität der Werte innerhalb einer Probenahme ist Voraussetzung dafür, dass signifikante Unterschiede zwischen Monaten, Jahren oder Gebieten auch statistisch abgesichert werden können und fehlerhafte Schlüsse, die sich aus der alleinigen Kenntnis der Mittelwerte ergeben können, möglichst vermieden werden.

Es ist daher notwendig, durch geeignete Festlegungen in den Richtlinien die durch viele natürliche Prozesse, unterschiedliche Probenahme und analytische Verfahren bedingte Variabilität so weit wie möglich zu reduzieren.

## **Quellen**

JOINT ASSESSMENT AND MONITORING PROGRAMME (JAMP) / COORDINATED ENVIRONMENT MONITORING PROGRAMME (CEMP), [WWW.OSPAR.ORG](http://WWW.OSPAR.ORG).

COMBINE PROGRAMME, [WWW.HELCOM.FI](http://WWW.HELCOM.FI).

Gemeinsames Bund/Länder-Messprogramm (BLMP), [www.bsh.de](http://WWW.bsh.de).

### 7.13 Probenahme Dreikantmuscheln für die Umweltprobenbank

Gerhard Wagner, Martina Bartel, Roland Klein, Mechthild Neitzke, Kathrin Nentwich, Martin Paulus, Markus Quack (Universität Trier, Institut für Biogeographie; e-mail: [wagnerg@uni-trier.de](mailto:wagnerg@uni-trier.de))

#### Hintergrund

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) stellt ein System dar, um über einen längeren Zeitraum hinweg chemische Veränderungen in marinen, limnischen und terrestrischen Ökosystemen retrospektiv untersuchen zu können. Dabei ist die Probenahme der erste und wichtigste Schritt zur Sicherung der Proben- und Datenqualität. Die Probenahmerichtlinie muss die Repräsentativität und die langfristige Reproduzierbarkeit sowie die Minimierung von Kontamination und Verlust chemischer Informationen gewährleisten, um valide Vergleiche über einen längeren Zeitraum hinweg ermöglichen.

#### Ziel

Die Dreikantmuschel vertritt in der Umweltprobenbank die Stufe der limnischen Konsumenten erster Ordnung und wird eingesetzt zur langfristigen Beobachtung potentieller Schadstoffe in langsam fließenden und stehenden Gewässern.

Folgende Gründe sprechen für ihre Eignung als Bioindikator:

- *Dreissena polymorpha* ist weit verbreitet in Europa mit anhaltender Ausbreitungstendenz (Kinzelbach 1992).
- Sie besitzt eine weite ökologische Valenz, besiedelt oligo- bis mesotrophe Gewässer, erträgt Brackwasser, kommt in stehenden und langsam fließenden Gewässern vor und übersteht kurzfristiges Trockenfallen.
- Die adulten Muscheln haben eine sedentäre Lebensweise.
- Die Dreikantmuschel tritt im Allgemeinen in hohen Siedlungsdichten auf.
- Sie ernährt sich überwiegend von pflanzlichen und tierischen Planktonorganismen sowie Detrituspartikeln im Größenspektrum zwischen 1 und 40 µm, die sie aus dem Wasser herausfiltriert. Dadurch steht sie mit allen im Wasser gelösten und suspendierten Inhaltsstoffen in engem Kontakt, die kontinuierliche Durchströmung der Mantelhöhle mit Wasser sowie die große Kontaktfläche der Kiemen und des Mantels begünstigen die direkte Aufnahme von Schadstoffen aus dem Wasser.
- Sie ist leicht zu manipulieren, d.h. sowohl für aktives Monitoring (Exposition mit Jungmuscheln besiedelter Substrate) als auch für Toxizitäts- und Wirkungstests geeignet.
- Sie dient einer Reihe zum Teil auch wirtschaftlich genutzter Fischarten als Nahrung.

## Methoden

Das Sammeln von Dreikantmuscheln von Hartsubstraten im zu untersuchenden Gewässer ist selbst bei hohen Abundanzen oft aufwändig, störanfällig und im Ergebnis unsicher (Wagner 1994). Zur Probengewinnung für die Umweltprobenbank werden daher in der Regel Plattenstapel verwendet, die in einem Referenzgewässer von jungen Dreikantmuscheln besiedelt und dann in den zu untersuchenden Gewässern exponiert werden. Prinzipiell sind beide Probenahmestrategien anwendbar und je nach den Untersuchungszielen und den örtlichen Bedingungen auszuwählen.

Die Besiedlungsplatten bestehen aus additivfreiem Polyethylen und weisen eine Fläche von 30 x 30 cm auf. Sieben dieser Platten werden zu einem Plattenstapel mit Abständen von ca. 7 cm zwischen den einzelnen Platten verschraubt. Die Edelstahlverschraubungen sind durch Abstandshalter aus dem gleichen Material verdeckt. Zur Vermeidung von Fraßverlusten durch Wasservögel und Fische werden die Plattenstapel mit einem Netz mit ca. 10 mm Maschenweite umspannt.

Zur Besiedlung werden die gereinigten Plattenstapel zu Beginn der Laichzeit in einem sauberen, gut überwachten Gewässer mit stabiler Dreikantmuschelpopulation exponiert. Für die Umweltprobenbank des Bundes geschieht dies an Holzpfählen im Auslauf des Bodensees bei Konstanz in einer Tiefe von 2 - 3 m.

Die Besiedlung durch die frei im Wasser triftenden Veliger-Larven erfolgt im Frühjahr ab einer Wassertemperatur von ca. 16° C. Im Herbst werden die mit Jungmuscheln dicht besiedelten Plattenstapel entnommen, zu dem zu untersuchenden Gewässer transportiert und dort an geeigneten Stellen befestigt und für ein Jahr exponiert. Die Muscheln durchlaufen im zu untersuchenden Gewässer ihre Hauptwachstumsphase und bilden damit auch dessen Lebensbedingungen und Belastungsniveau ab. Bei der Auswahl der Expositionsstellen ist darauf zu achten, dass die Platten nicht im potentiell anaeroben Bereich hängen und keinen Kontakt zum Gewässergrund, zu möglicherweise kontaminierten Materialien oder Oberflächen haben. Die Expositionsstellen sollen einen guten Wasseraustausch aufweisen, bei Fließgewässern aber nur geringe Strömung aufweisen.

Aus biologischen Gründen sollte das Probenmaterial aus adulten Muscheln im zweiten Lebensjahr mit mindestens 12 bis 25 mm Schalenlänge bestehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Wachstum der Dreikantmuscheln je nach Gewässer unterschiedlich ist und daher Angaben zur Längenstruktur der Zielpopulation stets gebietsbezogen festzulegen sind. Die für das jeweilige Gewässer diesem Ziel entsprechende Längenklasse ist vor der Probenahme durch eine Bestandsaufnahme zu ermitteln. Aus statistischen Gründen soll die Stichprobengröße mindestens 100 Individuen betragen.

Die Probenahme für die UPB erfolgt jährlich. Da die Laichzeit durch starke physiologische Dynamik und Schwankungen der Biomasse geprägt ist, ist sie für eine reproduzierbare Probenahme nicht geeignet. Die Laichzeit der Dreikantmuscheln dauert je

nach Gewässer und klimatischen Bedingungen etwa von Mai bis Ende August. Die Probenahme wird daher von Mitte September bis Ende November durchgeführt.

### **Ergebnisse**

Die laufenden Ergebnisse der Umweltprobenbank können im Internet unter [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de) recherchiert und als Referenzwerte zur Bewertung der Ergebnisse räumlich und zeitlich begrenzter Untersuchungen verwendet werden.

### **Schlussfolgerungen**

Dreikantmuscheln sind geeignete Indikatoren für die Überwachung der Belastung von Gewässern durch anorganische und organische Stoffe. Hierfür können sowohl im Gewässer wild wachsende Populationen besammelt als auch auf geeigneten Substraten angesiedelte und im Gewässer exponierte Muscheln verwendet werden.

### **Literatur**

Jantz, B. (1996): Wachstum, Reproduktion, Populationsentwicklung und Beeinträchtigung der Zebra muschel (*Dreissena polymorpha*) in einem großen Fließgewässer, dem Rhein. Diss. Universität Konstanz.

Kinzelbach, R. (1992): The main features of the phylogeny and dispersal of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). In: Neumann, D. & Jenner, H.A. (Hrsg.): The Zebra Mussel *Dreissena polymorpha*. Limnologie Aktuell 4. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart. S. 5-17.

Neumann, D. & H. Jenner (1992): The Zebra Mussel *Dreissena polymorpha*. Symposium on Ecology and Biomonitoring. Limnologie Aktuell. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.

Wagner, G. (1994): Biological Samples. In: Stoepler, M. (ed.): Sampling and Sample Preparation, Springer, Berlin. S. 88-107.

Wagner, G.; M. Bartel, R. Klein, M. Neitzke, K. Nentwich, M. Paulus & M. Quack (2003): Umweltprobenbank des Bundes: Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*) in [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de).

## 7.14 Einsatz von Passivsammlern (SPMDs) zum zeitintegrierten Gewässermonitoring

A. Paschke (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ;  
e-mail: [albrecht.paschke@ufz.de](mailto:albrecht.paschke@ufz.de))

### Hintergrund

Lipid-gefüllte Polyethylen-Membranschläuche, sog. SPMDs (Abkürzung für **SemiPermeable Membrane Devices**) wurden im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes als Instrument zur zeitintegrierten Erfassung der gelösten (und damit bioverfügbaren) Anteile an hydrophoben organischen Stoffen genutzt (Paschke et al., 2004).

### Material und Methoden

**Freiland-Exposition:** Ein Jahr nach dem Elbe-Hochwasser im August 2002 wurden je 2 SPMDs der Standardkonfiguration (Abmessungen: 2,54 cm × 91,4 cm; Membrandicke: 75-90 µm, Füllung: 1 g Triolein; bezogen von Exposmeter, Taveljö, Schweden), die vor dem Einsatz zusätzlich mit deuterierten Referenzsubstanzen (sog. performance reference compounds, PRC) aufgestockt wurden, über 22-28 Tage in Stillwasserbereichen der Häfen des Wasser- und Schifffahrtsamtes Torgau (TOR), Wittenberg (WIT) und Barby (BAR) in runden Metallkäfigen (16 cm Durchmesser, 30 cm Länge) ca. 0,5 m unter der Wasseroberfläche und 0,5 - 0,3 m über Grund ausgebracht. An den Standorten Mühlberg/Elbe (MÜH) und im Spittelwasser bei Bitterfeld (SPI) wurden die SPMDs in quaderförmigen Käfigen (5 × 5 cm Querschnitt, 60 cm Länge) im Freiwasser parallel zur Strömungsrichtung (auch in 0,5 m Wassertiefe) ausgebracht.

**Aufarbeitung und Analyse:** Die SPMDs wurden nach der Exposition eisgekühlt in das Labor transportiert, äußerlich gereinigt und bis zur Weiterverarbeitung bei -20°C gelagert. Die Aufarbeitung der SPMDs (Extraktion mit Hexan) erfolgte wie bei Vrana et al. (2001a, 2001b) beschrieben. In den aufkonzentrierten Hexan-Extrakten wurden über 40 Zielsubstanzen (18 Polyaromaten (PAK), Lindan und seine Isomere, DDT und seine Metabolite, Tetra- bis Hexachlorbenzol, sowie ausgewählte polychlorierte Biphenyle (PCB)) mittels GC/MS quantifiziert. Die Analyseergebnisse wurden statistisch bewertet, standortbezogen gemittelt und um die gleichfalls bestimmten Blindwerte und Wiederfindungsraten korrigiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die pro SPMD absolut quantifizierte Analytmengen reichen vom unteren ng- bis in den µg-Bereich. Die Summe der akkumulierten PAK ist in Wittenberg sehr viel höher als an den anderen Elbestandorten, was dem Trend bei den Sedimenten entspricht. Lindan und seine Isomere sind fast ausschließlich am Vergleichsstandort Spittelwasser in größeren Mengen angereichert, DDT und seine Metabolite sowie Penta- und Hexachlorbenzol findet man auch an den Elbestandorten, allerdings nur in Mengen von < 10 % der Spittelwasser-Resultate. PCB werden in den SPMDs aller Standorte (einschl. SPI) nur in sehr geringen Mengen gefunden.

Tabelle 1 zeigt die mittlere Wasserkonzentration in Spittelwasser und Elbe für ausgewählte organische Schadstoffe im August 2003 an den verschiedenen Untersuchungspunkten. Die Berechnung aus den in den SPMDs akkumulierten Substanzmengen erfolgte unter Benutzung von Aufnahme­raten aus der Literatur (Huckins et al., 2000), die, wie von Vrana und Schüürmann (2002) beschrieben, mit Hilfe der zusätzlich ermittelten PRC-Abreicherung während der SPMD-Exposition an die aktuellen Feldbedingungen adjustiert wurden.

Das passive Monitoring der Wasserphase über vorher beprobten Sedimenten der Elbe erbrachte keine erhöhten Befunde, wenn man sich an den von der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) im Jahre 2001 erhobenen und veröffentlichten Monatsmittelwerten für HCB, die HCH-Isomere und ausgewählte PAK orientiert. Die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und der IKSE für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaft“ vorgeschlagene Zielvorgaben werden für die aufgeführten Stoffe nur in Ausnahmefällen überschritten. Es lässt sich daraus jedoch kein Rückschluss auf die Gefährdungssituation von direkten Sedimentbewohnern ziehen. Eine umfassendere Auswertung der SPMD-Resultate ist erst nach Ermittlung der Aufnahme­raten für weitere Stoffe möglich.

Tabelle 1: Mittlere Wasserkonzentration in Spittelwasser und Elbe für ausgewählte organische Schadstoffe im August 2003 an den verschiedenen Standorten (berechnet aus den in SPMDs akkumulierten Substanzmengen)

<b>Standorte → Substanzen</b>	<b>SPI</b>	<b>MÜH</b>	<b>TOR</b>	<b>WIT</b>	<b>BAR</b>
	<b>Mittlere Wasserkonzentration im August 2003 in [ng/L ]</b>				
Acenaphthen	0,45	0,03	0,18	5,39	0,07
Fluoren	1,48	0,07	0,64	6,60	0,16
Phenanthren	1,87		2,48	3,12	0,70
Anthracen	1,01	0,04	0,79	2,26	
Fluoranthen	41,0	4,60	16,9	96,0	0,65
Pyren	30,3	3,18	15,5	97,7	0,39
Benz(a)anthracen	3,36	0,33	3,26	19,2	0,12
Chrysen	2,49	0,24	2,13	10,7	0,09
Benzo(b)fluoranthen	2,01	0,31	2,18	5,45	0,12
Benzo(k)fluoranthen	0,70		0,75	2,61	
Benzo(a)pyren	1,08		0,87	3,97	
Indeno(1,2,3)pyren	0,93			1,57	
Dibenzo(a)anthracen				0,63	
Benzo(g,h,i)perylen	1,33		1,02	1,91	
α-HCH	5,73	0,07	0,03		0,08
γ-HCH	3,51	0,57			
p,p'-DDT	9,79	0,70	0,77	0,56	0,25
p,p'-DDE	4,84	0,19	0,94	0,88	0,08
p,p'-DDD	59,3	0,87	4,50	6,75	0,16
o,p'-DDD	63,5	0,62	1,82	1,39	0,08
o,p'-DDT	6,77	0,37		0,66	
HCB	35,2	1,94	3,52	1,64	0,32

## Literatur

Huckins, J.N.; Petty, J.D.; Prest, H.F.; Clark, R.C.; Alvarez, D.A.; Oranzio, C.E.; Lebo, J.A.; Cranor W.L.; Johnson, B.T. (2000): *A Guide for the Use of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) as Sampler of Waterborne Hydrophobic Organic Contaminants*. Report for the American Petroleum Institut (API); API Publication 4690; API, Washington, DC.

Paschke, A.; Möckel, C.; Schröter, U., Schüürmann, G. (2004): Kurzbericht über die SPMD-Meßkampagne 2003 im Rahmen des BMBF-Ad-hoc Verbundprojektes „Schadstoffbelastung im Mulde- und Elbe-Einzugsgebiet nach dem August-Hochwasser 2002“, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Leipzig.

Vrana, B.; Paschke, A.; Popp, P.; Schüürmann, G. (2001a): Use of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs): Determination of Bioavailable, Organic, Waterborne Contaminants in the Industrial Region of Bitterfeld, Saxony-Anhalt, Germany. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 8, 27-34.

Vrana, B.; Paschke, A.; Popp, P. (2001b): Polyaromatic hydrocarbon concentrations and patterns in sediments and surface water of the Mansfeld region, Saxony-Anhalt, Germany. *J. Environ. Monitor.*, 3, 602-609.

Vrana, B.; Schüürmann, G. (2002): Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* 36, 290-296.



## 7.15 Probentransport für die Umweltprobenbank des Bundes

M. Weingärtner, H. Rüdel (Fraunhofer IME, Schmallenberg;  
e-mail: [heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de))

### Zielsetzung

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein wichtiger Teil der ökologischen Umweltbeobachtung in Deutschland. Für die dauerhafte Einlagerung von pflanzlichen und tierischen Proben für spätere retrospektive Untersuchungen wurde eine Infrastruktur aufgebaut, die sicherstellt, dass das Probenmaterial sich möglichst nicht verändert. Um dies zu erreichen, werden die Proben direkt nach der Probenahme mit Flüssig-Stickstoff tiefgekühlt (Abb. 1). Alle weiteren Schritte inklusive der Transporte werden ebenfalls unter Flüssig-Stickstoffkühlung vorgenommen.

### Methodik

Folgende Transporte von UPB-Probenmaterial werden routinemäßig durchgeführt:

- Transporte der UPB-Rohproben (z.B. Blasentang, Brassenfilets, Regenwürmer, Boden, Fichtentriebe, Pappelblätter) von den verschiedenen Probenahmeflächen zum Zwischenlager (Institut für Biogeographie, Universität Trier) und vom Zwischenlager zum Archiv für Umweltproben (Fraunhofer IME, Schmallenberg). Die Proben werden nach der Probenahme in Edelstahlbehälter von 1,5 L, 3,5 L oder 5,5 L Volumen verpackt (Standardgefäße aus dem Gastronomiebereich). Die Gefäße sind eindeutig gekennzeichnet (Behälternummer und Probenbezeichnung) und werden mit Metalldeckeln verschlossen, die durch Spangen gesichert sind.
- Transporte der in den Edelstahlbehältern aufbewahrten UPB-Rohproben aus dem Archiv zum Aufarbeitungsraum (Kryomahlung) im selben Gebäude sowie Transporte des aufbereiteten Probenmaterials aus dem Aufarbeitungslabor in das Lager.
- Transporte von abgefüllten UPB-Standardteilproben (20 mL-Glasflaschen für biologische Proben, 100 mL-Weithalsglasflaschen für Boden- und Schwebstoffproben) zum Analysenlabor. Die Teilproben werden in geeigneten Kanistern transportiert. Für die 20 mL-Probenflaschen enthalten die Kanister spezielle Gestelle, in denen die Proben eingeordnet werden können (Abb. 2). Für jede Probe wird der Stellplatz in den nummerierten Kanistern dokumentiert, so dass sie schnell auffindbar sind.

Für die Transporte der UPB-Proben werden Kryobehälter verwendet (z.B. vakuumisolierte 400 L-Edelstahlbehälter mit einem Deckel aus Isolationsmaterial). Rechtzeitig vor dem Transport wird der Behälter mit Flüssig-Stickstoff abgekühlt. Das Probenmaterial steht jeweils in geeigneten Behältern auf einer Plattform über dem Flüssig-Stickstoff. Der Transport von kleineren Mengen an Standardteilproben in Gebäuden erfolgt in isolierten Kunststoffgefäßen, die ca. 1-2 cm mit Flüssig-Stickstoff gefüllt werden.

Für jeden Transport in das Lager oder aus dem Lager heraus werden Übernahmeprotokolle angefertigt, die mindestens die folgenden Informationen beinhalten: Bearbeiter/Name/Kontaktdaten der abgebenden Institution, Bearbeiter/Name/Kontaktdaten der übernehmenden Institution, Bezeichnung der Proben einschließlich UPB-Code, Ort und Datum der Übergabe.



**Abb. 1:** Einfrieren der in Edelstahlbehälter verpackten Proben nach der Probenahme (Universität Trier, Institut für Biogeographie)



**Abb. 2:** Entnahme von UPB-Standardteilproben aus dem Archiv für den Transport (Fraunhofer IME, Schmallenberg)

Für den Straßentransport in Kraftfahrzeugen sind die Regelungen der Gefahrgutverordnung Straße zu beachten (Kennzeichnung der Kryobehälter: UN 1977 Stickstoff, tiefgekühlt, flüssig; Gefahrzettel Nr. 2.2: Gasflasche auf grünem Grund). Es sind ein Feuerlöscher (2 kg, Pulverlöscher; Brandklassen A, B, C; der Norm EN 3 entsprechend) sowie eine Taschenlampe ohne metallische Oberflächen mitzuführen. Auf die Ausstellung eines Beförderungspapiers kann verzichtet werden, wenn der Transport innerhalb von Deutschland für eigene Zwecke erfolgt (< 1000 kg Flüssig-Stickstoff).

### Diskussion

Lagerung und Transport des Probenmaterials der Umweltprobenbank erfolgt bei Temperaturen unterhalb von  $-150\text{ °C}$  in der Gasphase über Flüssig-Stickstoff. Diese Temperatur liegt unterhalb der Glasumwandlungstemperatur von Wasser, so dass davon auszugehen ist, dass die Struktur des biologischen Materials sich nicht mehr durch Kristallisationsprozesse verändert. Die tiefe Temperatur stellt zudem sicher, dass sämtliche chemischen Reaktionen fast vollständig zum Erliegen kommen. Oxidationsprozesse werden dadurch verhindert, dass der Luftsauerstoff durch den zur Kühlung verdampfenden Stickstoff verdrängt wird.

Die Protokollierung der Transporte stellt sicher, dass der Weg aller Proben von der Probenahme über die Aufarbeitung, Lagerung bis zur Analyse nachvollzogen werden kann.

### Schlussfolgerungen

Der Probentransport mit Flüssig-Stickstoffkühlung ist zwar aufwändig, stellt jedoch sicher, dass die Proben sich weder durch physikalische Prozesse noch durch thermische Belastungen oder chemische Reaktionen verändern. Neben dem Aufwand für die Kühlung ist ein entsprechender Aufwand zur Dokumentation der Transporte und weiteren Handhabung der Proben erforderlich. Insgesamt wird so sichergestellt, dass das Material langfristig für retrospektive Untersuchungen zur Verfügung steht.

### Literatur/Quelle/Internet

Umweltbundesamt (1996): Umweltprobenbank des Bundes – Verfahrensrichtlinien. Herausgeber: Umweltbundesamt. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

## 7.16 „non-target-Screening“ von Schwebstoffen und Sedimenten der Umweltprobenbank auf „emerging pollutants“

M. Ricking (Freie Universität Berlin, Bodenkunde, Hydrogeologie und Geochemie; e-mail: [ricking@zedat.fu-berlin.de](mailto:ricking@zedat.fu-berlin.de))

### Zielsetzung

Im Rahmen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) werden monatlich Schwebstoffproben an ausgewählten Probenahmeflächen (PNF) entnommen und zu einem Jahreshomogenat vereinigt, das hinsichtlich POPs (PCB, PAH, OCP) untersucht wird. Um weitere „emerging pollutants“ frühzeitig in ihrem jahreszeitlichen Auftreten zu erfassen und eine gezielte retrospektive Analyse in gelagerten Proben der UPB zu ermöglichen, wird mittels non-target Screening gearbeitet.

Im Rahmen des Umweltprobenbank-Programms werden mehrere Fragen untersucht:

- Werden die identifizierten Stoffe auch in wasserlebenden Organismen gefunden?
- Wie hoch sind die Belastungen und gibt es einen zeitlichen Trend?
- Wurden nennenswerte Mengen bereits in der Vergangenheit gefunden?

### Methode

Aufgrund der Screening-Untersuchungen der Schwebstoffe aller PNF im Jahre 2005 und der korrespondierenden Sedimentkerne von 2002-2004 werden an selektierten PNF monatsweise entnommene Schwebstoffproben hinsichtlich der mittel- bis schwerflüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Dazu werden schonend gefriergetrocknete Aliquote doppelt mit n-Hexan/Aceton-Gemischen im Ultraschallbad und auf dem Horizontalschüttler bei niedrigen Temperaturen extrahiert. Daran schließt sich eine Aufgliederung der Rohextrakte in 6 Fraktionen an Silica-Gel an, die polaren Stoffe werden mit TMSH oder BSTFA derivatisiert und im SCAN-Modus mittels GC-MS (70 eV EI) vermessen. Die Massenspektren der erhaltenen Chromatogramme werden mit Spektrenbibliotheken, Standards und publizierten Massenspektren verglichen und die Konzentration semiquantitativ in Relation zum internen deuterierten Standardgemisch bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

An allen PNF wurden biogene Verbindungen, UCM, elementarer Schwefel und weitere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe detektiert. Zusätzlich wurden an stark kontaminierten Gewässern, wie der Mulde und Saale, weitere technische Additive (Phthalate, Nonanox A, Trialkyl- und Triarylphosphate, DIPN, Dinaphtenylsulfone und lineare Alkylbenzene nachgewiesen. Zusätzlich wurden Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), Chlorbenzene, OCS sowie 4,4'-DDCN als DDT-Metabolit analysiert. Triclosan, Methyltriclosan, Chlorophen, Bisphenol A sowie die Pestizide Promethryn, Methylparathion und Dimethoat wurden in einigen Proben detektiert.

Auf der Basis der vorliegenden Befunde wurden die Sedimentproben der UPB hinsichtlich Triclosan, Methyltriclosan und Chlorophen quantifiziert und die Schwebstoffproben monatsweise bearbeitet.

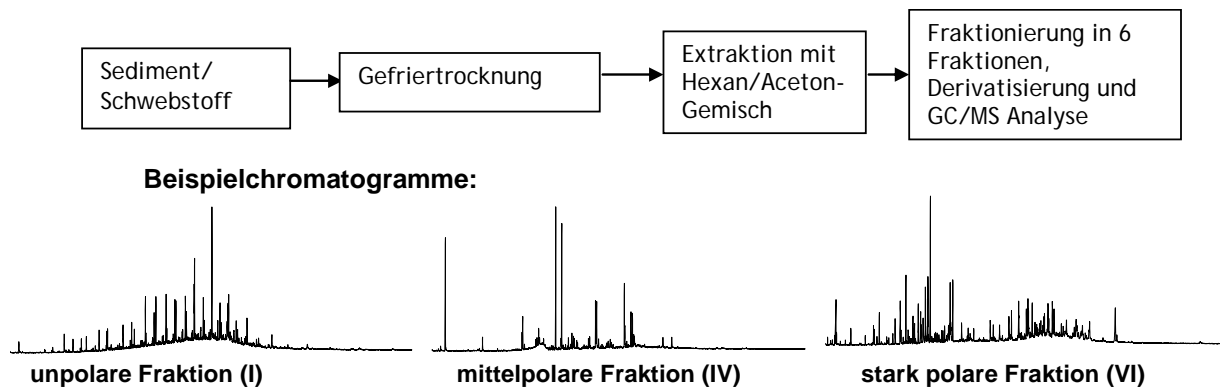


Abb.: Ablaufschema und Beispielchromatogramme.

### Schlussfolgerungen

An selektierten PNF der UPB (Saale, Mulde) werden auch 2006 und in Zukunft non-target Screening Untersuchungen an Schwebstoffen vorgenommen, um relevante Stoffe frühzeitig zu identifizieren und mittels retrospektivem Monitoring gezielt in weiteren Probenarten der UPB zeitlich zu verfolgen. Durch eine verbesserte und erweiterte Analytik werden weitere Erkenntnisse hinsichtlich zusätzlicher Stoffe gewonnen.

### Quelle/weitere Informationen

Allgemein Umweltprobenbank: [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de) (Umweltbundesamt).

Abschlußbericht: Entwicklung einer Verfahrensrichtlinie „Sedimente und Schwebstoffe“; FKZ 301 02 013 [Download Berichtsdatei](#).

Abschlußbericht: Validierung der SOPs „Sediment und Schwebstoffe“ unter Routinebedingungen; FKZ 301 02 018.

## 7.17 Das WebGIS MossMet

L. Kleppin, C. Aden, R. Pesch, G. Schmidt, W. Schröder (Lehrstuhl für Landschaftsökologie, Hochschule Vechta; e-mail: [wschroeder@iuw.uni-vechta.de](mailto:w.schroeder@iuw.uni-vechta.de))

### Hintergrund

Die Anforderungen an eine systematische Dokumentation und Auswertung von Umweltdaten lassen sich besonders gut durch Internet-basierte Geoinformationssysteme umsetzen. Ein Beispiel einer derartigen Anwendung bildet das WebGIS ‚MossMet‘, das für das Expositionsmonitoring mit Moosen (Abschnitt 7.1) von Kleppin et al. (2007) entwickelt wurde.

### Zielsetzung und Methode

Das Ziel von MossMet ist es, die im Moos-Monitoring erhobenen Messdaten und standortbeschreibenden Metadaten zentral zu verwalten und für statistische Analysen und Berichtspflichten online zugänglich zu machen (Pesch et al. 2007). Die Web-Anwendung besteht aus einer Web-Datenbank sowie einer damit verknüpften WebGIS-Applikation. Die Webdatenbank ermöglicht die Online-Erfassung der seitens der Probenentnehmer dokumentierten Standortbeschreibungen sowie die kriteriengeleitete Abfrage aller vorhandenen Mess- und Metadaten. Die räumliche Recherche, Analyse und Kartierung der Moos-Monitoring-Daten sowie die Integration zusätzlicher Geoinformationen über Landnutzung, landschaftsökologischer Ausstattung und Daten zu anderen Monitoring-Programmen erfolgt durch die WebGIS-Applikation (Abb. 1).

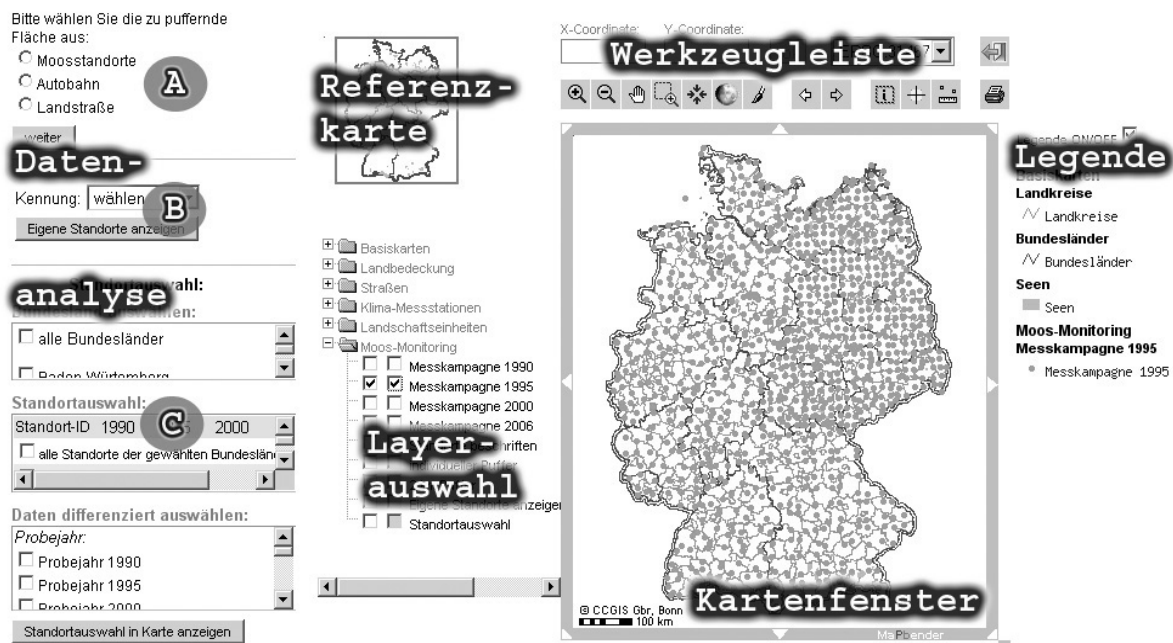


Abb. 1: Die Benutzeroberfläche des WebGIS MossMet (Kleppin et al. 2007).

## Anwendungen

MossMet unterstützt zum einen die zentrale Datenerfassung und -verwaltung sowie den freien dezentralen Zugriff auf Umweltinformationen. Dadurch wird eine nachträgliche, kosten- und zeitintensive Zusammenführung und Veröffentlichung der Daten vermieden. Die Web-Anwendung erleichtert sowohl die Moosprobenentnahme als auch die statistische Auswertung der Monitoring-Daten. Letzteres spielt v. a. bei der statistischen Evaluierung des Moos-Monitorings eine wichtige Rolle. So können multivariate Entscheidungsbaumverfahren wie z. B. Classification and Regression Trees (CART) dazu eingesetzt werden, um anhand der zusammengeführten Mess- und Metadaten sowie der Flächendaten über Landnutzung oder landschaftsökologischer Ausstattung auf die Randbedingungen der Metall-Bioakkumulation zu analysieren (Abb. 2).

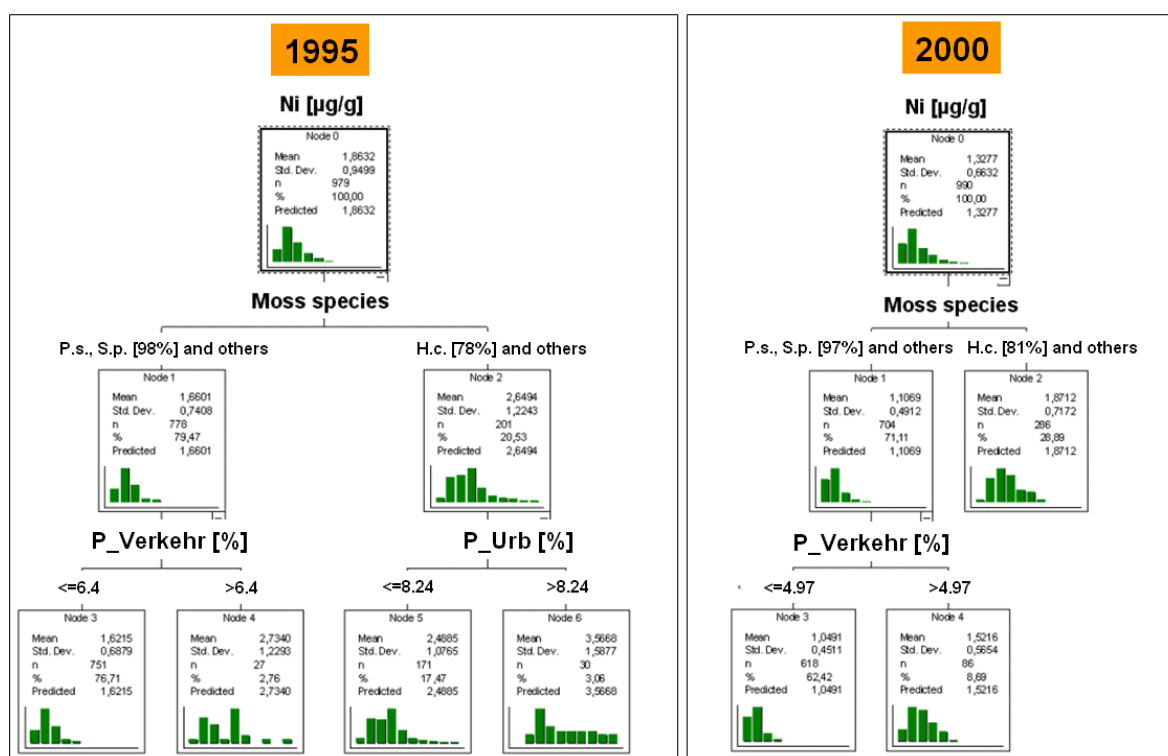


Abb. 2: CART-Analyse von Randbedingungen der Bioakkumulation von Nickel (Schröder et al. 2007).

## Literatur

Kleppin, L.; Aden, C.; Pesch, R.; Schmidt, G.; Schröder, W. (2007): Erarbeitung und Erprobung einer Metadaten- und WebGIS-Applikation für das bundesweite UNECE Moos-Monitoring. Proceedings of the AGIT2007 (accepted 02/2007).

Pesch, R.; Schmidt, G.; Schröder, W.; Aden, C.; Kleppin, L.; Holy, M. (2007): Development, implementation and application of the WebGIS 'MossMet'. In: Scharl A, Tochtermann K (eds), The Geospatial Web. How geo-browsers, social software and the Web 2.0 are shaping the network society. Springer. London, 191-200

Schröder, W., Pesch, R., Englert, C., Harmens, H., Suchara, I., Zechmeister, H.G., Thöni, L., Maňková, B., Jeran, Z., Grodzinska, K. Alber, R. (2007) Metal accumulation in mosses across national boundaries: uncovering and ranking causes of spatial variance. Environ. Poll. (accepted 03/2007).

## 7.18 Trendanalyse von Umweltprobenbank-Daten: Blei in Fichtentrieben

H. Rüdel (Fraunhofer IME, Schmallenberg; e-mail: [heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de))

### Zielsetzung

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein wichtiger Teil der ökologischen Umweltbeobachtung in Deutschland. Im Rahmen der Routinecharakterisierung von Proben werden die einzulagernden Jahreshomogenate auch auf Schwermetalle wie Blei und Quecksilber untersucht. Für die so nun vorliegenden langen Zeitreihen sind auch statistische Auswertungen möglich

### Methodik

Die Zeitreihen mit den Ergebnissen der Jahreshomogenate werden daraufhin untersucht, ob ein Trend (Zunahme oder Abnahme der Gehalte der untersuchten Stoffe) zu erkennen ist oder ob nur zufällige Schwankungen von Jahr zu Jahr zu beobachten sind. Zur Überprüfung dieser Frage wird ein statistischer Trendtest verwendet. Als Nullhypothese wird angenommen, dass kein Trend vorliegt und alle Schwankungen nur zufällig bedingt sind. Für diese Prüfung ist der Mann-Kendall-Test ein geeignetes trennscharfes Testverfahren. Der Test basiert auf einer Prüfgröße, die sich errechnet aus der Differenz der Anzahl der Zahlenwerte in der Stichprobe, bei denen der frühere Wert kleiner ist als der spätere Wert, und der Anzahl der Zahlenwerte in der Stichprobe, bei denen der frühere Wert größer ist als der spätere Wert. Wenn mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% die Nullhypothese widerlegt werden kann, wird der Trend als signifikant angesehen (Uhlig et al. 2002; Helm 2006).

Außerdem wird jeweils geprüft, ob die Zeitreihe sich durch eine ansteigende oder abnehmende Gerade darstellen lässt (lineare Regression). Die Modellgüte sowie die Signifikanz der Ergebnisse der Geradenanpassung werden jeweils angegeben.

### Ergebnisse und Diskussion

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Trendanalysen der Zeitreihen für die Bleigehalte in Fichtentrieben zusammengestellt (Probenahmegebiete mit Daten für mehr als 4 Jahre). Die nachfolgende Abbildung zeigt eine repräsentative Zeitreihe.

Tabelle: Kenndaten der Trendanalysen der Fichtentrieb- und Kiefertriebzeitreihen.

Datenquelle: [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de).

Soweit nicht anderes angegeben erfolgte die Probenahme jährlich. Von den Jahreshomogenaten wurden jeweils mindestens 6 Teilproben analysiert.

Fichten-Probenahme­flächen (Kiefer-Probenahme­fläche #)	Ergebnis Mann- Kendall-Test	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	Signifi- kanz
Belauer See 1991-2005 (zweijährige Beprobung; keine Probenahme in 1995)	signifikant ( $p < 0,05$ )	$R^2 = 0.828$	$p < 0,05$
Bayerischer Wald 1990-2006 (keine Probenahme in 1991)	signifikant ( $p < 0,05$ )	$R^2 = 0.762$	$p < 0,01$

Fichten-Probenahme­flächen (Kiefer-Probenahme­fläche #) sowie von 1993-1997)	Ergebnis Mann-Kendell-Test	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	Signifi­kanz
Hochharz 1991-2006 (keine Probenahme von 1992-1995)	signifikant (p < 0,05)	R <sup>2</sup> = 0.928	p < 0,01
Saarkohlewald 1995-2006 (keine Probenahme von 1998-1999)	signifikant (p < 0,05)	R <sup>2</sup> = 0.760	p < 0,05
Warndt 1985-2006 (bis 1993 nur zweijährige Beprobung)	signifikant (p < 0,05)	R <sup>2</sup> = 0.729	p < 0,01
Dübener Heide 1991-2006 #	signifikant (p < 0,05)	R <sup>2</sup> = 0.903	p < 0,01

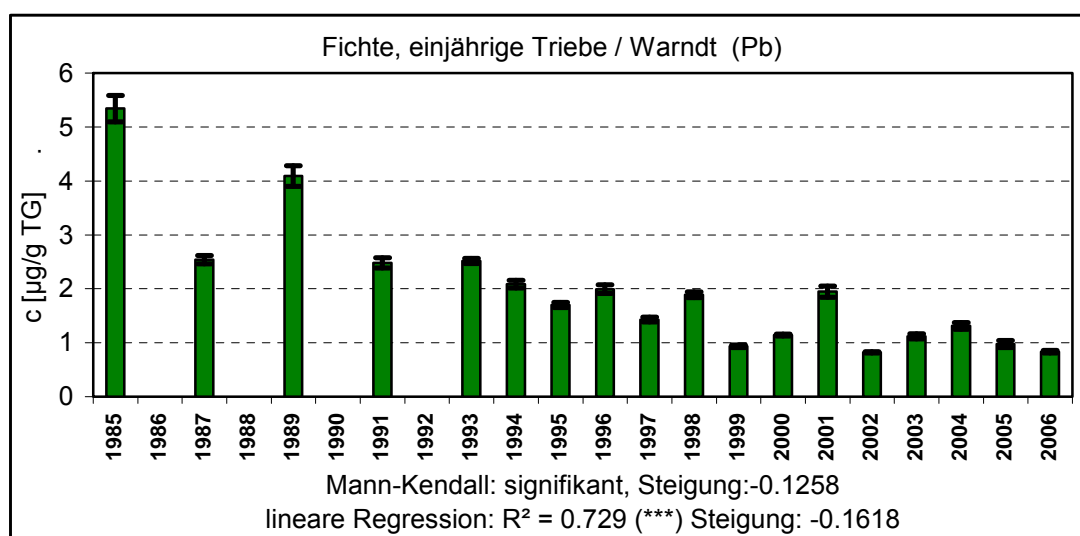


Abb.: Zeitreihe der Bleigehalte in Fichtentrieben aus dem Saarländischen Verdichtungsraum (Warndt). Ergebnisse aus den Jahren 1985-2006. Datenquelle: [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de).

### Schlussfolgerungen

Die Daten belegen deutlich die Abnahme der Bleibelastung der Nadelbaumtriebe seit Beginn der Untersuchungen in 1985. Der Rückgang ist im Wesentlichen auf die Reduzierung der erlaubten Bleizusätze zu Kraftstoffen zurückzuführen (Verschärfungen des Benzinbleigesetzt erfolgten u.a. Ende der 1980er und Mitte der 1990er Jahre).

### Literatur/Internet

D. Helm (2006): Trendanalysen mit Mann-Kendall-Test und Theil-Schätzer. Teil 1: Berücksichtigung von Messunsicherheiten. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. Online first: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2007.01.163>.

Informationen zur Umweltprobenbank sind abrufbar unter [www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de). Dort sind auch Analysendaten zu den eingelagerten Proben abrufbar (Menüpunkt Datenrecherche).

S. Uhlig, K. Simon, N. Schick, S. Köhler, D. Rothmaler (2002): Entwicklung statistischer Verfahren für Ringversuche, Methodvalidierung und Auswertung von marinen Daten - Teilvorhaben II. quo data - Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH, im Auftrag des Umweltbundesamtes; veröffentlicht als UBA-Texte 35/02. Abrufbar unter <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2152.pdf>.



## 7.19 Datenmanagement und Berichterstattung Umweltprobenbank

L. Dobler, M. Oganowski, G. A. Wiesmüller (Teilbank Humanproben und Datenbank, Umweltprobenbank des Bundes, Universitätsklinikum Münster; e-mail: [GA.Wiesmueller@uni-muenster.de](mailto:GA.Wiesmueller@uni-muenster.de))

### Hintergrund

Die Umweltprobenbank des Bundes dient der laufenden und systematischen Beobachtung, um bedeutsame Veränderungen der Stoffbelastung der Umwelt und des Menschen rechtzeitig erkennen und wenn nötig regulative Maßnahmen einleiten und aufeinander abzustimmen zu können. Das Umweltcontrolling geht weit über die reine Kontrolle hinaus, da es die Informationsbeschaffung und -aufbereitung, die Analyse von Daten sowie die Planung und die Koordination im Rahmen der Steuerung einschließt. Es benötigt ein technisch ausgereiftes Informationssystem, das es ermöglicht, umfangreiche Datenmengen und komplexe Datenstrukturen zu bewerten und Entscheidungsträgern als Entscheidungshilfe zur Verfügung zu stellen.

Für die Zusammenführung aller Daten und Informationen der Umweltprobenbank sowie das zugehörige Berichtswesen ist ein komplexes Informationssystem auf der Grundlage moderner Kommunikations- und Datenverarbeitungswerkzeuge erforderlich. Nur so ist eine zeitnahe, medienübergreifende und integrierte Bewertung des Umweltzustandes und des umweltbezogenen Gesundheitsschutzes möglich.

### Ziel

Aufgabe des Informationssystems der Umweltprobenbank des Bundes (ISUPB) ist es, alle im Routinebetrieb der Umweltprobenbank anfallenden Daten in einem Gesamtsystem lückenlos zu dokumentieren und validierte Daten sowohl für Fachnutzer als auch für die breite Öffentlichkeit bereitzustellen und aktiv zu verbreiten. Das ISUPB ist so eingerichtet, dass qualitätsgeprüfte Daten und Informationen von der Probenahme über den Probentransport und die Analytik bis hin zur Lagerung und Probenabgabe entsprechend der Zuständigkeit der beteiligten Institutionen:

- erfasst, aufbereitet und für Auswertungen zur Verfügung gestellt
- erläuternde Texte (z. B. Standardarbeitsanweisungen, Angaben zur Probenahmeplanung, Gebietsbeschreibungen) in das ISUPB übernommen
- Sachdaten mit geographischer Zuordnung vernetzt
- Schnittstellen zu einem geographischen Informationssystem eingerichtet
- die Erhebungen somit im ökosystemaren Zusammenhang dargestellt, bewertet und übermittelt sowie
- die erforderlichen Berichte zeitnah gefertigt und übermittelt

werden können.

### Datenmanagement

#### Datenhaltung und Datenfluss

Bedingt durch die Zuständigkeiten bei der Datenerhebung, der Datenaufbereitung und Analytik liegen die Originaldaten an verschiedenen Standorten der Auftragnehmer der UPB vor. Dies betrifft folgende Partner:

- Universität Münster: Humanproben – Analytik und Anamnesedaten, Lagerbetrieb
- Fraunhofer IME Schmallenberg: Analytik von Umweltproben, Probenahme von Bodenproben, Probenaufbereitung, Lagerbetrieb
- Institut für Biogeographie, Universität Trier: Probenahmen von Umweltproben, Aufnahme der biometrischen Daten für die verschiedenen Matrices
- Freie Universität Berlin: Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten

- ERGO GmbH Hamburg: Analytik von Umwelt- und Humanproben

Die Datenerhebung erfolgt Vorort nach vorgegebenen Standards und zwar:

- im Analytikbereich (Münster, Schmalleben, Hamburg)
  - o in ein vorgegebenes Schnittstellen-Format (MS Office Access-Tabelle)
- im biometrischen Bereich (Trier, Schmalleben)
  - o mit Hilfe des Moduls „Betrieb“ oder des „Vorort-Erfassungsmoduls“  
*Das ISUPB ist ein Datenbanksystem (Oracle), das aus physisch getrennten Komponenten besteht und deshalb Netzwerkverbindungen erfordert. Weil die Datenerhebung auch ohne diese ständigen Netzwerkverbindungen möglich sein sollte, wurde ein „Vorort-Erfassungsmodul“ konzipiert (Clon-Verfahren), das alle wesentlichen Funktionen des ISUPB besitzt. Somit ist im vollen Umfang die Konformität mit der zentralen Datenbank gewährleistet.*  
*Das „Vorort-Erfassungsmodul“ bietet die Möglichkeit für alle definierten Probenarten, lokal Daten zu erfassen, zu bearbeiten und diese später aus dem „Vorort-Erfassungsmodul“ in die Datenbank zu importieren.*
- im Humanbereich (Münster)
  - o direkte Datenbank-Zugriffe mit Hilfe des Moduls „Betrieb“

Die Datenübernahme in das zentrale Datenbanksystem

- Die speziell dafür entwickelte Export-/Import-Funktionalitäten dienen dem Abgleich der Daten zwischen den örtlich getrennten Partnern und Anwendungen. Wer wann Daten exportieren oder importieren soll und darf, ist über sowohl organisatorische Festlegungen als auch über das Rollenkonzept des ISUPB geregelt. Das Rollenkonzept steuert alle Datenzugriffe des ISUPB.
- Die Zusammenführung, Sichtung und Verteilung der Datenbestände aller beteiligten Partner wird in Münster durchgeführt.

Struktur des ISUPB

- Client-Server-Applikation (Unix- / Windows 2000/2003-Server)
- Datenbank: Als Datenbank wird das Relationale Datenbank-Management-System (RDBMS) ORACLE in der Version 9i eingesetzt.
- Der Zugriff auf die Datenbank erfolgt über eine ODBC-Schnittstelle.
- Client (Windows2000/WindowsXP): Die Client-Anwendung ist mit den Mitteln von MS Access 2000/2003 erstellt und besteht aus drei Modulen:
  - o Grundlagen: Verwaltung der Stammdaten, des Schlüsselsystems, der Standardarbeitsanweisungen sowie Administration des Systems
  - o Betrieb: Datenerfassung und Pflege der Datenbestände
  - o Auswertung: Datenrecherche

Internet-Portal der Umweltprobenbank (<http://www.umweltprobenbank.de>)

- Hier können Recherchen auf einem ausgewählten Datenbestand ausgeführt werden. Der Nutzer hat die Möglichkeit, über verschiedene Suchstrategien zu den gewünschten Daten zu kommen und sie zu visualisieren.
- Die Web-Anwendung verfügt im Moment (Stand Februar 2007) über folgende technische Parameter:
  - o Datenbank-Managementsystem: Oracle 9i (vgl. oben) mit JDBC-Treiber
  - o Web-Server: MS IIS/4.0 mit Servlet-Engine Sun JDSK
  - o spezielle Klassenbibliotheken: Webmacro 0.95 (HTML-Generator), NetCharts (Diagramm-Generator) und debisLib (allgemeine erweiternde Java Funktionalitäten)
  - o xml (allgemeine Funktionalitäten zum Umgang mit XML Dokumenten)
  - o Web-Browser: MS IE 5.0 (oder höher), Netscape Navigator 4.7 (oder höher)

- o HTML: Version 3.2 / JavaScript: Version 1.2
- o CSS: Version 1.0 (eingeschränkt Version 2.0)

### Benutzerverwaltung und Recherche

Da im ISUPB laufend alle operativen Daten, d. h. auch nicht validierte Rohdaten, erfasst werden, ist ein flexibles Rollenkonzept zur Definition und Verwaltung unterschiedlicher Benutzerprofile erforderlich. Zurzeit wird der Datenzugriff über den Web Client geregelt, wobei Nutzern, die über das Internet auf den Datenbestand zugreifen, eingeschränkte Recherchemöglichkeiten zur Verfügung stehen.

### **Berichterstattung ([www.umweltprobenbank.de](http://www.umweltprobenbank.de))**

Das ISUPB ist Ausgangspunkt und Grundlage sämtlicher Berichtsaktivitäten der Umweltprobenbank des Bundes. Zurzeit werden von den beteiligten Institutionen Jahresberichte in schriftlicher Form verfasst und dem Umweltbundesamt als Auftraggeber überreicht. Die Berichterstattung umfasst folgende Einzelschritte:

- Die beteiligten Institute berichten zusammenfassend jährlich nach einer vom Umweltbundesamt vorgegebenen Struktur bis zum 15. April über das Ergebnis des Vorjahres.
- Das Umweltbundesamt fasst diese Berichte zusammen und legt sie als Jahresbericht der Umweltprobenbank des Bundes mit einer Bewertung dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit bis zum 5. Juni jeden Jahres vor.
- Darüber hinaus veröffentlicht das Umweltbundesamt in Abstimmung mit dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und den beteiligten Instituten die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Jahre als Zwei-Jahresbericht.
- Das Umweltbundesamt berichtet unverzüglich dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, sofern besonders bedeutsame Ergebnisse ermittelt wurden.
- Die Berichte sollen alle Einzelergebnisse wiedergeben, wobei auch Zeitdiagramme gewählt werden sollen. Immer wenn möglich, sollen die Darstellungen die ökologischen Prozesse und Bedeutsamkeiten miteinfassen und erläutern. Die Darstellungen sollen möglichst allgemein verständlich sein.
- Das Umweltbundesamt legt die Formate für die EDV-mäßige Aufbereitung der Berichte und der enthaltenen Darstellungen verbindlich fest.

### **Schlussfolgerungen**

Das ISUPB ist ein technisches System, dessen Nutzbarkeit („Performance“) eng mit der rasanten allgemeinen Entwicklung der IT-Technik verknüpft ist. Dies bedeutet, dass sowohl Hardware als auch Software laufend gepflegt, d. h. an neue technische Gegebenheiten angepasst werden müssen, um die Funktionalität erhalten zu können. In nächster Zukunft ist es insbesondere für eine wissenschaftliche Bewertung analytisch validierter Daten notwendig, einem autorisierten Personenkreis über das Internet erweiterte Zugriffsrechte zu gewähren. Ein neues Rollenkonzept sollte es daher neben einfachen Benutzern (eingeschränkte Lese- und Recherchemöglichkeiten) sowie echten Administratoren (Vollzugriff auf alle Rohdaten und Benutzerverwaltung) auch Fachnutzer enthalten, die über vollständige Leserechte und flexible Exportmöglichkeiten im fachlichen Datenbestand verfügen. Auf der Basis eines technisch aktuellen sach- und fachgerechten Datenmanagements kann eine den jeweiligen Anforderungen gerecht werdende qualitativ hochwertige Berichterstattung erfolgen.