

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

**„Meeresmonitoring, Wasserrahmenrichtlinie und
Qualitätssicherung“**

2. Erfahrungsaustausch

10.05. – 12.05.2004

Internationale Naturschutzakademie Insel Vilm

Zusammenstellung der Beiträge



Foto: P. Schilling

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

herausgegeben von Dr. Petra Schilling
FG II 2.5 Labor für Wasseranalytik
PF 33 00 22
14191 Berlin

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, P. Schilling, Umweltbundesamt	7
2	Qualitätssicherung und Messverfahren.....	8
2.1	<i>Ergebnisse eines Ringversuchs zur Ermittlung des Einflusses der Siebung auf die Bestimmung von Schwermetallen in Sedimenten, M. Gluschke, Umweltbundesamt.....</i>	<i>8</i>
2.2	<i>Qualitätssicherung bei der Vergabe von Analysenaufträgen, B. Schubert und V. Breitung; Bundesanstalt für Gewässerkunde.....</i>	<i>10</i>
2.3	<i>Integrierte Datenhaltung und Qualitätssicherung - Erfahrungen aus der Monitoring-Praxis T. Reincke, MARILIM</i>	<i>17</i>
2.4	<i>Vergleich der Bestimmungsgrenzen von Schwermetall-, PAH- und Chlororganika-Analysen in Wasser und Sedimenten im BLMP-Monitoring, M. Gluschke, Umweltbundesamt.....</i>	<i>21</i>
2.5	<i>Analyse von Organozinn-Verbindungen in Wasser und Sedimenten von Nord- und Ostsee, W. Gerwinski, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i>	<i>22</i>
2.5.1	Einleitung	22
2.5.2	Analysenmethoden	23
2.5.2.1	Untersuchung von Wasserproben.....	25
2.5.2.2	Untersuchung von Sedimentproben	26
2.5.3	Qualitätssicherung	27
2.5.4	Ergebnisse	28
2.5.5	Zusammenfassung	32
2.6	<i>Optimierung der Chlorophyll a-Bestimmung, N. Wasmund und I. Topp, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.....</i>	<i>32</i>
2.6.1	Einleitung	32
2.6.2	Methode.....	33
2.6.3	Ergebnisse	34
2.6.4	Literatur	36
2.7	<i>Vergleich verschiedener Methoden zur Biomasseabschätzung des Phytoplanktons, C.-D. Dürselen, AquaEcology</i>	<i>37</i>
2.7.1	Einleitung	37
2.7.2	Methoden.....	37
2.7.3	Datenvergleich der Methoden.....	39
2.7.4	Diskussion	42
2.7.5	Literatur	43
2.8	<i>Kohlenstoffgehalte der dominanten Zooplankter der Ostsee und deren Relation zur Körpergröße, P. Köster, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.....</i>	<i>44</i>
3	Meeresmonitoring.....	47
3.1	<i>Monitoring-Strategien, H. Gaul, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie.....</i>	<i>47</i>
3.1.1	Messgrößen.....	48
3.1.2	Variabilität.....	48
3.1.3	Repräsentative Stationen:	50
3.1.4	Stationsabstände	52
3.1.5	Jahresgang:	53
3.1.6	Repräsentative Tiefen	54
3.1.7	Revision.....	55
3.2	<i>Meeresmonitoring mit dem Gewässerüberwachungs- und Ölfangschiff „Strelasund“: Erfahrungen und Maßnahmen zur Qualitätssicherung M. Sabel, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern</i>	<i>56</i>

3.2.1	Vorstellung des Schiffs und der Ausrüstung	56
3.2.2	Kritische Faktoren bei der Probenahme & Maßnahmen zur Qualitätssicherung	56
3.3	<i>Monitoring zur Rückstandsanalytik von Fischen aus Binnen- und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, A. Bladt, Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt. 60</i>	
3.4	<i>Der PAH-Metabolit 1-Hydroxypyren in der Galle von Klieschen (Limanda limanda) aus Nord- und Ostsee, U. Kammann und Th. Lang, Bundesforschungsanstalt für Fischerei</i>	63
3.4.1	Einleitung	63
3.4.2	Material	64
3.4.3	Methode	65
3.4.4	Ergebnisse	65
3.4.5	Diskussion	66
3.4.6	Zusammenfassung	67
3.4.7	Literatur	68
3.5	<i>Retrospektives Monitoring von Triclosan und perfluorierten Tensiden anhand von Proben aus der Umweltprobenbank, J. Müller, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie</i>	69
3.6	<i>Disturbed patterns in biological community data - A review on more than 10 years monitoring M. Lathuhinin, Rijksinstituut voor Kust en Zee</i>	71
3.6.1	Introduction	71
3.6.2	Methods	71
3.6.3	Results	72
3.6.4	Conclusions	75
3.6.5	Literature	76
4	Monitoring und Wasserrahmenrichtlinie	76
4.1	<i>Analyse und Monitoring prioritärer Stoffe der EU-WRRL, P. Lepom, Umweltbundesamt.....</i>	76
4.2	<i>Überblick über das Vorkommen der WRRL-Substanzen im Wasser von Nord- und Ostsee, N. Theobald, W. Gerwinski, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i>	80
4.3	<i>Entwicklung von Umweltqualitätsstandards aus Metallgehalten mariner Sedimentproben und deren Anwendung im OSPAR Assessment 2005, St. Schmolke, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie</i>	90
4.3.1	Einleitung	90
4.3.2	Ableitung der Hintergrundkonzentrationen	91
4.3.3	Anwendung der Hintergrundwerte	93
4.3.4	Anwendung der BAC Werte auf den BSH Datensatz	96
4.3.5	Literatur	97
4.4	<i>Erfahrungen aus dem HELCOM-Monitoring - Konsequenz für zukünftige Monitoring-Konzepte unter dem Aspekt der EU-WRRL, K. Fürhaupter, MARILIM.....</i>	97
4.5	<i>Ein erster Klassifizierungsansatz für die deutsche Außenküste der Ostsee nach der EU-WRRL anhand von Makrophyten, D. Schories und U. Selig, Universität Rostock</i>	100
4.5.1	Einleitung	100
4.5.2	Typisierung der Küstengewässer	101
4.5.3	Ermittlung des Referenzzustandes für die äußeren (Typ B3, B4) und inneren Küstengewässer Schleswig-Holsteins	103
4.5.3.1	Ausweisung von Referenzgewässer	103
4.5.3.2	Rekonstruktion über historische Daten	103
4.5.4	Erfassung der rezenten Vegetation – Ist-Zustand	104
4.5.4.1	Frühjahrskartierung	104
4.5.4.2	Sommerkartierung	104
4.5.5	Ergebnisse und Diskussion der Freilanduntersuchungen, Frühjahr 2004	105
4.5.6	Ansätze zur Klassifizierung	110
4.5.6.1	Substratvariabilität	110
4.5.6.2	Salzvariabilität	111
4.5.7	Zusammenfassung	112

4.5.8	Literatur	113
4.6	<i>Bewertungsansätze für die inneren Küstengewässer der Ostsee anhand der biologischen Qualitätskomponente Großalgen-Angiospermen, U. Selig, C. Blümel, M. Schubert und H. Schubert, Universität Rostock, AG Aquatische Ökologie.....</i>	116
4.7	<i>Ökologische Bewertung innerer Küstengewässer auf Basis phytoplanktischer Degradationsindikatoren, S. Sagert, T. Rieling, H. Schubert; Universität Rostock, AG Aquatische Ökologie</i>	126
4.7.1	Einleitung	126
4.7.2	Datengrundlage.....	127
4.7.3	Typisierung.....	128
4.7.4	Methoden der Datenanalyse	130
4.7.5	Entwurf eines Bewertungsschemas für den Wasserkörper BIIa	133
4.7.6	Literatur	136
5	Teilnehmerverzeichnis	137
6	Tabellenverzeichnis	141
7	Abbildungsverzeichnis	143



Foto: P. Schilling

M. Haarich, M. Latuhihin, C.-D. Dürselen, M. Sabel, Ch. Schöppe, J.-C. Riedel-Lorjé, M. Gluschke
D. Schoris, E. Schmidt, B. Schubert, N. Wasmund, L. Mollenhauer, S. Janisch, U. Selig
J. Wellmitz, H. Gaul, U. Kammann, P. Köster, S. Sagert, T. Reincke
P. Schilling, A. Bladt, K. Fürhaupter, W. Schwarzbach, W. Gerwinski, St. Schmolke
M. Hanslik, J. Müller

1 Einleitung, *P. Schilling, Umweltbundesamt*

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

Im Mai 2004 veranstaltete die Qualitätssicherungsstelle des BLMP am Umweltbundesamt einen zweiten Erfahrungsaustausch unter dem Titel „Meeresmonitoring, Wasserrahmenrichtlinie und Qualitätssicherung“ mit insgesamt 30 Teilnehmern.

Der Tradition des ersten Erfahrungsaustauschs im November 2002 folgend wurden biologische und chemische Themen gemeinsam vorgestellt und diskutiert. Schwerpunkte des Treffens waren:

- Ergebnisse des Meeresmonitorings und die neuen Anforderungen durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie
- Vorstellung und Diskussion der im BLMP verwendeten Bestimmungsmethoden und Analysenverfahren,
- Diskussion zu Fragen der internen und externen Qualitätssicherung,
- Ergebnisse von Laborvergleichsuntersuchungen und ihre Bewertung und
- Information über neue, umweltrelevanten Schadstoffe.

Der vorliegende Bericht ist eine Zusammenstellung der auf dem Treffen vorgestellten Vorträge. Die Abfolge der Beiträge spiegelt nicht den Verlauf der Veranstaltung wider, es erfolgte stattdessen eine thematische Gruppierung der Beiträge in die Komplexe Qualitätssicherung und Messverfahren, Meeresmonitoring sowie Monitoring und EU-Wasserrahmenrichtlinie. Die Verantwortung für die Inhalte der einzelnen Beiträge liegt bei den jeweiligen Autoren.

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

2 Qualitätssicherung und Messverfahren

2.1 Ergebnisse eines Ringversuchs zur Ermittlung des Einflusses der Siebung auf die Bestimmung von Schwermetallen in Sedimenten, M. Gluschke, Umweltbundesamt

Um den Einfluss der Siebung auf die Variabilität der Analyseergebnisse bei der Bestimmung von Kontaminanten in marinen Sedimenten zu ermitteln, wurde durch die Qualitätssicherungsstelle des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee ein Ringversuch durchgeführt. Eine Zielsetzung dieser Studie war, die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit des Siebungsprozesses zu bestimmen und Informationen über die Vergleichbarkeit der Massenverhältnisse in den von den Teilnehmern abgesiebten Fraktionen zu erhalten. Am Ringversuch nahmen 13 Labore teil und trennten drei gefriergetrocknete, homogenisierte marine Sedimentproben in die Fraktionen < 20 µm und < 63 µm. Anschließend wurde der Masseanteil jeder Siebfraction bestimmt.

Tab. 1: Ergebnisse des Ringversuchs zur Sedimentsiebung für die Fraktionen < 20 µm und < 63 µm

Sediment	Korngröße	Anzahl der Labore	Anzahl der Ergebnisse	Ausreißer	Mittelwert	Wiederholpräzision (%)	Vergleichspräzision (%)
A	< 20 µm	12	35		1,11	13,8	75,6
B		12	35		16	4,7	25
C		12	35		9	4,5	2
A	< 63 µm	11	33	2	22,0	8,4	34,0
B		13	38		1,43	3,9	50,9
C		12	35	1	29,8	2,8	26,0

Die Ergebnisse der Siebung sind in Tab. 1 dargestellt. Wiederholpräzisionen (Sr, repeatabilities) zwischen 2 % und 13 % und Vergleichspräzisionen (SR, reproducibilities) zwischen 25 % und 75 % wurden für die Siebfractionen < 20 und < 63 µm ermittelt. Die Vergleichspräzision der Siebung ist also fünf bis siebenmal größer als die Wiederholpräzision. Das Sediment A ist ein sehr grobes Sediment mit einem geringen Feinkornanteil von nur 1,11 % kleiner als 20 µm und 1,43 % kleiner als 63 µm. Als ein weiterer Grund für die hohe Variabilität der Ergebnisse müssen die unterschiedlichen Siebverfahren der teilnehmenden Labore diskutiert werden, wobei vor allem die Vergleichspräzisionen für die Sedimente B und C denen voran gegangener Ring-

versuche zur Sedimentsiebung entsprechen (z. B. im EU-Projekt QUASH "Quality Assurance of Sampling and Sampling Handling").

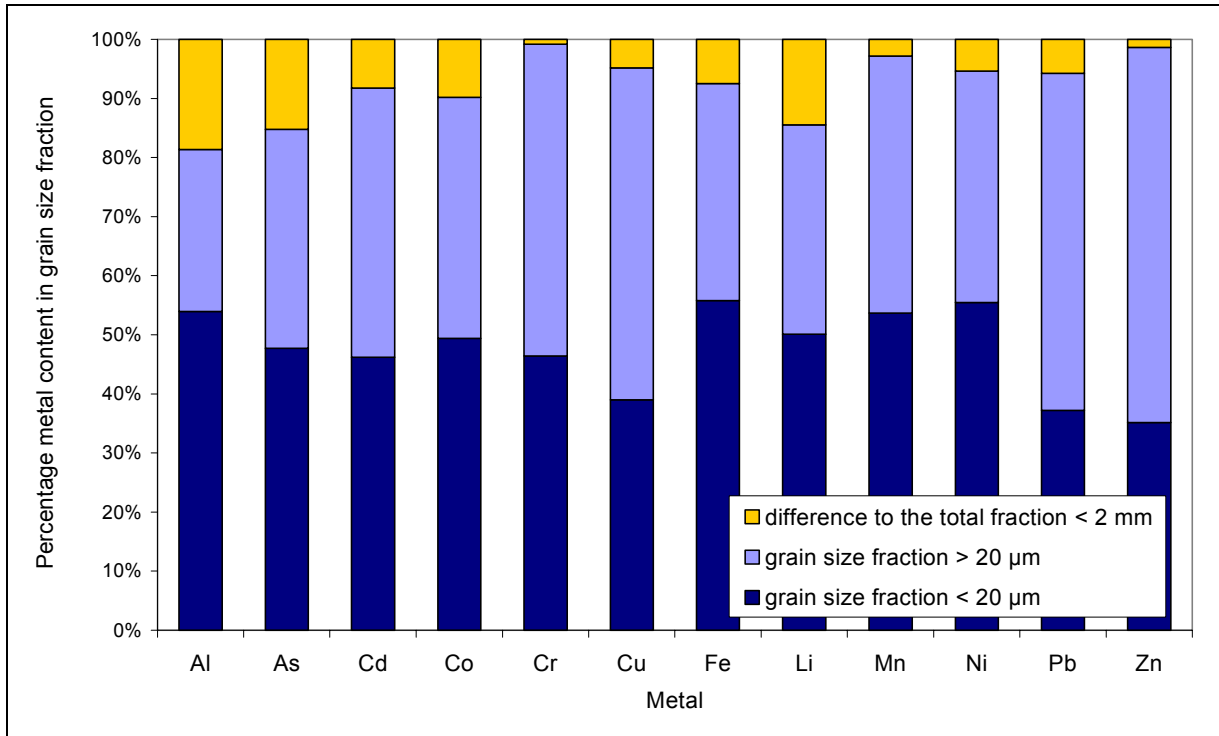


Abb. 1: Massenbilanz für das Sediment C

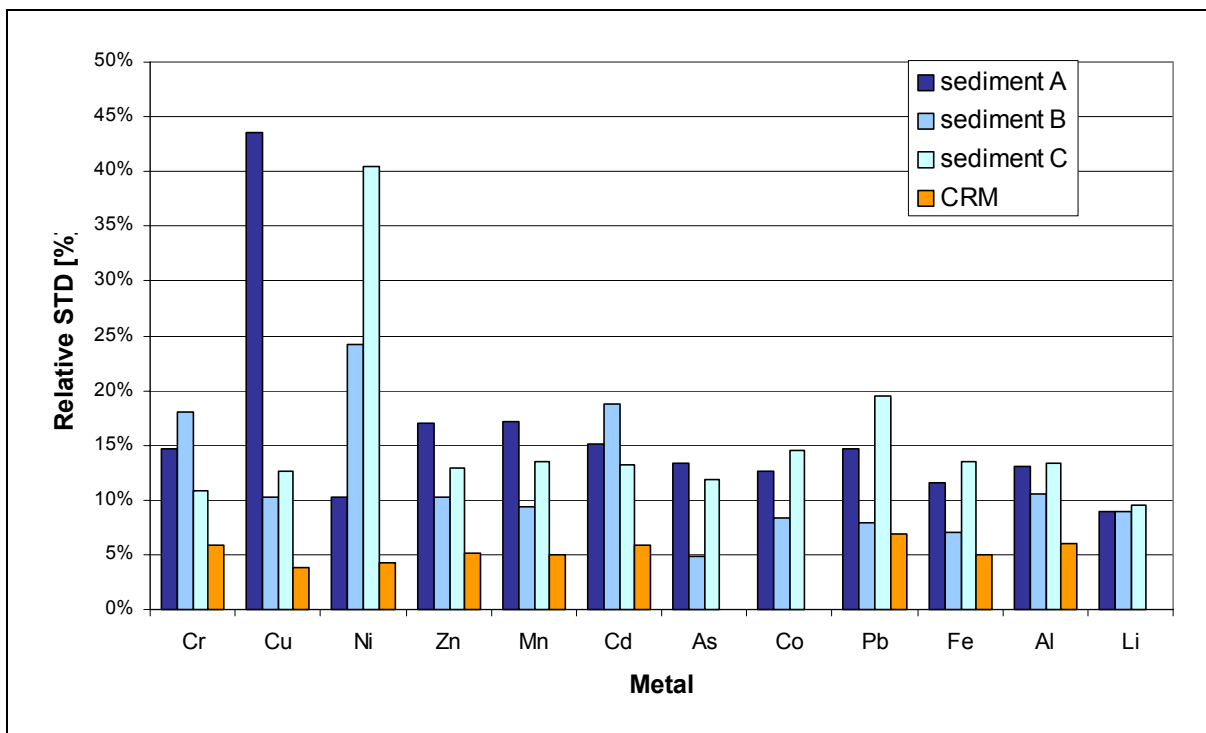


Abb. 2: Relative Standardabweichungen für die Metallbestimmung in den Sedimentfraktion < 20 µm und in einem zertifizierten Referenzmaterial (CRM)

In den einzelnen Siebfraktionen wurden die Metalle Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb und Zn bestimmt. Die Siebung ermöglicht offenbar eine hohe Anreicherung der Metalle in der < 20 µm-Fraktion ohne wesentliche Verluste bzw. Kontaminationen (Hinweise zu den Massenbilanzen beispielhaft für Sediment C in Abb. 1).

Die Abb. 2 zeigt, dass die Siebung das Ergebnis der Schwermetallbestimmung in Sedimenten beeinflusst. Die Streuung ist etwa doppelt so hoch wie bei Wiederholmessungen eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM).

Um Metallkonzentrationen in den Sedimenten von den unterschiedlichen Standorten zu vergleichen, ist es übliche Praxis, den Massenanteil der Fraktion < 20 µm zu verwenden, um die Konzentration für das Gesamtsediment zu berechnen. Folglich kann die hohe Variabilität der Siebung zu Fehlern bei Berechnungen von Metallgehalten bezogen auf das Gesamtsediment führen. Das Labor sollte dieses Problem berücksichtigen und die Resultate solcher Hochrechnungen mit Vorsicht interpretieren. Außerdem unterstreichen die Resultate des Ringversuchs die Notwendigkeit der Harmonisierung der innerhalb von Monitoringprogrammen eingesetzten Siebmethoden.

Die Ergebnisse werden in der Zeitschrift Accreditation and Quality Assurance publiziert, voraussichtlich Issue 9, 2004.

2.2 Qualitätssicherung bei der Vergabe von Analysenaufträgen, B. Schubert und V. Breitung; Bundesanstalt für Gewässerkunde

Bereits seit vielen Jahren vergibt oder begleitet die BfG im Rahmen von Baggermaßnahmen Analysenaufträge an Auftragslabore. In Einzelfällen wurden zur Auswahl geeigneter Labore Vergleichsmessungen mit beschränkter Teilnehmerzahl durchgeführt. Zur Überprüfung der von Auftragslabors gelieferten Ergebnisse wurden stichprobenartig Vergleichsproben in der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) analysiert. Später wurde den Auftragsproben zur weiteren Kontrolle auch ein als Probe deklariertes laborinternes Referenzmaterial (LRM) beigelegt. 1994 wurden erstmals Vorgaben zur Durchführung der Probenahme, der Probenvorbereitung und der Analysen in "Technischen Vertragsbedingungen" festgelegt.

Bei der Untersuchung der schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW) traten am häufigsten Probleme auf. Die Ergebnisse für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) waren oft erheblich besser und zeigten geringere Abweichungen von den erwarteten Werten. Beim Vergleich der Analyseergebnisse ist auch zu berücksichtigen, dass die Analytik jedes Labors mit einem Fehler behaftet ist. Die Größenordnung der analytischen Fehler

der Labore der BfG ist durch die regelmäßige Teilnahme an QUASIMEME (www.quasimeme.marlab.ac.uk) bekannt.

Auf Grund immer wieder auftretender Mängel erarbeitete die BfG 1999 ein ergänzendes Merkblatt zur Qualitätssicherung mit weitergehenden Anforderungen (Abb. 3) aus, das Bestandteil des Analysenauftrages wurde.

"Ergänzende Anmerkungen zu den chemischen Untersuchungen in Sedimenten"

◆ Mindestforderungen an die Analysenqualität:

	Wiederholbarkeit	Richtigkeit:
Schwermetalle	+/- 10 %	+/- 20 %
Organische Schadstoffe:	+/- 35 % bei $\geq 2 \mu\text{g/kg}$	+/- 35 % bei $\geq 2 \mu\text{g/kg}$
Organozinnverbindungen:		

◆ Forderungen an qualitätssichernde Maßnahmen in der beauftragten Probenserie für:

- **organische Schadstoffe (KW, PAK, SHKW) und Organozinnverbindungen:**
 - Bestimmung der Wiederfindungsraten über Gesamtverfahren
 - Verwendung von internen Standards/Surrogaten:
- **Organische Schadstoffe, Organozinnverbindungen, Schwermetalle:**
 - Untersuchung mind. eines für Fluss-Sedimente geeigneten Referenzsedimente

Abb. 3: Ergänzung der Technischen Vertragsbedingungen 2002

Aufgrund abnehmender Laborkapazität wurde 2002 erstmals ein Auftrag zur Untersuchung organischer Schadstoffe in Proben aus einem BfG-Monitoringprogramm in Ästuaren an ein Auftragslabor vergeben. Obwohl dieses Labor für sehr gute Qualität bekannt war, enthielt die umfangreiche Probenserie zur Überprüfung der Analysenqualität im aktuellen Auftrag 10 Proben mit bekannter Schadstoffbelastung:

- 5 versteckte Doppelproben,
- Proben aus dem QUASIMEME-Programm,
- LRM mit mittlerer Schadstoffbelastung,

- LRM mit niedriger Schadstoffbelastung.

So konnte festgestellt werden, dass bei den PAK eine Abweichung um den Faktor 2 vorlag, die sich als Fehler in der Berechnung herausstellte. Außerdem wurden große Minderbefunde bei den SHKW nachgewiesen. Rückfragen zeigten, dass die Minderbefunde auf ein ungeeignetes Clean-up-Verfahren zurückzuführen waren, das ein in der SHKW-Analytik neu eingesetzter Mitarbeiter verwendet hatte. Das vom Auftragslabor zur Überprüfung der SHKW-Analytik eingesetzte LRM war vermutlich so hoch belastet, dass die Verluste durch den Clean-up-Schritt nicht signifikant waren, während die Verluste bei den gering belasteten Auftragsproben offensichtlich erheblich waren. Nach Klärung des Problems wurden die Untersuchungen schnell und zufriedenstellend wiederholt, so dass die Ergebnisse in die Messreihen aufgenommen werden konnten.

Als Möglichkeit zur Verringerung der Probleme mit mangelnder Qualität von Analyseergebnissen wird eine längerfristige Zusammenarbeit mit einem Labor angesehen. Für ein Auftragslabor, das in der Regel viele verschiedene Matrices und Konzentrationsbereiche untersuchen muss, ist es oft schwierig, sich auf die jeweiligen Proben und Anforderungen eines Auftraggebers einzustellen. Insbesondere sind Probleme zu erwarten, wenn eine Methodenanpassung erforderlich ist. Methodenanpassungen kann ein Labor ohne wirtschaftliche Verluste nur dann leisten, wenn das Auftragsvolumen entsprechend groß ist.

Ein ausreichend großes Auftragsvolumen kann z. B. über einen längerfristigen Rahmenvertrag sichergestellt werden. Abb. 4 zeigt schematisch den Ablauf von der Planung bis zum Abschluss eines Rahmenvertrages. Ein Rahmenvertrag erfordert eine beschränkte Ausschreibung mit öffentlichem Teilnahmewettbewerb. Bei einem geschätzten Auftragsvolumen von mehr als 130.000,- € muss zur Erkundung des Teilnehmerkreises die Vergabe EU-weit bekannt gemacht werden. Die Vergabebekanntmachung beinhaltet das geschätzte Auftragsvolumen sowie Kriterien, die den Teilnehmerkreis an der Ausschreibung auf potenziell geeignete Bewerber einschränken sollen:

- Erfahrungen in Sedimentuntersuchungen in Küstengewässern und Binnenflüssen,
- Erfüllung von Qualitätskriterien gemäß eines AQS-Fragebogens.

Da davon auszugehen war, dass nicht alle Interessenten alle zu untersuchenden Parameter mit der erforderlichen Qualität anbieten können, wurde die Vergabebekanntmachung in vier Lose

- Los 1: Organozinnverbindungen,
- Los 2: Mineralölkohlenwasserstoffe, PAK, SHKW, Schwermetalle und Begleitparameter,
- Los 3: Nährstoffe,

- Los 4: Ökotoxikologische Untersuchungen.

unterteilt. Damit wurden zum Einen auch Labore angesprochen, die nicht alle Untersuchungen durchführen können, zum Anderen sollte gewährleistet werden, dass für jede Parametergruppe geeignete Labors gefunden werden und nicht für eine Gruppe geringere Leistungen in Kauf genommen werden müssen.

An Interessenten wurde ein Antrag auf Teilnahme an der Ausschreibung für das/die gewünschte/n Los/e, der u. a. die Fragebogen zur AQS beinhaltet, verschickt. Der Fragebogen deckte vier Bereiche ab (Abb. 5):

- Akkreditierung
- Leistungsfähigkeit der Methode
- Interne AQS
- Externe AQS

Der Fragebogen orientierte sich dabei an einem Ansatz von Dobson, Gardner et al. (1999, 2001) zur Bewertung der Qualität von Monitoringdaten. Es wurden Punkte zur Bewertung der Antworten sowie die Auswahlkriterien vor der Auswertung festgelegt. Am stärksten gewichtet wurden die Antworten zur Leistungsfähigkeit der Methode sowie zur internen AQS. Die Bewerber mussten eine Mindestpunktzahl erreichen, in allen Teilbereichen des Fragebogens mussten Punkte erreicht sein und unzureichende oder fehlende Antworten zu einigen Fragen zur Schwermetallanalytik konnte zum Ausschluss vom weiteren Verfahren führen.

Nur 3 der 12 Bewerber für Los 1, 3 der 16 Bewerber für Los 2 und 4 der 14 Bewerber für Los 3 erfüllten die Auswahlkriterien. Das Los 4 wurde zurückgezogen. Bei Los 2 erfüllten zwar viele der Labore die Anforderungen an die Kohlenwasserstoff- und Schwermetallanalytik, jedoch nicht an die PAK- und SHKW-Analytik. Die Hauptdefizite sind in Abb. 6 zusammengefasst.

Die Bewerber, die die Auswahlkriterien erfüllten, wurden zur Abgabe eines Angebotes aufgefordert. Die Ausschreibung enthielt eine detaillierte Leistungsbeschreibung. Die Zuschlagsentscheidung war den nicht berücksichtigten Bietern mitzuteilen und diese hatten die Möglichkeit, innerhalb von 14 Tagen Einspruch gegen die Entscheidung zu erheben.

Ablaufplan für den Abschluss von Rahmenverträgen	
beschränkte Ausschreibung mit öffentlichem Teilnahmewettbewerb nach VOL A 3a Nr. 1(1) (nichtoffenes Verfahren)	
	Geschätzter Auftragswert > 130 000 €
EU-weite Vergabebekanntmachung zur Erkundung des Teilnehmerkreises 1. im Supplemet zum Amtsblatt der EG 2. im Bundesausschreibungsblatt 3. im WSV-Internet	
Versendung der Fragebogen zur AQS an Interessenten	Frist: 37 Tage
Eingang der Anträge auf Teilnahme	
Auswertung der eingegangenen Fragebogen in der BfG und Auswahl der geeigneten Teilnehmer für beschränkte Ausschreibung	
Aufforderung zur Abgabe eines Angebotes	
	Frist: 40 Tage
Eingang der Angebote	
Auswahl des Vertragspartners und Mitteilung der Zuschlagsentscheidung an nicht berücksichtigte Bieter	
	Einspruchsfrist: 14 Tage
Abschluss des Rahmenvertrages	
	innerhalb von 47 Tagen
Bekanntmachung der Zuschlagsentscheidung im Amtsblatt der EG	

Abb. 4: Ablaufplan für den Abschluss von Rahmenverträgen

<p>1. Akkreditierung</p> <p>2. Leistungsfähigkeit der Methode</p> <ul style="list-style-type: none">♦ Angabe der eingesetzten Verfahren und SOP♦ Kalibrierung♦ Verfahrenskenndaten♦ Bestimmungsgrenzen♦ Verwendung interner Standards oder Surrogate (Kontrollstandards) <p>3. Interne AQS</p> <ul style="list-style-type: none">♦ Untersuchung von Referenzsedimenten♦ Kontrollkarten, Variationskoeffizienten♦ Doppelbestimmungen♦ Bestimmung von Wiederfindungsraten♦ Blindwert♦ Stabilität der Kalibrierung♦ Häufigkeit der Kontrollen♦ Konsequenzen bei auffälligen Ergebnissen <p>4. Externe AQS</p> <ul style="list-style-type: none">♦ Teilnahme an Ringversuchen, Vergleichsuntersuchungen, Leistungstestes

Abb. 5: Inhalt der Fragebögen zur Auswahl der Interessenten für das Ausschreibungsverfahren

<p>Referenzmaterialien:</p> <ul style="list-style-type: none">♦ kein Einsatz oder für Fluss-Sedimente nicht adäquate Konzentrationsbereiche <p>Kalibrierung:</p> <ul style="list-style-type: none">♦ zu wenig Kalibrierpunkte (z.T. in Routine nur Einpunktkalibrierung)♦ keine der Aufgabenstellung angepassten Kalibrierbereiche♦ bei linearer Kalibrierung keine äquidistanten Abstände der Kalibrierpunkte <p>Interne AQS</p> <ul style="list-style-type: none">♦ fehlende Angaben♦ zu seltene Durchführung von Kontrollmessungen <p>Externe AQS</p> <ul style="list-style-type: none">♦ fehlende Teilnahme an Ringversuchen bzw.♦ Teilnahme an Ringversuchen mit nicht adäquaten Matrices oder Konzentrationen

Abb. 6: Hauptdefizite bei der AQS für organische Schadstoffe und Organozinnverbindungen

Allgemeine Anforderungen:

- ◆ Teilnahme an QUASIMEME-Ringversuchen (mind. einmal in 2 Jahren)
(OZV, PAK, SHKW, Schwermetalle; Ergebnisse sind mitzuteilen)
- ◆ Laborbegehung durch BfG möglich
- ◆ Öffnungsklausel für Wasser- und Schifffahrtsämter

Leistungsbeschreibung

- ◆ Untersuchungsparameter
- ◆ Methodenvorgaben
(Methodenänderungen nach Absprache möglich)
- ◆ für Organische Schadstoffe und OZV zusätzlich Vorgaben zu:
 - Mindestzahl der in der Probenserie zu messenden Kalibrierpunkte: 6
 - Analysen im Kalibrierbereich
 - Prüfung der Stabilität der Messgeräte
 - Zusatz interner Standards/Surrogatstandards

Forderungen an qualitätssichernden Maßnahmen in der beauftragten Probenserie

- ◆ **Dokumentation der folgenden Ergebnisse im Analysenbericht:**
 - ◆ Blindwertbestimmung über Gesamtverfahren
 - ◆ Untersuchung mindestens eines zertifizierten Referenzsedimentes:
Vorgabe der Konzentrationsbereiche
maximal zugelassene Abweichung vom Vertrauensbereich: 10 %
 - ◆ mindestens 1 Doppelbestimmung je Serie
Vorgabe der maximal zulässigen Abweichung vom Mittelwert
 - ◆ Vorgabe der Bestimmungsgrenzen
 - ◆ Bestimmung der Wiederfindungsraten über Gesamtverfahren
bei organischen Verbindungen und OZV
- ◆ **zusätzlich zu berichten:**
 - ◆ Einwaagen der Proben
 - ◆ Konzentrationen der Kalibrierlösungen sowie Kalibrierfunktion
 - ◆ eingesetzte interne Standards/Surrogatstandards

Abb. 7: Gestaltung der Rahmenverträge mit einer Laufzeit von 3 Jahren

Um dauerhaft eine zufriedenstellende Qualität der Analysen zu gewährleisten, enthalten die Rahmenverträge neben einer ausführlichen Leistungsbeschreibung auch Anforderungen an die mit jedem Analysenauftrag durchzuführenden qualitätssichernden Maßnahmen. Außerdem sind die Auftragslabore verpflichtet, mindestens einmal in 2 Jahren an Ringversuchen von QUASIMEME teilzunehmen (Abb. 7). Darüber hinaus wird die Qualität der Analyseergebnisse bei allen Auftragsvergaben anhand

- einer Plausibilitätsprüfung
- einer Prüfung der AQS-Dokumentation des Vertragspartners
- versteckter Doppelproben und/oder versteckter Kontrollproben
- von Vergleichsmessungen ausgewählter Proben im eigenen Labor

überprüft.

Literatur

Dobson, J.; M. Gardner; B. Miller; M. Jessep and R. Toft (1999)

An approach to the assessment of the quality of environmental monitoring data. J. Environ. Monitoring, 1. S. 91 - 95

Gardner, M.; J. Dobson; B. Miller; C. Allchin; D. McMullan; T. Oliver; D Wells; R. Hudson; R. Toft (2001):

Implementation of a „Data Filter“ for the UK National Marine Monitoring Plan. Working Document 6 of the Meeting of the OSPAR Working Group on Monitoring (MON), Belfast, December 2001.

2.3 Integrierte Datenhaltung und Qualitätssicherung - Erfahrungen aus der Monitoring-Praxis ***T. Reincke, MARILIM***

Die Anfänge

Zu Beginn wurden Monitoring-Daten auf Papier erfasst und in unterschiedlichsten Protokollen notiert. Später wurden diese Daten in Tabellenkalkulations-Software übertragen und dort ausgewertet. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde zunächst eine einfache Datenbank (mysql) genutzt, um die Daten einheitlich zu erfassen und die Auswertung zu automatisieren. Daten konnten über Makros in die Datenbank transferiert und Auswertungen erzeugt werden.

Heterogene Datenhaltung

Diese Vorgehensweise verursacht Probleme: Die Daten lagern verstreut in unterschiedlichen Quellen. Jedes Projekt wird anders erfasst und verarbeitet, worunter die Transparenz leidet. Vergleiche mehrerer Projekte zur internen Qualitätssicherung werden unmöglich. Es gibt oft nicht nachvollziehbare Taxa-Umbenennungen und durch Übertragungsfehler entsteht Inkonsistenz.

Integrative Datenhaltung

Die Lösung ist eine Datenhaltung, die zentralisiert ist. Das minimiert die Redundanz der Daten, da z. B. ein Taxon nur an einem Ort erfasst ist und von überall her genutzt werden kann. Die Bedienung kann vereinheitlicht und die Auswertung weitgehend automatisiert werden, was die Fehlerrate reduziert und die Verarbeitung effizienter gestaltet. Des weiteren bedeutet eine zentrale Datenhaltung auch, dass Datensicherungen einfacher werden, denn alle Daten liegen gesammelt an einem Ort.

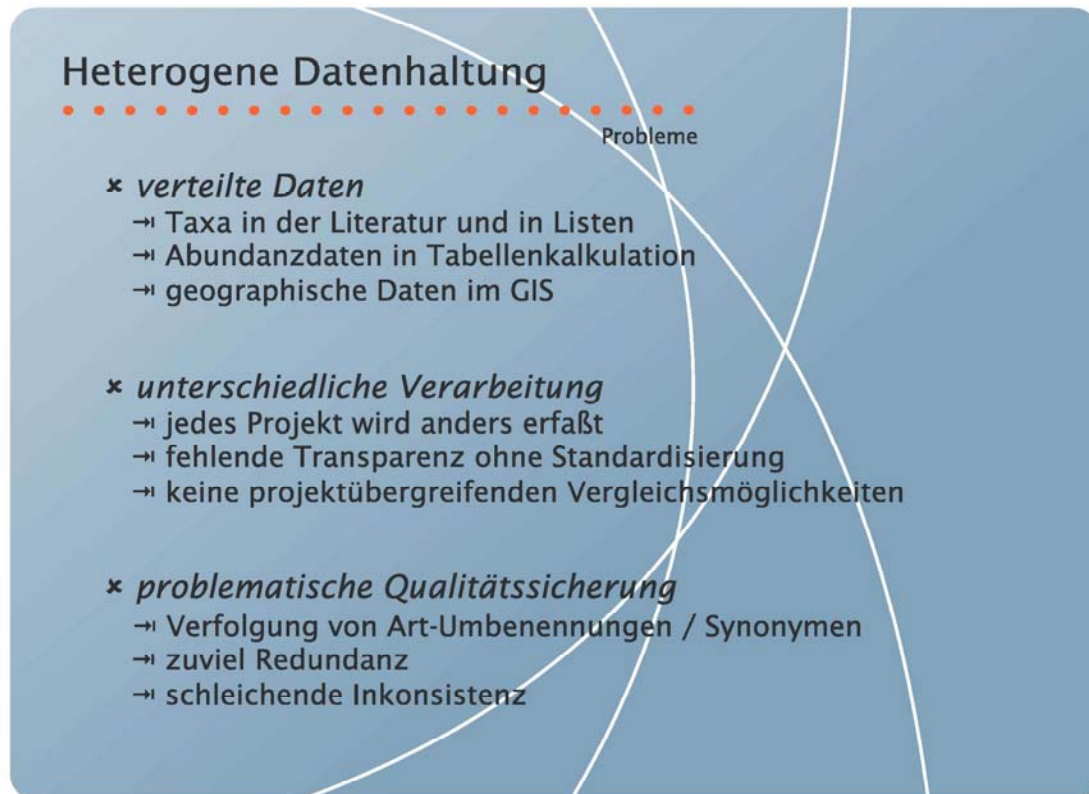


Abb. 8: Heterogene Datenhaltung

Der Kostenaufwand, der durch die Erstellung der Datenbank, die Programmierung der Funktionalität und die Überführung alter Daten entsteht, ist relativ hoch. Auf lange Sicht jedoch ist der integrative Ansatz günstiger als die manuelle Verarbeitung von immer ähnlich gelagerten Daten.

Datenbank als Integrationsplattform

Alle anfallenden Daten werden in einer Datenbank modelliert. Dazu gehören Daten zu Projekten und Probenahmen (z. B. Zeiträume, Stationen, Methoden) sowie zu den gemessenen Parametern (Taxa, Mengenangaben etc.). Alle diese einzelnen Datensätze sind untereinander verknüpft, so dass die Integrität gewährleistet und die Redundanz minimiert ist. Wir haben dazu die relationale SQL-Datenbank PostgreSQL genutzt, da es eine frei verfügbare und sehr stabile Datenbank darstellt, die netzwerk- und mehrbenutzerfähig ist. Um möglichst schnell eine funktionsfähige Benutzeroberfläche zu erhalten, wurde Access zur Programmierung der Funktionalität und der Bedienoberfläche benutzt und über die ODBC-Schnittstelle an die Datenbank angebunden. Access erwies sich bei den immer komplexer werdenden Anforderungen jedoch als schwer handhabbar und schlecht skalierbar.

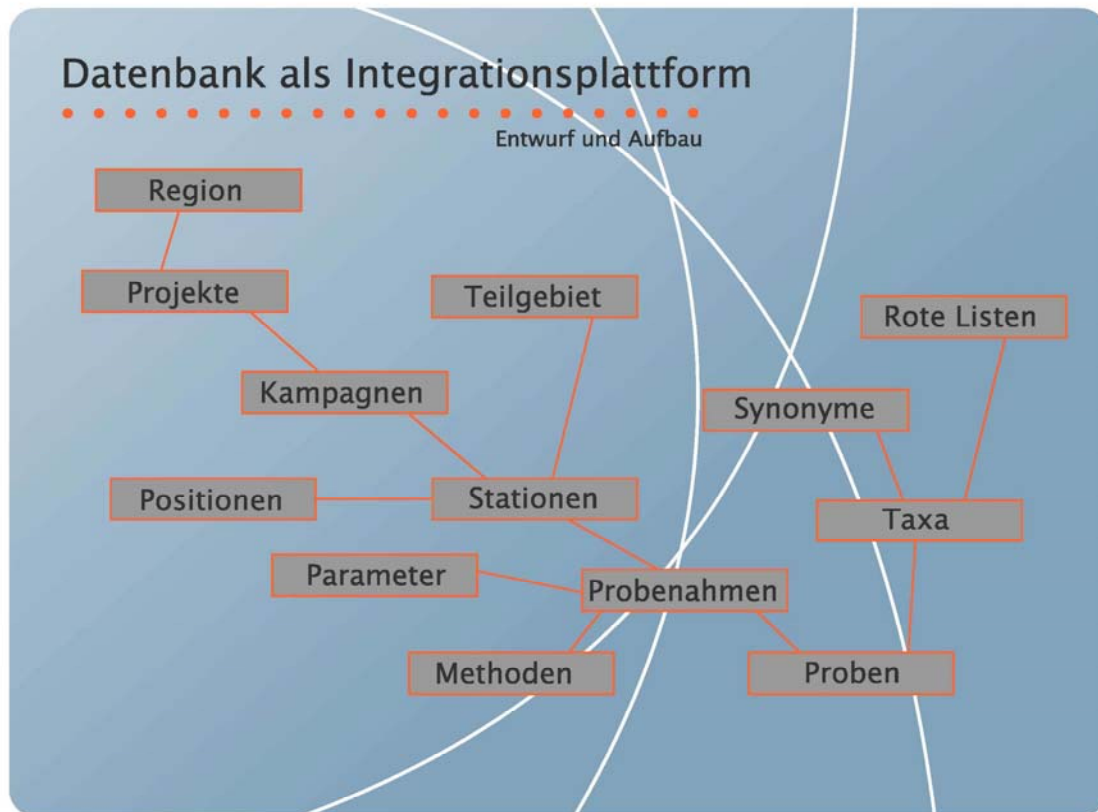


Abb. 9: Datenbank als Integrationsplattform

Datenbank als Integrationsplattform

Verwirklichung

- × **Datenbank: PostgreSQL**
 - relationale SQL-Datenbank
 - offene Architektur (Open Source)
- × **Benutzerschnittstelle: Access**
 - leichter Einstieg in die Programmierung (Visual Basic)
 - Anbindung über ODBC

Three screenshots are shown at the bottom of the slide. From left to right: a 'MariData' interface with a green background and images of plants; a PostgreSQL database management interface with a blue header and a list of tables; and an Access database interface with a yellow background and a form.

Abb. 10: Datenbank als Integrationsplattform – Umsetzung

Zentrale Qualitätssicherung

Der gewählte Ansatz liefert uns heute wertvolle Hilfe bei allen Arbeiten mit den anfallenden Monitoringdaten. Es gibt Bereichs- und Plausibilitätsprüfungen bei Dateneingaben, einheitliche Berechnungsmethoden für Analysen von Mittelwerten, Diversitäten bis hin zu Zeitreihenanalysen. Bei der Ausgabe sind einheitliche Tabellen- und Reportlayouts ein wichtiger Punkt, besonders für Daten, die an Auftraggeber ohne Detailkenntnis gehen und sich auf gleichbleibendes Aussehen verlassen müssen. Es können Listen mit aktuellen Taxa-Angaben oder Formulare für die Felderfassung ausgegeben werden.



Abb. 11: Möglichkeiten der zentralen Qualitätssicherung

Weitere Möglichkeiten

Meist wachsen die Anforderungen an das System schneller als die entsprechende Funktionalität zur Verfügung gestellt werden kann. Es können jedoch durch den integrativen Ansatz in einfacher Weise neue Parameter (z. B. Biomasse, Sediment oder Wetter) integriert werden und von den vorhandenen Daten profitieren. Die Ausgabe kann jederzeit, auch für alte Daten, an neue Erfordernisse angepasst werden (z. B. WRRL). Die Qualitätssicherung kann weiter erhöht

werden, indem der Verlauf mit Hilfe von Barcodes registriert werden könnte. Da die Datenbank unabhängig von der Bedienoberfläche ist, kann sie auch als Webservice dienen oder die Datengrundlage für ein GIS (geodatabase) bilden.

2.4 Vergleich der Bestimmungsgrenzen von Schwermetall-, PAH- und Chlororganika-Analysen in Wasser und Sedimenten im BLMP-Monitoring, M. Gluschke, Umweltbundesamt

Anlass für die vorliegende Auswertung durch die Qualitätssicherungsstelle des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP) war die Tatsache, dass zum Teil stark variierende Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen (NG bzw. BG) für einen Parameter die Datenauswertung im BLMP-Monitoring erheblich erschweren.

Die Auswertung erfolgte auf Grundlage aller in der Meeresumweltdatenbank (MUDAB) zu diesen wichtigen Validierungsparametern vorhandenen Informationen (311 Datensätze insgesamt, davon 218 darstellbar). Ausgewertet wurden die Angaben von insgesamt 6 BLMP-Einrichtungen.

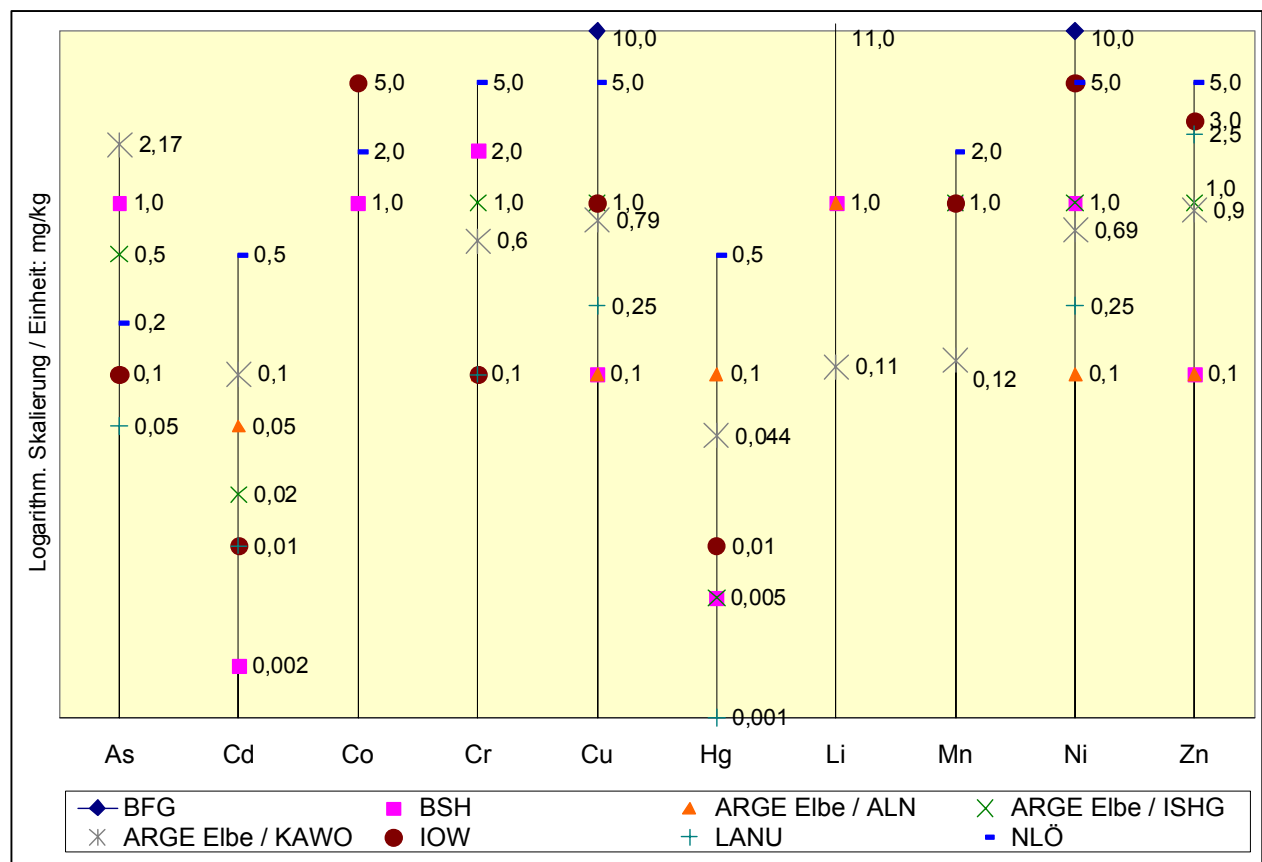


Abb. 12: Nachweisgrenzen im BLMP für Metalle im Sediment

Bei der Auswertung wurden folgende Probleme deutlich:

- Es kommen unterschiedliche Methoden zur Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze zum Einsatz. Auch im BLMP gibt es hierbei keine einheitliche Vorgehensweise.
- Die genaue Bedeutung bzw. Definition der Parameter ist nicht allen klar. So war z.B. nicht eindeutig, ob in der MUDAB die Nachweis- oder Bestimmungsgrenze erfasst werden.
- Es existiert eine Vielzahl von Normen, Richtlinien und Empfehlungen zu diesem Thema. Für die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind hierbei die deutsche Norm DIN 32645 (Kalibriergeraden- und Leerwertmethode) und die ISO 13530 hervorzuheben.
- Die Auswertung wurde durch einen schlechten bzw. sehr unvollständigen Datenbestand in der MUDAB erschwert.

Die Abb. 12 zeigt die Nachweisgrenzen für Metalle im Sediment und somit beispielhaft die zum Teil erheblichen Unterschiede zwischen den einzelnen Laboren.

Ursachen sind unterschiedliche Analysenverfahren für den jeweiligen Parameter, die Anwendung verschiedener Berechnungsmethoden für die Ermittlung der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen in den Laboren aber auch die Unempfindlichkeit laboreigener Analysenverfahren.

Hinzu kommt, dass im Gegensatz zur Wasserrahmen-Richtlinie keine Zielvorgaben bzw. Qualitätsziele für diese Validierungsparameter existieren.

Eine mögliche Vorgehensweise zur Verbesserung dieses Zustands für das BLMP sollte deshalb sein:

1. Formulierung von einheitlichen Qualitätszielen für die Bestimmungsgrenze bzw. eine untere Anwendungsgrenze für alle Monitoring-Parameter in den Arbeitsgruppen Nord- und Ostsee.
2. Festlegung einer einheitlichen Methode zur Bezeichnung und vor allem zur Berechnung dieser Parameter (Basis ISO 13530) als Beschlussfassung der 3 Arbeitsgruppen.
3. Zeitnahe und vollständige Mitteilung der Parameter an die MUDAB durch alle beteiligten Labore.

2.5 Analyse von Organozinn-Verbindungen in Wasser und Sedimenten von Nord- und Ostsee, W. Gerwinski, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

2.5.1 Einleitung

Die Organozinn-Verbindungen bilden eine Gruppe physikalisch und chemisch deutlich unterschiedlicher Substanzen. Ebenfalls unterschiedlich ist ihr toxisches Verhalten in der aquatischen Umwelt, wobei die dreifach alkylierten Verbindungen Tributylzinn (TBT) und Triphenylzinn

(TPhT) besondere Bedeutung haben. Im Gegensatz zum TBT hat das TPhT allerdings keine vergleichbare industrielle Bedeutung gehabt und ist somit in wesentlich kleineren Mengen in die Umwelt gelangt. Die Verwendung von TBT als Antifoulingmittel in Schiffsfarben ist aufgrund gesetzlicher Regelungen bzw. Verbote und durch die Entwicklung von Alternativmaßnahmen zwar rückläufig, das TBT-Potential in den noch vorhandenen Anstrichen wird aber vermutlich noch für etliche Jahre eine Immissionsquelle darstellen. Auch aus limnischen und marinen Sedimenten ist mit der Freisetzung von TBT und seinen Abbauprodukten zu rechnen.

Im marinen Bereich ist die Überwachung von Sedimenten bezüglich TBT und TPhT und der entsprechenden Metaboliten Dibutylzinn (DBT), Monobutylzinn (MBT), Diphenylzinn (DPhT) und Monophenylzinn (MPhT) seit 2003 durch OSPAR-Vereinbarungen festgelegt. Die zukünftig geltende Wasserrahmenrichtlinie der EU sieht nur die Überwachung von TBT in Wasser vor.

In den Deutschen Einheitsverfahren existiert für den Bereich Wasser und Abwasser eine Methodenvorschrift (DIN 38407-13) zur Bestimmung von Organozinn-Verbindungen, die als geeignete Grundlage angesehen werden kann. Eine aus dieser Norm abgeleiteten Methode für die Untersuchung von Sedimenten ist in der Entwicklung aber noch nicht fertiggestellt. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist die Sediment-Untersuchung matrixbedingt schwieriger und erfordert mehr Arbeitsschritte bei der Aufarbeitung und auch mehr Maßnahmen zur Qualitätssicherung.

2.5.2 Analysenmethoden

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Bestimmung von Organozinn-Verbindungen sind die sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, wobei es sich mehrheitlich um Kationen handelt. In der DIN 38407 wird daher auch der Begriff Organozinn-Kationen (OZK) verwendet. Abhängig vom Alkylierungsgrad ergibt sich für das betreffende Organozinn-Kationen ein positive Ladung von +1 bis +3, wobei das vorhandene Zinnatom formal +4-wertig vorliegt. Weiterhin bestimmen auch die Alkylgruppen in Bezug auf Größe und Struktur die Gesamteigenschaften des Organozinn-Kationen. In Tab. 2 sind die in der DIN 38407 zu analysierenden Zielanalyten dargestellt, sowie die zur Quantifizierung und Qualitätssicherung erforderlichen internen Standards. Die DIN geht davon aus, dass für jeden Alkylierungsgrad der Zielanalyten ein entsprechender interner Standard als Bezugsgröße zur Verfügung steht, hier zwei Propyl- und zwei Heptylverbindungen.

Tab. 2: Untersuchte Organozinn-Kationen nach DIN 38407-F13 (rot) und verwendete interne Standards (blau)

Org. Gruppe	Alkylierungsgrad			
	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-
Butyl	●	●	●	●
Octyl	●	●		
Phenyl			●	
Cyclohexyl			●	
Propyl			●	●
Heptyl	●	●		

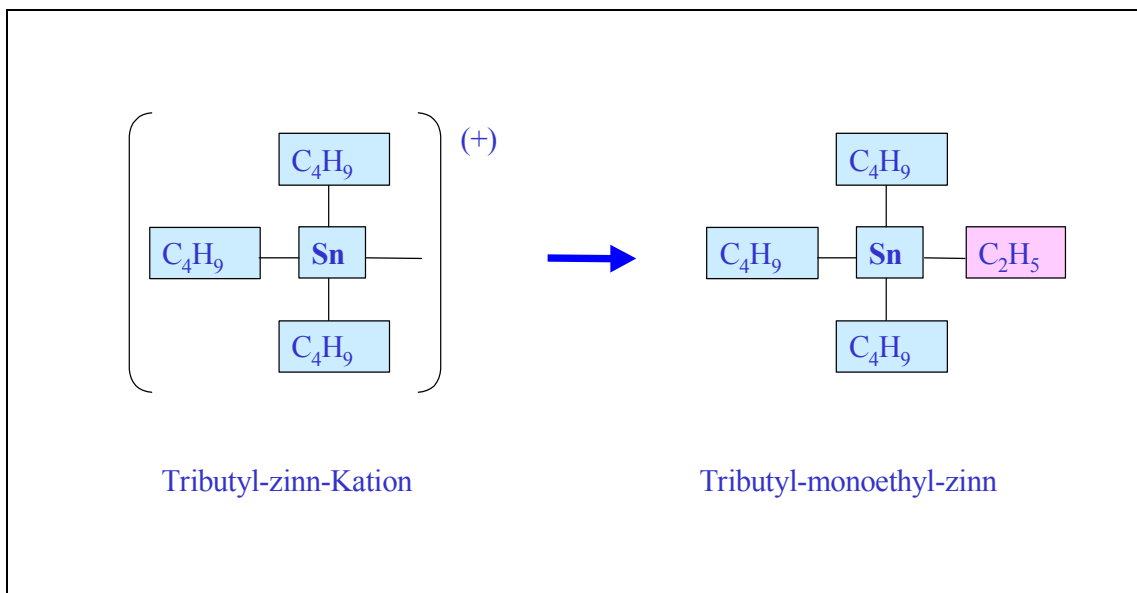


Abb. 13: Ethylierung eine trialkylierten Organozinn-Kations (TBT)

Die Organozinn-Kationen sind in der vorliegenden Ionen-Form schwierig messbar. Es ist erforderlich, sie mit einem chromatographischen Verfahren aufzutrennen und dann einem geeigneten Detektor zuzuführen. Üblicherweise erfolgt die Auftrennung mit der Kapillar-Gaschromatographie. Dazu müssen die Kationen vorher mit Hilfe einer chemischen Reaktion (Derivatisierung) in nichtionische und verdampfbare Verbindungen umgewandelt werden. Die DIN sieht die Derivatisierung mit einem Ethylierungs-Reagenz vor, aber auch die Umsetzung mit Propyl- oder Pentyl-Reagenzien ist möglich (Abb. 13). Als Detektoren werden überwiegend Massenspektrometer (GC/MS) oder Atomemissionsspektrometer (GC/AED) eingesetzt. Der

Vorteil der GC/MS besteht darin, dass die Identifizierung der Peaks im Chromatogramm sowohl über die selektiven Massen der Molekülfragmente als auch über die Retentionszeiten erfolgt. Da die MS-Chromatogramme aber insgesamt wesentlich signalreicher sind, müssen zur Absicherung zusätzliche Fragmentmassen als Qualifier detektiert werden, wobei sich auch die charakteristischen Isotopenverhältnisse des Zinns einbeziehen lassen (Abb. 14).

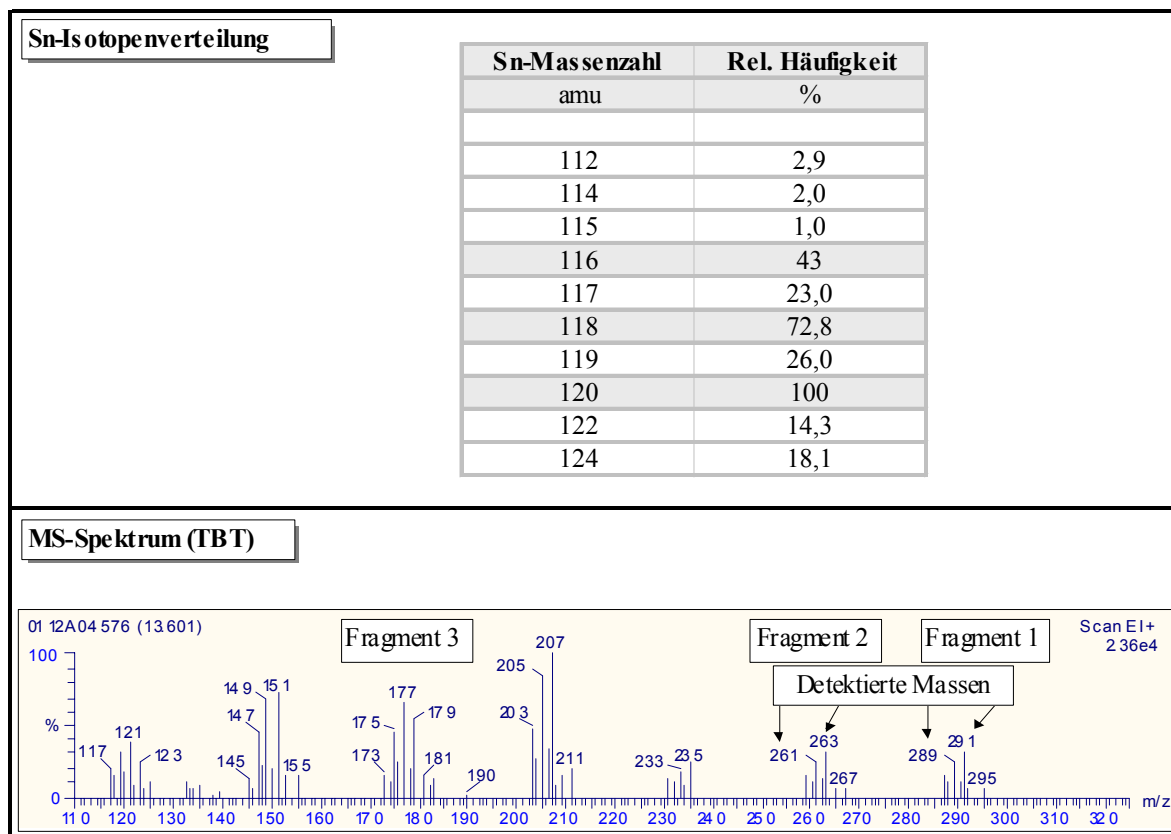


Abb. 14: Fragmente des Tributylzinns mit typischen Isotopenverhältnissen bei der Messung mit GC/MS im EI-Modus

Der AED-Detektor misst sehr selektiv das Zinn in den einzelnen Substanzen, die Identifizierung erfolgt aber nur über die Retentionszeit.

Die beim BSH bisher untersuchten Wasserproben wurden entsprechend der DIN 38407 aufgearbeitet und mit GC/MS gemessen.

2.5.2.1 Untersuchung von Wasserproben

Mit der Untersuchung von Seewasserproben aus der Deutschen Bucht wurde 1999 begonnen. Die Entnahme der Proben erfolgte auf See mit 10-Liter Glaskugelschöpfern. Die Derivatisierung erfolgte unmittelbar nach der Probennahme bei pH = 4,5 Natrium-tetraethylborat, die gebildeten

Derivate wurden mit Hexan durch flüssig/flüssig-Extraktion aus der Wasserprobe extrahiert und abgetrennt. Die Aufkonzentrierung der Extrakte auf ca. 0,5 ml und die Messung am GC/MS-System erfolgte im Labor an Land.

Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgte in den ersten Jahren durch selbst hergestellte Kalibrierlösungen entsprechend der DIN, da die zur Messung kommenden Ethyl-derivate der Organozinn-Kationen in reiner Form nicht kommerziell erhältlich waren. Inzwischen sind zertifizierte Lösungen von QUASIMEME erhältlich, Messungen im Jahr 2003 wurden damit durchgeführt.

Auf eine Aufreinigung der zur Messung kommenden Extrakte wurde in den ersten Jahren verzichtet, da sich die Störung durch Matrixbestandteile und Nebenprodukten durch die Derivatisierung in Grenzen hielt. Allerdings wird die GC-Trennsäule relativ schnell verschmutzt, sodass im Jahr 2003 die in der DIN beschriebene Reinigung der Extrakte mit Kieselgel und Hexan/Aceton-Eluent angewendet wurde.

2.5.2.2 Untersuchung von Sedimentproben

Prinzipiell ist die gültige DIN-Methode für Wasser auch für Sedimentproben anwendbar, allerdings sind einige matrixbedingte Anpassungen erforderlich. Während im Wasser die zu analysierenden Organozinn-Kationen für die Derivatisierung überwiegend gelöst zur Verfügung stehen, müssen diese aus der Sedimentmatrix, bestehend aus mineralischen und organischen Partikeln, zunächst desorbiert werden. Darüber hinaus wird wesentlich mehr Derivatisierungsmittel verbraucht, weil ein Teil für Nebenreaktionen mit der organischen Matrix verlorengelht. Kationenfreisetzung, Derivatisierung und Extraktion verlaufen offensichtlich wesentlich langsamer als bei der Aufarbeitung von Wasserproben. Die besten Ergebnisse wurden bisher durch mehrmaliges Zugabe von Ethylierungsreagenz und mehrfaches Extrahieren erhalten. Die Aufreinigung der Extrakte ist unbedingt erforderlich, bei Sedimenten mit hohem organischen Anteil ist die beschriebene Kieselgelmethode aber kaum noch ausreichend, sodass zuletzt mit einer Kombination aus Kieselgel und Aluminiumoxid gearbeitet wurde. Insgesamt ist die Methode aber noch nicht validiert, da Reproduzierbarkeit und Wiederfindungsraten von Substanzadditionen zu Sedimentproben noch nicht zufriedenstellend waren, insbesondere bei den mono- und dialkylierten Verbindungen. Erste Untersuchungen von Proben aus der Deutschen Bucht vom Mai 2003 wurden mit feuchtem Gesamtsediment durchgeführt. Auf Trocknung und Siebung wurde aus Sicherheitsgründen verzichtet, da die OZKs nicht ausreichend stabil sind und insbesondere Minderbefunde bei TBT auftreten könnten. Für eine

Normierung der Ergebnisse auf bestimmte Kornfraktionen oder den Gehalt an organischer Substanz (TOC) müssen bei Bedarf Probenaliquote aufgearbeitet werden.

2.5.3 Qualitätssicherung

Voraussetzung für zuverlässige Messergebnisse ist vor allem die störungsfreie Aufarbeitung der Proben bis zum aufkonzentrierten Extrakt. Wichtig ist die Kontrolle bezüglich Vollständigkeit der Derivatisierung und der Extraktion, sowie die Kontrolle über mögliche Verluste bei der Aufkonzentrierung und dem Aufreinigen der Extrakte. Durch die Zugabe eines Gemisches aus mehreren internen Standards zu Beginn der Aufarbeitung kann bereits eine ausreichende Kontrolle erzielt werden, so wie in der DIN-Methode vorgeschlagen. In diesem Fall handelt sich um drei Kationen sowie um eine tetraalkylierte Substanz, die nicht mit Ethylierungsreagenz umgesetzt werden muss sondern direkt messbar ist (Tab. 2). Bei korrektem Ablauf der Analysen müssen die Messgrößen (Peakflächen) dieser vier Standards immer im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Diese Werte müssen in Abhängigkeit vom verwendeten Messgerät am Anfang empirisch ermittelt werden. Da es sich bei den Peakflächen um absolute Messgrößen handelt ist ein stabiles Messsystem Voraussetzung.

Liegen Störungen im Verfahrensablauf vor, so wird es zu Unterschieden zwischen den Messgrößen der vier internen Standards kommen. So werden bei nicht vollständiger Derivatisierung die drei Kation-Standards Minderbefunde aufweisen, während die tetraalkylierte Substanz in voller Größe erscheinen muss. Bei schlechter Extraktion der Derivate aus der Probe sind nach unseren Erfahrungen eher die beiden Heptylverbindungen betroffen. Verluste durch zu schnelles oder zu weites Aufkonzentrieren im Rotationsverdampfer betrifft zuerst das Tripropylzinn mit dem niedrigsten Siedepunkt. Um die Möglichkeiten der Kontrolle noch zu erweitern, haben wir im Rahmen der Methodenentwicklung noch zwei weitere tetraalkylierte (pentylierte) interne Standards eingesetzt, wobei der eine am Anfang, der andere am Ende der Aufarbeitung zugegeben wird. Mit den so geschaffenen Möglichkeiten der Verfahrenskontrolle müssen jetzt Erfahrungen gesammelt werden und können dann gegebenenfalls in die Vorschrift eingehen.

Drei der in der DIN-Methode aufgeführten Zielanalyten wurden in Seewasserproben und marinen Sedimenten bisher nicht oberhalb der Nachweisgrenze gefunden und werden in der jetzigen modifizierten BSH-Methode nicht weiter untersucht. Eine Übersicht der aktuellen Verbindungen und internen Standards zeigt Tab. 3.

Tab. 3: Untersuchte Organozinn-Kationen (rot) und interne Standards (blau) nach modifizierter BSH-Methode

Org. Gruppe	Alkylierungsgrad			
	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-
Butyl	●	●	●	
Octyl		○		
Phenyl	●	●	●	
Cyclohexyl				
Propyl			○	●
Heptyl	○	○		
Pentyl				○
Tricyclohexypentyl				○

2.5.4 Ergebnisse

Während mehrerer Seereisen in den Jahren 1999 bis 2002 wurden Wasserproben aus der Deutschen Bucht und der Ostsee untersucht. Die gemessenen Konzentrationen von Organozinn-Kationen sind in den Abb. 15 bis Abb. 22 dargestellt. Zu den Sedimenten liegen noch keine endgültigen Daten vor, da die Verifizierung der Messmethode noch nicht abgeschlossen ist.

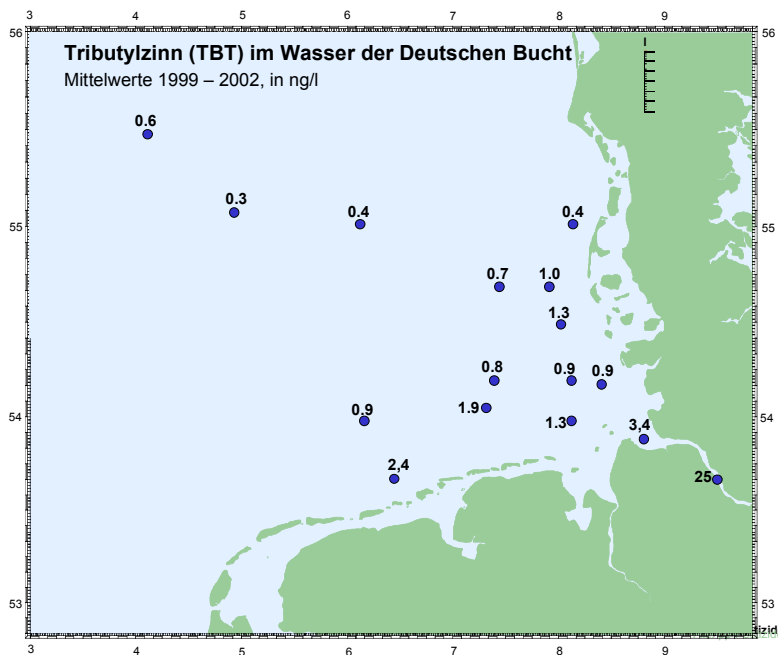


Abb. 15: Tributylzinn (TBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002

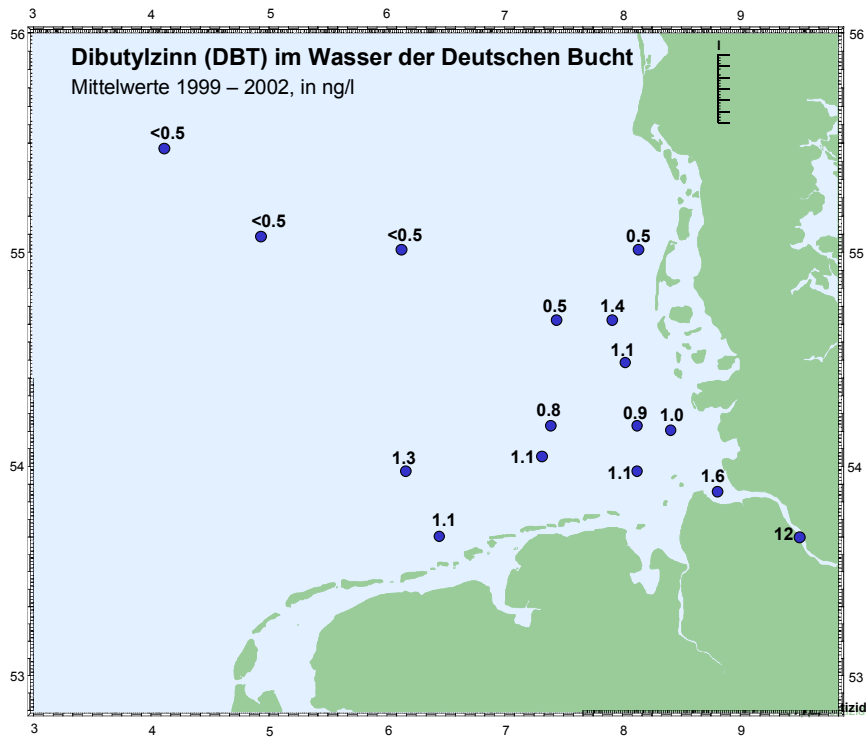


Abb. 16: Dibutylzinn (DBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002

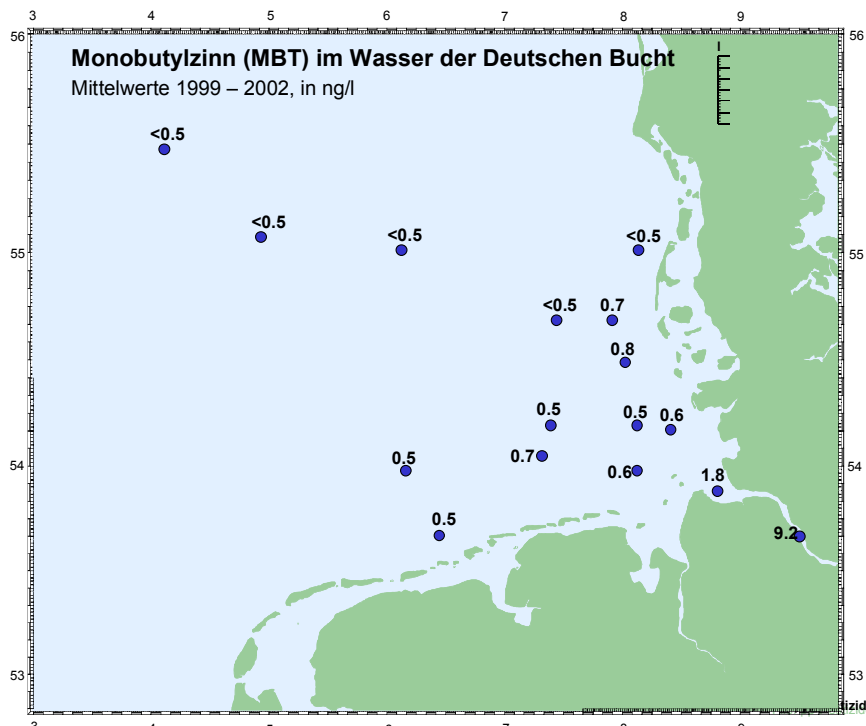


Abb. 17: Monobutylzinn (MBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002

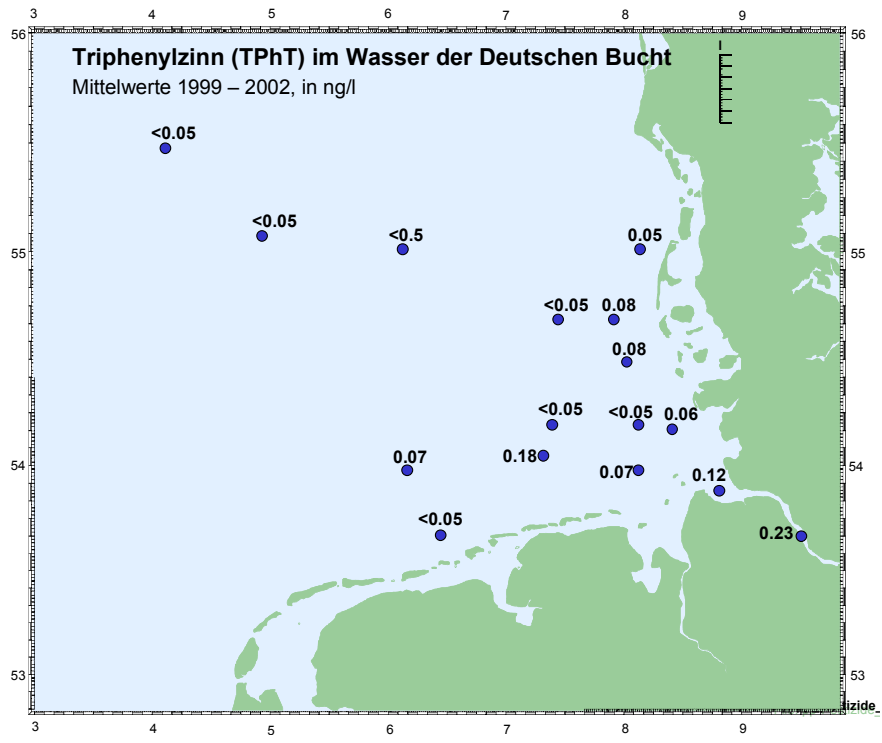


Abb. 18: Triphenylzinn (TPhT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002

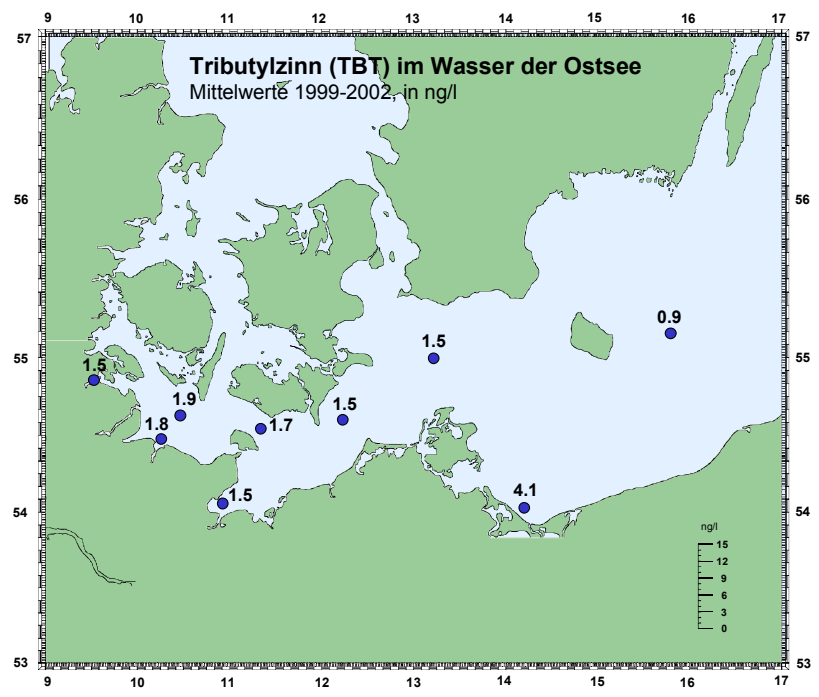


Abb. 19: Tributylzinn (TBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002

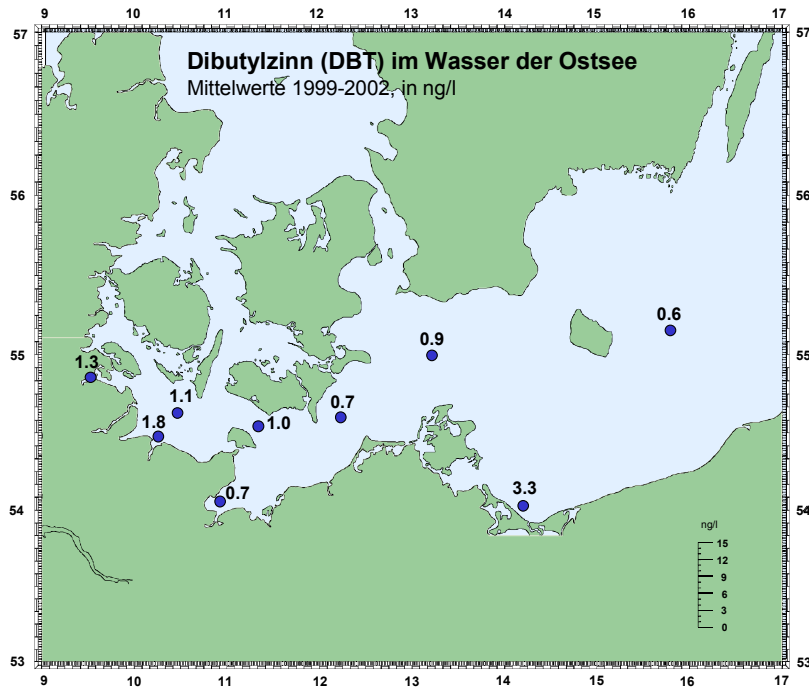


Abb. 20: Dibutylzinn (DBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002

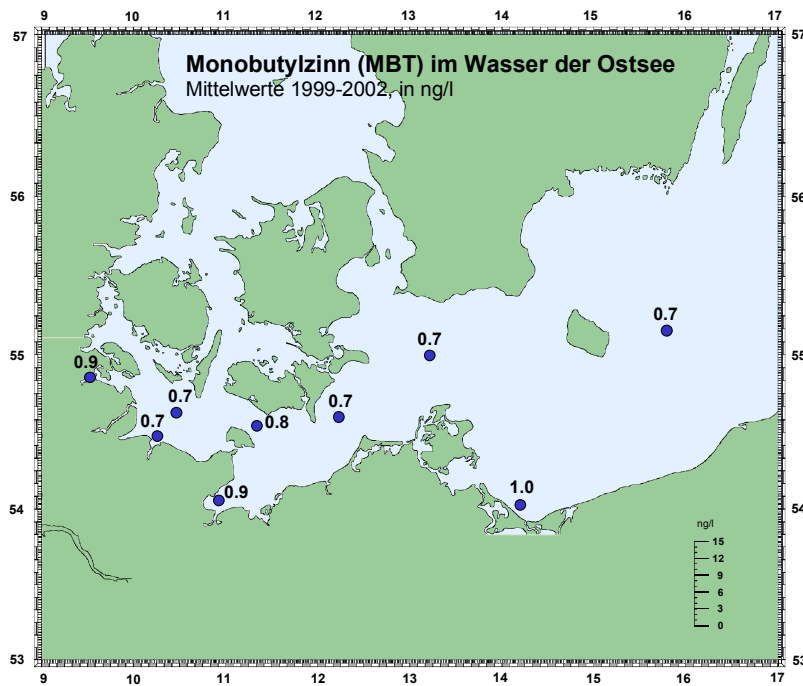


Abb. 21: Monobutylzinn (MBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002

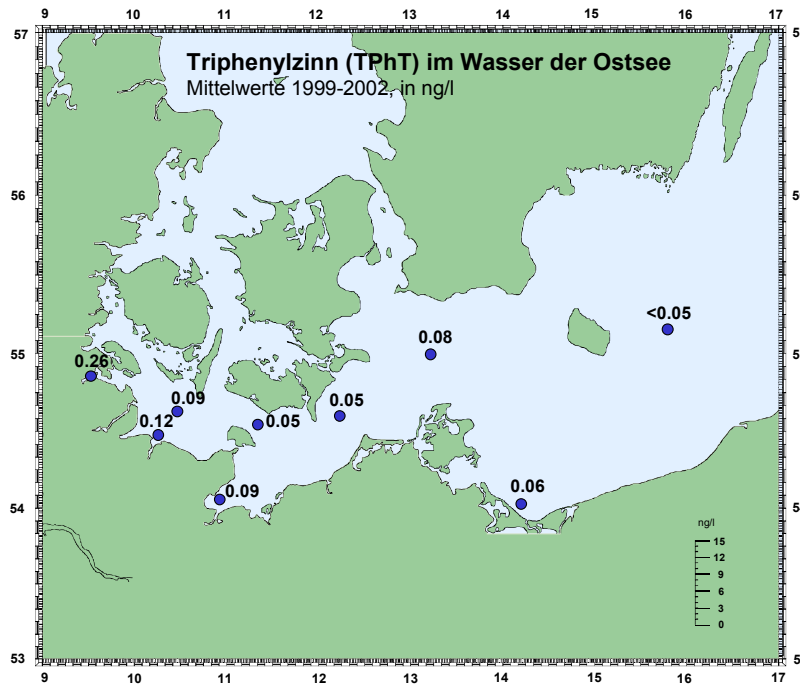


Abb. 22: Triphenylzinn (TPhT) im Wasser der Ostsee 1999-2002

2.5.5 Zusammenfassung

Die DIN 38407-F13 ist eine geeignete Grundlage für die Bestimmung von Organozinn-Kationen in Wasser, erfordert aber relativ viel Aufwand bezüglich der Verfahrenskontrolle. Mehrere interne Standards sind erforderlich, um alle Arbeitsschritte von Derivatisierung, Extraktion, Clean-up und Messung abzusichern. Für Seewasserproben ist das Verfahren in der beschriebenen Form allerdings bereits in der Nähe der Bestimmungsgrenze (ca. 0,3 ng/l), so dass nicht für alle Verbindungen bzw. Proben Messwerte erhalten werden. Würde die Analyse auf die trialkylierten Kationen TBT und TPhT beschränkt werden, wären Alternativmethoden bzw. Optimierungen des Verfahrens denkbar. Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen für den Küstenbereich der Deutschen Bucht Konzentrationen von 0,5 – 3 ng/l TBT bzw. unter 0,1 ng/l TPhT. Die Ergebnisse für die Ostsee liegen auf ähnlichem Niveau.

2.6 Optimierung der Chlorophyll *a*-Bestimmung, *N. Wasmund und I. Topp, Institut für Ostseeforschung Warnemünde*

2.6.1 Einleitung

Die Biomasse des Phytoplanktons natürlicher Gewässer ist nicht direkt bestimmbar, da die ebenfalls in den Proben enthaltenen Tiere, Bakterien und Detritus stören. Als indirekte Methode bietet sich aber die Bestimmung eines nur für Pflanzen typischen Inhaltsstoffes an, der zudem

einem relativ konstanten Anteil an der Biomasse ausmachen sollte. Ein solcher Stoff ist das Chlorophyll *a*, das photosynthetisch aktive Pigment aller Pflanzen. Leider ist sein Anteil an der Biomasse in Abhängigkeit von den Umweltbedingungen und artspezifischen Charakteristika variabel. Der Faktor zur Hochrechnung von Chlorophyll *a* auf Kohlenstoff ist beispielsweise in der Kieler Bucht besonders gering im Winter ($F = 10 - 16$); er steigt mit der Frühjahrsblüte an ($F = 22$) und erreicht sein Maximum im Sommer ($F = 80 - 110$), während die Algen der Herbstblüte wieder reicher an Chlorophyll *a* sind, um das geringere Licht effektiver zu nutzen ($F = 36 - 56$; Smetacek and Hendrikson (1979)). Diese Umrechnungen sind aber nicht Gegenstand unserer Betrachtungen, sondern wir beschränken uns auf die Chlorophyll *a*-Analyse.

Zur Chlorophyll *a*-Bestimmung stehen mehrere Methoden mit zahlreichen Modifikationen zur Verfügung, die durchaus zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Um beispielsweise in Monitoringprogrammen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss die Methode standardisiert werden, wie z. B. im HELCOM-Methodenhandbuch. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Laboratorien zu prüfen, werden Interkalibrierungen durchgeführt (z. B. Larsson et al. (1978), ICES/HELCOM (1996)). Die Unterschiede zwischen den Laboratorien haben ihre Ursache in methodischen Abweichungen. Die Auswirkungen der methodischen Modifikationen soll hier untersucht werden. Es werden die konkreten Arbeitsabläufe vorgeschlagen, die die beste Chlorophyll *a*-Ausbeute und die reproduzierbarsten Daten liefern.

2.6.2 Methode

Die Chlorophyll *a*-Methode erfolgt in verschiedenen Schritten, von denen die meisten hier untersucht werden sollen:

1. Die Probennahme mittels Wasserschöpfers muss die Gewinnung einer möglichst repräsentativen Probe gewährleisten, soll aber nicht Gegenstand unserer Betrachtungen sein.
2. Die Algen werden durch Filtration abgetrennt, Sie dürfen dabei nicht zerstört werden oder den Filter passieren.
3. Das in den Algen befindliche Chlorophyll *a* ist dann mit geeigneten Lösungsmitteln zu extrahieren.
4. Homogenisieren der Zellen soll Chlorophyll *a*-Ausbeute erhöhen.
5. Die Dauer der Extraktion beeinflusst die Chlorophyll *a*-Ausbeute.
6. Die Messung des Chlorophyll *a*-Gehalts des Extrakts geschieht spektrophotometrisch oder fluorometrisch.
7. Die Berechnung kann nach einer einfachen Formel, wie im HELCOM-Handbuch vorgeschlagen, erfolgen oder es kann eine Korrektur für Chlorophyll *b* und *c* (Jeffrey and Humphrey (1975)) oder für Phaeopigmente (Lorenzen (1967)) berücksichtigt werden.

8. Oftmals ist keine sofortige Extraktion und Messung möglich, so dass die Filter oder Extrakte gelagert werden müssen. Die Lagerungsbedingungen dürften großen Einfluss haben.

Das Experiment von 1996:

Eine natürliche Wasserprobe aus der Ostsee (dominiert von Dinoflagellaten) sowie 3 Kulturalgen (*Phaeodactylum tricornutum*, *Thalassiosira weissflogii*, *Microcystis aeruginosa*) wurden in parallelen Experimenten auf den Einfluss des Extraktionsmittels (90 % Aceton, 96 % Ethanol, immer bei Raumtemperatur), der Extraktionszeit (3 oder 24 h), der Homogenisation (mittels rotierendem Teflonstab) und der Lagerungsstrategie (3monatige Lagerung von Extrakten oder Filtern bei – 20 °C im Vergleich zur sofortigen Messung) untersucht.

Das Experiment von 2002:

Auf der Monitoring-Fahrt vom März 2002 wurden an 3 Stationen (011 = Fehmarnbelt, 113 = Arkonasee, 160 = Pommersche Bucht) verschiedene Wasservolumina filtriert, um den Einfluss der Filtrationsbedingungen zu ermitteln. Die Filter wurden sofort entweder in flüssigem Stickstoff (- 196 °C, später in Tiefkühlschrank – 80 °C überführt) oder im Tiefkühlschrank bei – 20 °C eingefrostet und nach 3 Wochen oder 3 Monaten in 90 % Aceton oder 96 % Ethanol extrahiert und gemessen.

2.6.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Jahres 1996 wurden in Abb. 23 zusammengefasst, obwohl hier unterschiedliche Proben eingehen, die gewisse artspezifische Abweichungen zeigen.

Proben, die sofort in Ethanol extrahiert und gemessen wurden, ergaben die höchsten Chlorophyll *a*-Werte; sie wurden in Abb. 23 als 100 % gesetzt. Aceton-Extraktion erbrachte akzeptable Werten nur nach Homogenisation. Die Extraktionszeit hatte wenig Einfluss; lediglich Acetonextraktion ohne Homogenisation war nach 3 Stunden noch deutlich geringer als nach 24 Stunden. Die Lagerung der Filter bei – 20 °C führte zu deutlich verringerten Chlorophyll *a*-Werten im Vergleich zur Lagerung der Extrakte oder zur sofortigen Extraktion und Messung.

Zu groß gewählte Probenvolumina verursachten Chlorophyll *a*-Verlust wegen Beschädigung der Zellen bei Filtrationszeiten von mehr als 10-15 min. Für die von uns benutzte empfindliche fluorometrische Messmethode erwiesen sich 250 ml Probenvolumen als optimal für durchschnittliche Ostseeproben (Abb. 24).

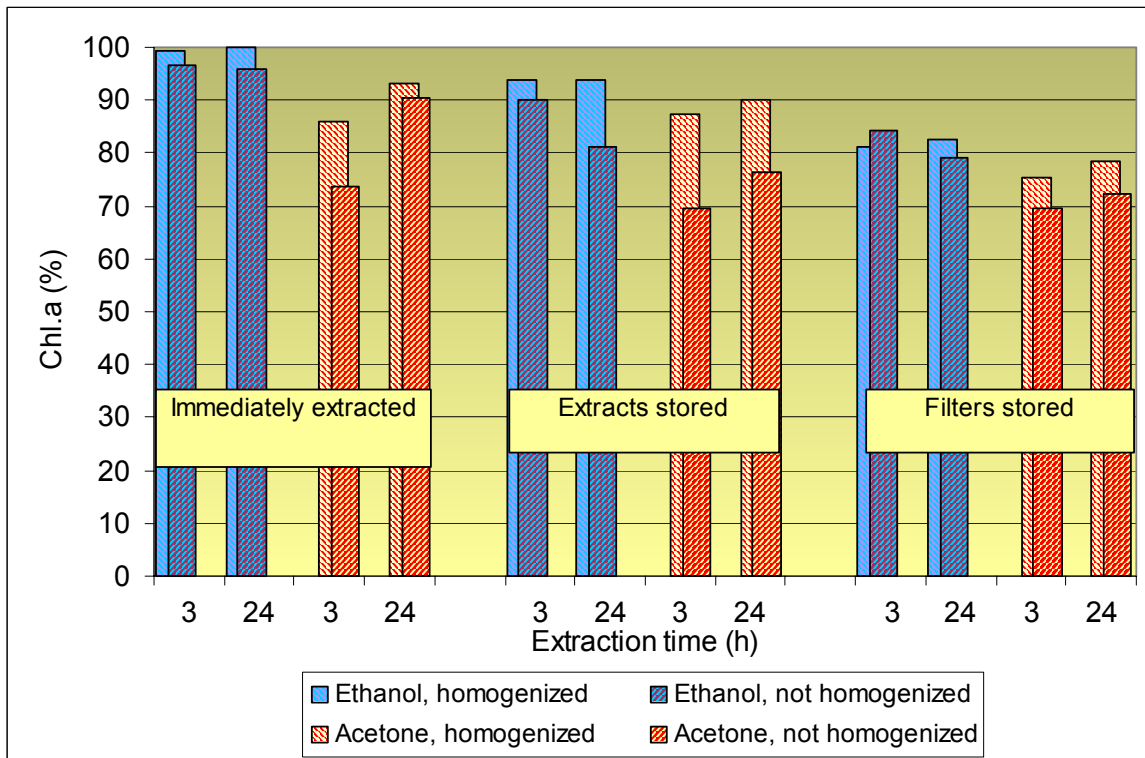


Abb. 23 Zusammengefasste Chlorophyll *a*-Daten aus natürlichen Proben und 3 Kulturalgen des Experiments vom Juli 1996, normiert auf den höchsten Wert als 100 %.

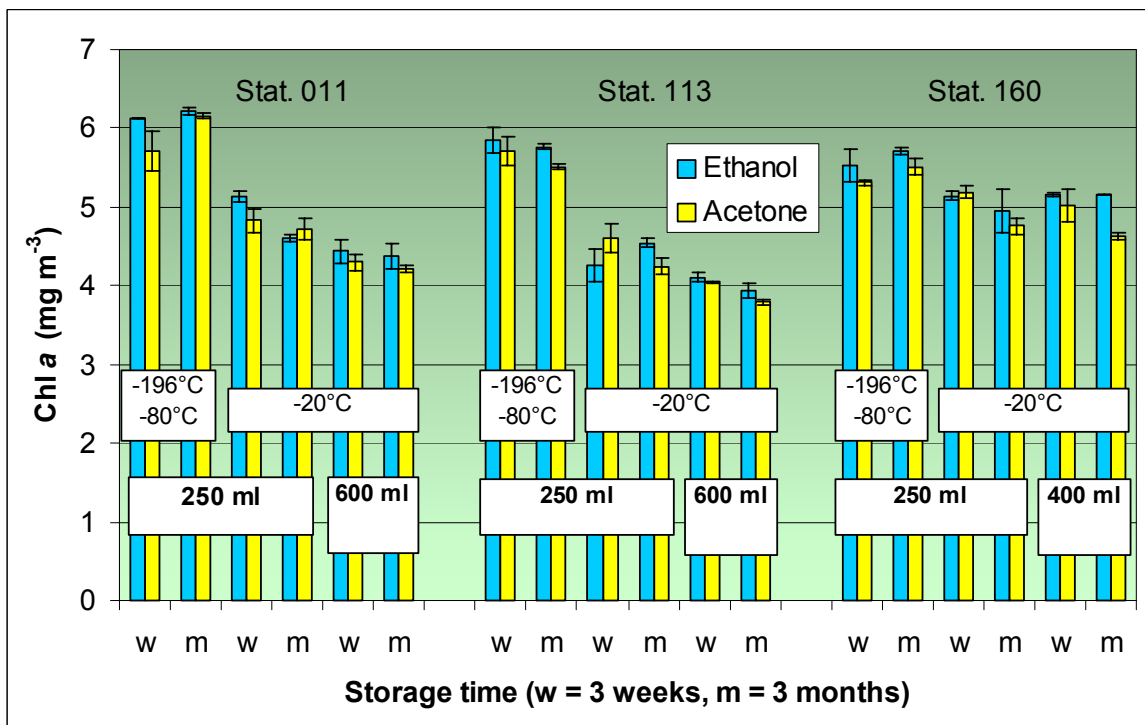


Abb. 24: Chlorophyll *a*-Konzentrationen (mit Standardabweichung) aus dem Experiment von März 2002 von 3 Stationen der südlichen Ostsee. Testung unterschiedlicher Filtrations-, Lagerungs- und Extraktionsbedingungen. Alle Filter homogenisiert.

Die bereits im Jahre 1996 beobachteten Verluste durch Lagerung der Filter bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten auch im Jahre 2002 beobachtet werden, ließen sich aber ausschließen, wenn die Filter in flüssigem Stickstoff Schock-gefrostet wurden. Danach können die Filter in $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden. Die Lagerungsdauer (3 Wochen oder 3 Monate) hat dann wenig Einfluss. Da im Experiment von 2002 grundsätzlich homogenisiert wurde, sind die Unterschiede zwischen Aceton- und Ethanolextraktion gering. Das im März 2003 wiederholte Experiment (hier nicht gezeigt) ergab dieselben Aussagen. Da im Jahre 2003 aber nicht homogenisiert wurde, war Ethanol dem Aceton gegenüber deutlich überlegen. Die geringeren Chlorophyll *a*-Konzentrationen nach Lagerung der Filter bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gingen einher mit Erhöhungen des Chlorophyll *a*-Abbauprodukts „Phaeopigment“ (hier nicht gezeigt).

Schlussfolgerungen

- Filtrationsvolumen nicht zu groß wählen (Filtrationsdauer sollte 10 min nicht überschreiten).
- 96 % Ethanol (kann vergällt sein) gegenüber 90 % Aceton bevorzugen, dann kann auf Homogenisieren verzichtet werden, während bei Aceton-Extraktion Homogenisieren erforderlich ist.
- Ist sofortige Messung nicht möglich, können die Extrakte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefrostet werden.
- Ist sofortige Extraktion nicht möglich, müssen die Filter unverzüglich in flüssigem Stickstoff eingefrostet werden (können anschließend in $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden).
- Lagerungszeit nicht zu lang wählen, hat aber wenig Einfluss bis zu 3 Monaten.
- Extraktionszeit hat wenig Einfluss im Bereich von 3 - 24 Stunden.

2.6.4 Literatur

ICES/HELCOM (1996):

Report of the ICES/HELCOM workshop on quality assurance of pelagic biological measurements in the Baltic Sea., pp. 1-38, ICES CM 1996/E:1, Warnemünde.

Jeffrey, S. W. and Humphrey, G. (1975):

New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. Biochem. Physiol. Pflanzen 167: 191-194.

Larsson, U.; Norling, L.; Carlberg, S.; Lööf, S.; Tolstoy, A.; v.Bröckl, K.; Elizarjeva, V.; Kaiser, W.; Lassig, J.; Mäkinen, I. and Melvasalo, T. (1978):

Intercalibration of methods for chlorophyll measurements in the Baltic Sea. Merentutkimuslaitoksen Julkaisu / Havsforskningsinstitutets Skrift 243: 63-76.

Lorenzen, C. J. (1967):

Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12: 343-346.

Smetacek, V.; Hendrikson, P. (1979):

Composition of particulate organic matter in Kiel Bight in relation to phytoplankton succession. *Oceanologica Acta* 2: 287-298.

HELCOM-Methodenhandbuch

<http://www.helcom.fi/Monas/CombineManual2/CombineHome.htm>

2.7 Vergleich verschiedener Methoden zur Biomasseabschätzung des Phytoplanktons, C.-D. Dürselen, AquaEcology

2.7.1 Einleitung

Ein Parameter mit dem oft die Biomasse planktischer Primärproduzenten angegeben wird, ist das Chlorophyll. Für bestimmte Fragestellungen ist dies aber nicht ausreichend. Auf der anderen Seite genügt es meist auch nicht lediglich die Zellzahlen der erfassten Arten anzugeben. Eine sehr kleine Art, die in hoher Anzahl im Ökosystem vorkommt, kann weniger bedeutend sein, als eine sehr große Art, die nur in verhältnismäßig geringer Abundanz vorhanden ist. Sobald es darum geht Stoffflüsse innerhalb der Nahrungsnetze von Trophiestufe zu Trophiestufe bzw. energetische Effizienzen zu ermitteln, ist es unerlässlich die Kohlenstoff-Biomasse zu kennen. Auch mathematische Ökosystemmodelle arbeiten überwiegend mit dem Grundelement des Lebens, dem Kohlenstoff.

Die Kohlenstoffbiomasse des Phytoplanktons in Freilandproben kann nicht gaschromatographisch (z. B. mit C/N-Analyser) bestimmt werden, da in solchen Proben auch andere organische Biomasse (Zooplankton, Bakterien, Detritus etc.) vorhanden ist und ein Trennverfahren der einzelnen Kompartimente bisher nicht existiert. Bestimmte Fragestellungen erfordern zudem die Angabe der Biomasse für die einzelnen Arten. Deshalb wird die Kohlenstoff-Biomasse auf indirektem Wege über das Biovolumen der Phytoplanktonzellen ermittelt. Dazu gibt es in der Literatur verschiedene Verfahren, die im Folgenden verglichen werden sollen.

2.7.2 Methoden

Der Weg bis zur Bestimmung des Biovolumens beim Phytoplankton soll hier nicht weiter beleuchtet werden. Ein Großteil der Schritte Probennahme und Fixierung, Probenlagerung, Schütteln und Ansetzen in Sedimentationskammern, Zählung und Bestimmen der Arten sowie Vermessung der Zellen ist Bestandteil spezieller Ringversuche in der Qualitätssicherung. Jeder

einzelne dieser Schritte beinhaltet schon eine gewisse Fehlerquelle. Das Biovolumen schließlich wird bestimmt, indem jeder Art ein geometrischer Körper zugeordnet wird und anschließend mit den vermessenen Dimensionen das Volumen der Zellen errechnet wird. Eine umfangreiche Sammlung zugeordneter Körper für über 800 Gattungen sämtlicher Algengruppen aus Phytoplankton und Mikrophytobenthos findet man in HILLEBRAND et al. (1999).

Zur anschließenden Konvertierung in die Kohlenstoffbiomasse existieren verschiedene Verfahren:

1. Der Kohlenstoffgehalt einer Zelle ist exponentiell abhängig von ihrer Größe. Das bedeutet, der Gehalt pro Zellvolumen ändert sich mit der Zellgröße:

$$C = a \cdot V^b$$

(C) Kohlenstoffgehalt in [pg];
(V) Zellvolumen in [μm^3];
(a) konstanter Faktor in [$\text{pg}/\mu\text{m}^3$];
(b) konstanter Faktor

Oft wird diese Gleichung auch in logarithmierter Form angegeben, wobei a' der Logarithmus des Faktors a aus obiger Gleichung ist:

$$\log C = a' + b \cdot \log V$$

Dieses Verfahren trägt besonders den Phytoplanktongruppen Rechnung, die große Vakuolen besitzen. In den Vakuolen befinden sich verhältnismäßig wenige organische Verbindungen, die Hauptbiomasse ist im Cytoplasma zwischen Zellwand und Vakuole lokalisiert. Das Verhältnis zwischen gesamtem Zellvolumen und Volumen der Vakuole ist bei kleinen Arten größer.

In den verschiedenen Literaturstellen werden die Faktoren a und b entweder für die gesamte Phytoplanktongemeinschaft angegeben oder getrennt für einzelne Gruppen, beispielsweise für Diatomeen und für alle anderen Gruppen (Flagellaten). Beispiele für diese Methode der Umrechnung sind zu finden in: EPPLEY et al. (1979), STRATHMANN (1967), TAGUSHI (1976), VIDAL (1978), PAVLOVSKAYA & KONDRATYEVA (1981), BLASCO et al. (1982), MOAL et al. (1987) und MONTAGNES et al. (1994).

2. Der Kohlenstoffgehalt der Zellen ist linear abhängig vom Zellvolumen. Damit unterscheidet sich der Gehalt pro Zellvolumen nicht mit sich ändernder Zellgröße.

$$C = CV \cdot A$$

(C) Kohlenstoffgehalt in [pg];

(CV) Zellvolumen in [μm^3];

(A) konstanter Faktor in [$\text{pg}/\mu\text{m}^3$]

Oft wird statt des Zellvolumens auch das Cytoplasmavolumen für die Berechnung benutzt:

$$C = PV \cdot B$$

(C) Kohlenstoffgehalt in [pg];

(PV) Cytoplasmavolumen in [μm^3];

(B) konstanter Faktor in [$\text{pg}/\mu\text{m}^3$]

Es ist jedoch fast immer unmöglich in der lichtmikroskopischen Routinearbeit die Breite des Cytoplasmakörpers zwischen Zellwand und Vakuole zu bestimmen. Deshalb wird unabhängig von der Zellgröße oft eine konstante Breite dieser Messgröße benutzt.

Meist wird der Konversionsfaktor für verschiedene taxonomische Gruppen unterschiedlich angeführt. Faktoren für diese Art der Umrechnung findet man z.B. in: STRICKLAND & PARSONS (1972).

3. Schließlich gibt es noch die Möglichkeit jeder Art einen festen Kohlenstoffgehalt zuzuordnen, völlig unabhängig von der Zellgröße. Allerdings wird bei häufig vorkommenden Arten dann meist zwischen verschiedenen Größenklassen unterschieden. Dieses Verfahren wird bisher beispielsweise für die Helgoland Reede Daten angewendet.

2.7.3 Datenvergleich der Methoden

Um die verschiedenen Verfahren und Faktoren zu vergleichen wurde ein realer Datensatz herangezogen. Es handelte sich um 24 ausgewertete Proben, die zwischen Januar und Juni im deutschen Wattenmeer jeweils an der gleichen Stelle gesammelt wurden. Für den Vergleich wurden jedoch lediglich die in den Proben gefundenen Diatomeen herangezogen, da es für diese Gruppe in der Literatur die meisten unterschiedlichen Faktoren gibt. Das Biovolumen wurde nach HILLEBRAND et al. (1999) bestimmt. Anschließend wurden darauf die für Diatomeen angegebenen unterschiedlichen Faktoren in der oben bereits zitierten Literatur angewendet.

Zunächst wurde die unterschiedliche Bewertung von großen und kleinen Arten anhand von *Odontella sinensis* und *Skeletonema costatum* dargestellt. Dazu wurde der Kohlenstoffgehalt pro μm^3 Zellvolumen berechnet. Wie Abb. 25 zeigt ist die Relation bei den verschiedenen Autoren ungleich. Der größte Unterschied existiert bei STRATHMANN (1967). Mit dieser Formel wird *Skeletonema costatum* etwa 11mal mehr Kohlenstoff pro Zellvolumen zugeordnet als *Odontella*

sinensis. Bei MONTAGNES et al. (1994) dagegen ist der Unterschied kaum wahrnehmbar. Durch die Unabhängigkeit von der Zellgröße gibt es naturgemäß bei STRICKLAND & PARSONS (1972) keinen Unterschied. Insgesamt fällt natürlich auch die große Spannweite der zugeordneten Kohlenstoffgehalte auf: von 0,04 pg C/ μm^3 bei der in Helgoland angewandten Methode bis zu 0,5 pg C/ μm^3 bei BLASCO et al. (1982) für *Skeletonema costatum* und von 0,005 pg C/ μm^3 bis 0,16 pg C/ μm^3 für *Odontella sinensis*.

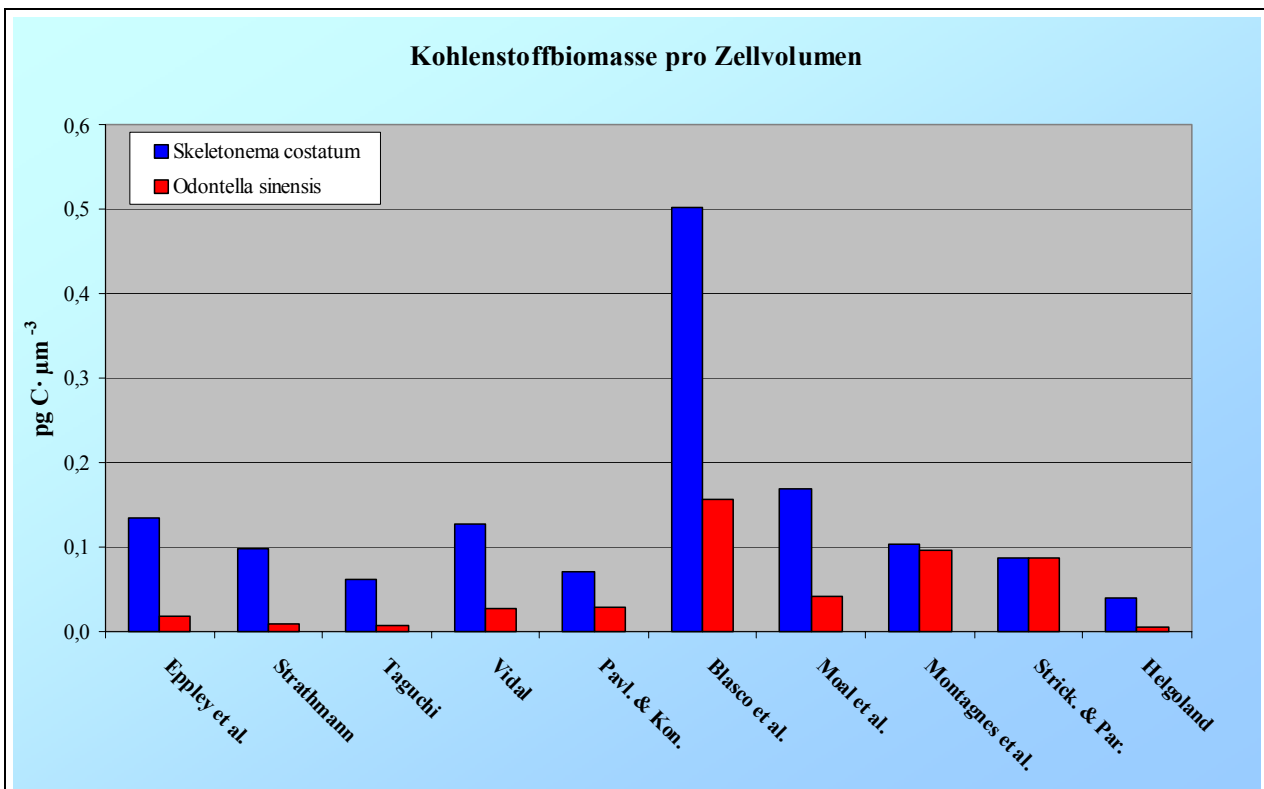


Abb. 25: Berechnete Kohlenstoffbiomasse pro Zellvolumen für eine kleine (*Skeletonema costatum*) und eine große Diatomeen Art (*Odontella sinensis*) nach den Angaben verschiedener Autoren.

Anschließend wurde für eine der Proben beispielhaft die gesamte Biomasse aller gefundenen Diatomeen nach den verschiedenen Verfahren berechnet. Abb. 26 zeigt, dass die Ergebnisse zwischen 74 und 832 $\mu\text{g C/l}$ variieren. Selbst wenn man die extreme Bewertung von BLASCO et al. (1982) nicht berücksichtigt, liegt der höchste kalkulierte Wert noch bei 265 $\mu\text{g C/l}$.

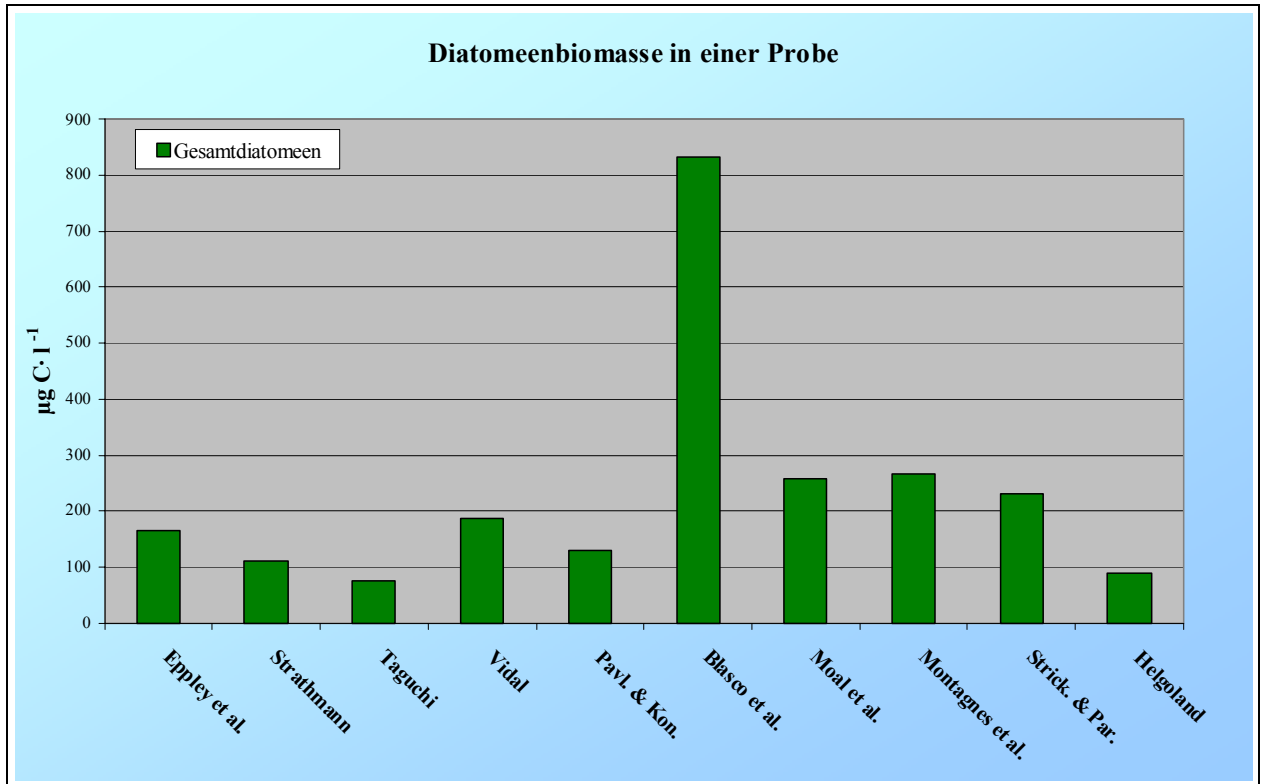


Abb. 26: Gesamte Diatomeenbiomasse in einer Probe kalkuliert nach den Angaben unterschiedlicher Autoren.

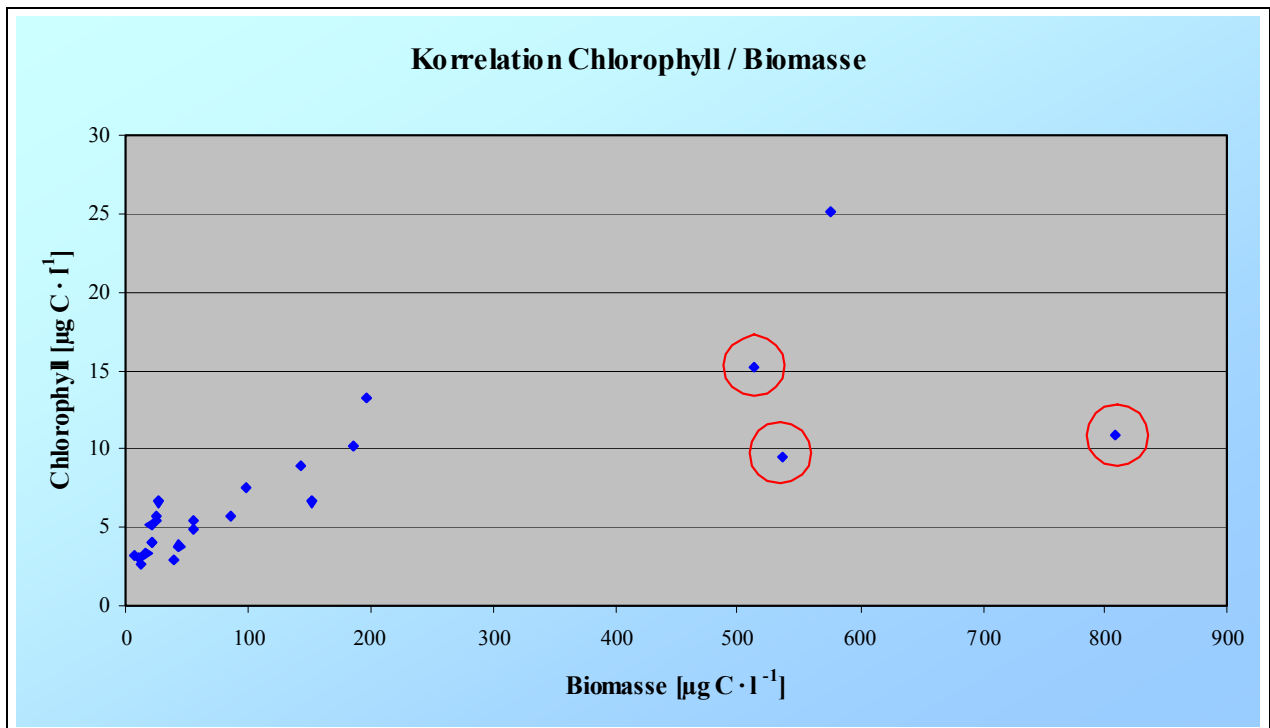


Abb. 27: Zusammenhang zwischen Chlorophyll und abgeschätzter Biomasse nach EPPLEY et al. (1979) für alle 24 Stationen.

Für den ausgewerteten Datensatz lagen ebenfalls Chlorophyllwerte vor. Beispielhaft wurden diese Chlorophyllwerte mit den nach EPPLEY et al. (1979) abgeschätzten Biomassewerten für alle Proben (jetzt inklusive aller Nicht-Diatomeen) verglichen (Abb. 27). Vernachlässigt man die drei Probenpunkte mit recht hoher Biomasse (rot eingekreist) - an diesen Stationen dominierten mittelgroße bis große Arten in hoher Zahl - so ergibt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den beiden Parametern mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.97.

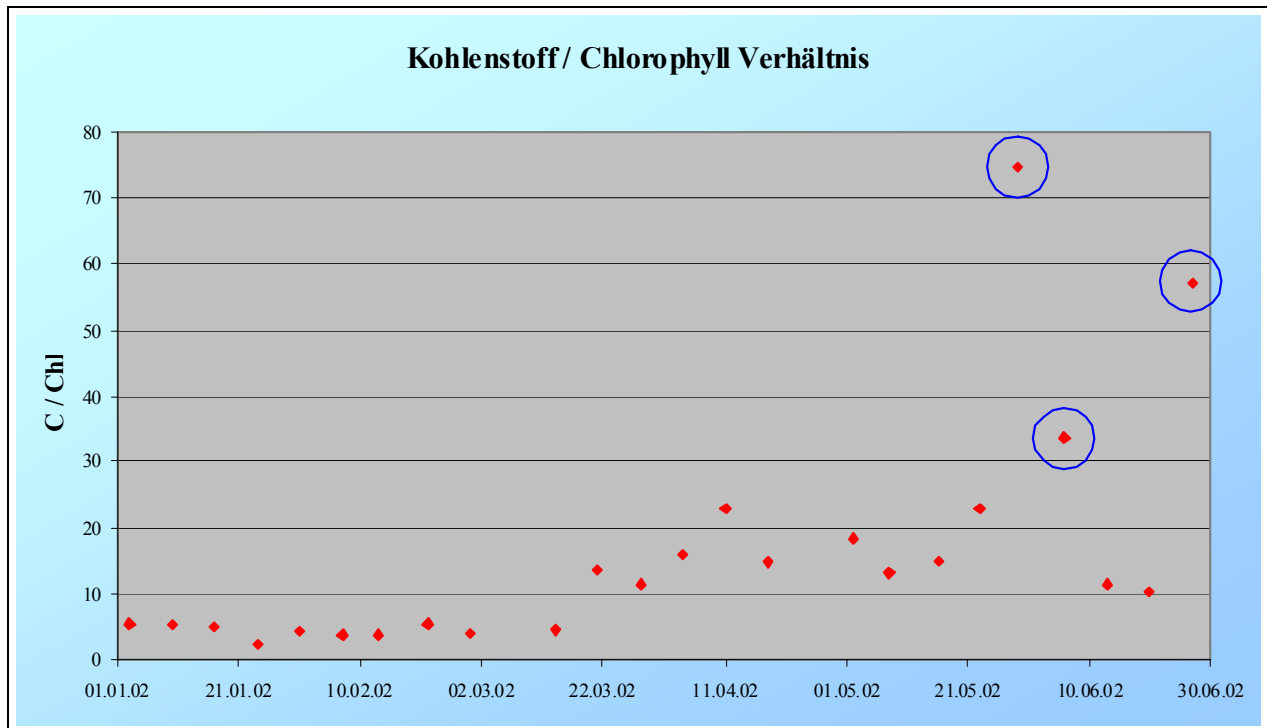


Abb. 28: Kohlenstoff zu Chlorophyll Verhältnis für alle Proben. Die Biomasse wurde für alle taxonomischen Gruppen nach EPPLEY et al. (1979) abgeschätzt.

Berechnet man nun das Kohlenstoff zu Chlorophyll Verhältnis mit diesen Werten, so zeigt sich das Dilemma (Abb. 28): selbst unter Berücksichtigung der enormen möglichen Spannweite des Verhältnisses, abhängig von einer ganzen Reihe von Parametern, sind die Werte viel zu niedrig (siehe dazu auch den Beitrag von Norbert Wasmund in diesem Bericht). Lediglich die eingekreisten Probenpunkte (die gleichen wie in Abb. 27) sind einigermaßen akzeptabel.

2.7.4 Diskussion

Für eine Abschätzung der Kohlenstoffbiomasse des Phytoplanktons ist auf jeden Fall eine nicht-lineare Methode zu bevorzugen. Vor allem für die Diatomeen mit ihren großen Vakuolen würde eine Zuordnung eines konstanten Kohlenstoffwertes pro Zellvolumen der Realität nicht gerecht werden. Feste Werte pro Art oder Größenklasse sind ebenfalls problematisch. Gerade Diatomeen

variieren sehr stark in der Größe und auch in ihren Proportionen. Das Beispiel der Methode aus den Helgoland Reede Daten zeigt, dass es in diesem Fall zu einer sehr starken Unterbewertung der Kohlenstoffbiomasse kommt.

Die hier verglichenen Methoden zeigen sehr starke Unterschiede in den Kohlenstoffgehalten der Phytoplanktonorganismen. Bei den Untersuchungen der jeweiligen Autoren, die zur Ermittlung der entsprechenden Faktoren führte, lag immer eine bestimmte (jeweils andere) ökologische Situation zugrunde (Nährstoffkonzentrationen bzw. -verhältnisse, Lichtverhältnisse, Artenzusammensetzung, etc.). Der Kohlenstoffgehalt der Phytoplanktonzellen hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, so dass für unterschiedliche Verhältnisse auch unterschiedliche Konversionsfaktoren zu erwarten sind. Verglichen mit Chlorophylldaten führten hier jedoch alle Literaturangaben zu einer starken Unterbewertung der Kohlenstoffbiomasse. Lediglich die Methode von BLASCO et al. (1982) würde einigermaßen brauchbare Ergebnisse liefern. Dort findet man jedoch nur Faktoren für Diatomeen, entsprechende Zahlen für andere taxonomische Gruppen fehlen.

Um zukünftig die sehr starken Unsicherheiten bei der Kohlenstoffabschätzung des Phytoplanktons zu minimieren sind noch eine ganze Reihe von intensiven Untersuchungen für die verschiedenen Algengruppen und unterschiedliche ökologische Situationen notwendig.

2.7.5 Literatur

Blasco, D.; Packard, T. T. & Garfield, P. C. (1982):

Size dependence of growth rate, respiratory electron transport system activity and chemical composition in marine diatoms in the laboratory. J. Phycol. 18, 58-63.

Eppley, R. W.; Reid, F. M. H. & Strickland, J. D. H. (1970):

Estimates of phytoplankton crop size, growth rate, and primary production. Bull. Scripps Inst. Oceanogr. 17, 33-42.

Hillebrand, H.; Dürselen, C.-D.; Kirschel, D.; Pollinger, U.; Zohary, T. (1999):

Biovolume calculation for pelagic and benthic microalgae. Journal of Phycology 35, 403-424.

Moal, J.; Martin-Jezequel, V.; Harris, R. P.; Samain, J. F. & Poulet, S. A. (1987):

Interspecific and intraspecific variability of the chemical composition of marine phytoplankton. Oceanol. Acta 10(3), 329-346.

Montagnes, D. J. S.; Berges, J. A.; Harrison, P. J. & Taylor, F. J. R. (1994):

Estimating carbon, nitrogen, protein, and chlorophyll a from cell volume in marine phytoplankton. Limnol. Oceanogr. 39, 1044-1060.

Pavlovskaya, T. V. & Kondratyeva, T. M. (1981):

Carbon content dependence on the cells' volume of the mass phytoplankton species from the Black Sea (in Russian). *Okeanolo-gia* 21, 523-528.

Strathmann, R. R. (1967):

Estimating the organic carbon content of phytoplankton from cell volume or plasma volume. *Limnol. Oceanogr.* 12, 411-418.

Strickland, J. D. H. & Parsons, T. R. (1972):

A practical handbook of seawater analysis. *Fish. Res. Board Can.* 167.

Tagushi, S. (1976):

Relationship between photosynthesis and cell size of marine diatoms. *J. Phycol.* 12, 185-189.

Vidal (1978):

zitiert nach Rocha, O., Duncan, A. (1985): The relationship between cell carbon and cell volume in freshwater algal species used in zooplankton studies. *J. Plankton Res.* 7, 279-294.

**2.8 Kohlenstoffgehalte der dominanten Zooplankter der Ostsee und deren Relation zur Körpergröße,
P. Köster, Institut für Ostseeforschung Warnemünde**

Akkurate Messungen von individuellen Biomassen von Copepoden sind die Voraussetzung für Stoffflussberechnungen zwischen trophischen Ebenen wie dem Phytoplankton und dem zooplanktivoren Nekton. Für voll marine Systeme existieren viele Arbeiten über Biomasseanalysen von Zooplanktonindividuen (OMORI, 1970; DURBIN & DURBIN, 1978, PEARRE, 1980; UYE, 1982; CHRISTOU AND VERRIOPOULOS, 1993; SABATINI AND KIØRBOE, 1994), in denen verschiedene Methoden oder herkömmliche C/N-Analysatoren mit relativ hohen Messgrenzen von Trockenmasse benutzt wurden. Für die Ostsee mit ihrem brackigen Wasser müssen sensitivere Methoden angewendet werden, da die Ostseecopepoden sehr viel kleiner sind als Copepoden voll mariner Milieus wie z.B. *Calanus helgolandicus*. Versuche von HERNROTH (1985) oder CHOJNACKI (1983), die Biomasse von Mesozooplankton über das Volumen zu berechnen, können allerdings nur als grobe Annäherungen angesehen werden, da die Berechnung über verschiedene Umrechnungsfaktoren fehlerhaft ist. Eine Übersicht zeigt POSTEL et al. (2000) auf. Die mannigfaltige Auswahl an Konversionsfaktoren (CUSHING et al. 1958 u.a.) verhindert zusätzlich wichtige und einheitliche Richtlinien im Bezug auf Biomasseberechnungen, so dass Kalkulationen der Willkür unterliegen. Die Daten für Mesozooplankton der Ostsee, welche von der HELCOM verfügbar sind und auch vom ICES verwendet werden stellen nur sehr grobe Angaben über die Biomassen des Mesozooplanktons dar.

Für die Ostsee existieren Arbeiten von KANKAALA & JOHANSSON (1986) sowie TANSKANEN (1994), letztere betrachtete allerdings nur *Acartia bifilosa* und untersuchte zudem in Formalin (4 %) eingefrorene Tiere. Da Formalin selbst hohe Mengen an Kohlenstoff enthält und die Größe sowie Biomasse der Individuen stark beeinflusst (GIGUÉRE et al. 1989), müssen diese Analysen überdacht und überprüft werden. Diese beiden Arbeiten haben gemein, dass in ihnen die Mikro-Kohlenstoff-Methode nach SALONEN (1979) Anwendung fand. Dieser Methode liegt eine Gas-Infrarot-Analyse zugrunde, welche die Biomasse der Individuen in Form von CO₂ als Verbrennungsprodukt misst.

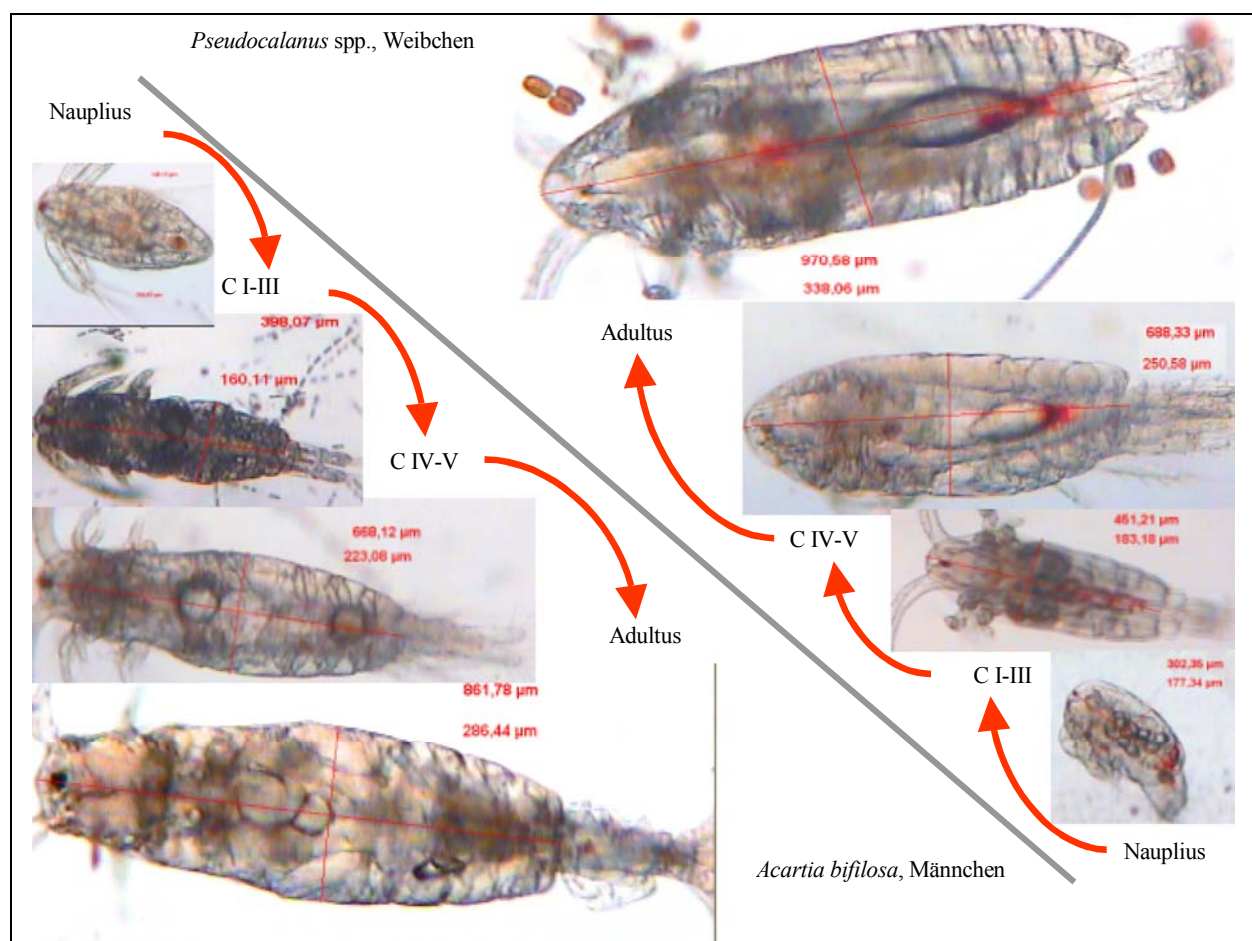


Abb. 29: Entwicklungsstadien (Nauplius bis Adultus) von *Pseudocalanus* spp. und *Acartia bifilosa*. Individuen nach Prosomenlänge sowie -breite vermessen.

Die Ziele der Studie bestanden darin, verlässliche individuelle Biomassen der dominanten Meso-zooplanktontaxa der südlichen Ostsee mittels der Mikro-Kohlenstoff-Methode nach SALONEN (1979), sowie die Länge und Breite der Prosomen der Individuen zu ermitteln (Abb. 29).

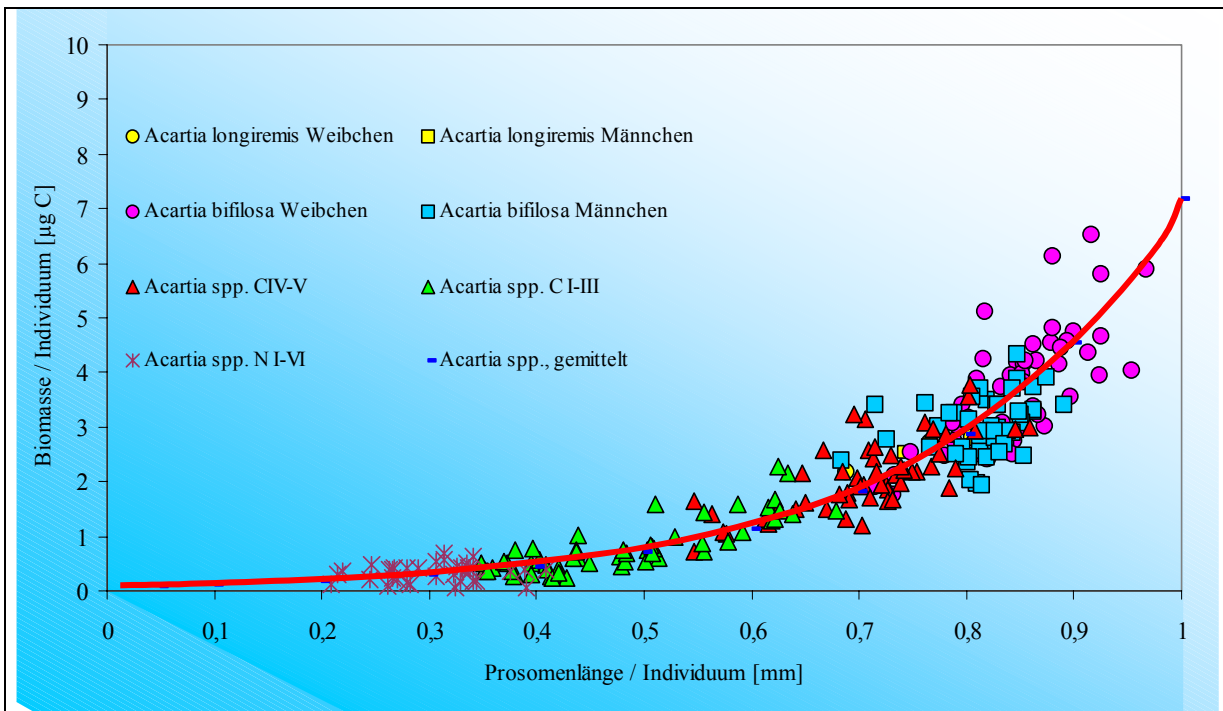


Abb. 30: Länge-Biomasse-Regression für *Acartia* spp.

Tab. 4: Kalkulation von Gesamtbiosmassen mittels HELCOM-Daten und neu ermittelten Regressionen für *Pseudocalanus* spp.

<i>Pseudocalanus</i> spp.	Ind./m ³	µg C (HELCOM)	µg C (Köster)
Weibchen	10.000	192.000,00	78.500,00
Männchen	10.000	192.000,00	60.600,00
Copepodit IV-V	30.000	144.000,00	110.700,00
Copepodit I-III	40.000	96.000,00	39.200,00
Nauplien	80.000	19.200,00	36.800,00
Summe	µg C	643.200,00	325.800,00
Summe	in %	197	100

Die Ergebnisse stellen exponentielle Länge/Breite-Biomasse-Regressionen dar, mit deren Hilfe zukünftig die Biosmassen von Copodenindividuen bequem über die Prosomenlänge- bzw. breite berechnet werden können. Umständliche und fehlerhafte Umrechnungen über Konversationsfaktoren können zukünftig vermieden werden. Gleichzeitig wurde der Einfluss des Konservierungsmittels Formalin auf die gemessenen Längen und Breiten quantifiziert, die o. g. Regressionen korrigiert und die von SALONEN & SARVALA (1980, 1985) vorgeschlagene und von JENSEN (1984) und TANSKANEN (1994) benutzte Methode der Kryokonservierung

mittels Formalin überprüft. Es wurde die Zusammenfassung von Entwicklungsstadien verschiedener Taxa für diesen Zweck geprüft, und der Einfluss von Formalin bedingter Schrumpfung quantifiziert. Es zeigten sich starke saisonale Biomassefluktuationen für alle untersuchten Mesozooplankton-Taxa.

Tab. 5: Kalkulation von Gesamtbiosmassen mittels HELCOM-Daten und neu ermittelten Regressionen für *Acartia bifilosa*

<i>Acartia bifilosa</i>	Ind./m ³	µg C (HELCOM)	µg C (Köster)
Weibchen	10.000	96.000,00	25.500,00
Männchen	10.000	196.000,00	25.700,00
Copepodit IV-V	30.000	72.000,00	63.300,00
Copepodit I-III	40.000	48.000,00	31.200,00
Nauplien	80.000	9.600,00	26.400,00
Summe	µg C	321.600,00	172.100,00
Summe	in %	187	100

Resultierend besteht nun die Möglichkeit für 11 von 23 regelmäßig in der Ostsee vorkommenden Mesozooplankton-Taxa, mit Schwerpunkt Copepoda und Cladocera, den Kohlenstoffgehalt nach meristischen Merkmalen aus formalinfixiertem Material zu berechnen. Auch können die unzureichenden Daten der HELCOM abgelöst werden und nun genaue Biomasseabschätzungen durchgeführt werden. Die Probenentnahme für die Arbeit erfolgte während der Ostseeterminfahrten des „Institutes für Ostseeforschung, Warnemünde“ (IOW). Die Bearbeitung soll weitergeführt werden, um zukünftig die Biomasse aller 23 Taxa mit vertrauenswürdigen Regressionen berechnen zu können.

3 Meeresmonitoring

3.1 Monitoring-Strategien, *H. Gaul, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie*

Ein oft gehörtes Argument zur Verbesserung des Monitoring lautet: "Mehr messen!" Der bessere Vorschlag lautet: "Planvoll messen!" Dazu muss man das chemische Verhalten der Messgröße in der Umwelt, ihre natürliche Variabilität und ihren Jahresgang kennen.

Ein paar Regeln für das Monitoring sollen erläutert werden:

1. Man soll nur "monitoren" was man versteht.
2. Man muss die Variabilität der Messgröße kennen.
3. Stationen sollen repräsentativ sein.
4. Benachbarte Stationen sollten sich signifikant unterscheiden.
5. Mischzonen sind für Monitoring wenig geeignet.
6. Trenddaten müssen vergleichbare Zustände erfassen.
7. Gelegentlich ist eine Revision erforderlich.

3.1.1 Messgrößen

Nur definierte Stoffe mit bekanntem Verhalten sind als Monitoring Größen geeignet. Monitoring Daten sollen schließlich von verschiedenen Laboren in vergleichbarer Qualität erhoben werden. Das geht nur bei definierten, bekannten Stoffen und mit eingeführten Methoden. Summenparameter sind beliebt aber fragwürdig, weil sie sich zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Gebieten unterschiedlich zusammensetzen und eine zahlenmäßige Vergleichbarkeit vortäuschen, die inhaltlich nicht besteht. Wenn sie mit einem Sensor einfach zu messen sind wie „Chlorophyll“, „Trübung“ oder „Gelbstoff“ sind sie bei Hydrografen beliebt. Diese sind über jede Messgröße glücklich, die plausible Strukturen zeigt, auch wenn nicht ganz klar ist, was man eigentlich misst.

Man sollte keine Größe monitoren nach der Devise: „erheben wir erst mal die Daten, später sehen wir, was man damit anfangen kann“.

3.1.2 Variabilität

Jeder Stoff in der Umwelt ist vielfältigen bio-geo-chemischen Prozessen und Veränderungen durch Einträge ausgesetzt. Sie wirken örtlich und zeitlich unterschiedlich stark und erzeugen auf diese Weise die natürliche Daten-Variabilität. Sie zeigt sich in Streuungen der Messwerte außerhalb des analytischen Fehlers in einem Gebiet ohne dominierende Einträge oder bio-geochemische Prozesse.

Bei gelösten Stoffen ergibt sich die Variabilität in der Spannweite die der betreffende Stoff innerhalb eines homogenen Gebietes annehmen kann. Präzise und quantitative Werte bekommt man aus der Salzgehaltskorrelation.

Bei Rückständen in Organismen erhält man die Variabilität aus den Einzelwerten einer nach Ort, Art, Jahrgang und Länge sortierten "homogenen" Gesamtprobe.

Bei Sedimenten ist die Diskussion über die natürliche Variabilität noch weitgehend spekulativ.

S - Korrelation

Es besteht ein linearer Bezug von Phosphat und Salzgehalt von S = 12 (und darunter) bis S = 34. Die Wölbung der Kurve nach oben ist zufällig, man findet es auch andersherum (Abb. 31). Ähnliche Korrelationen mit dem Salzgehalt bestehen auch für andere Nährstoffe.

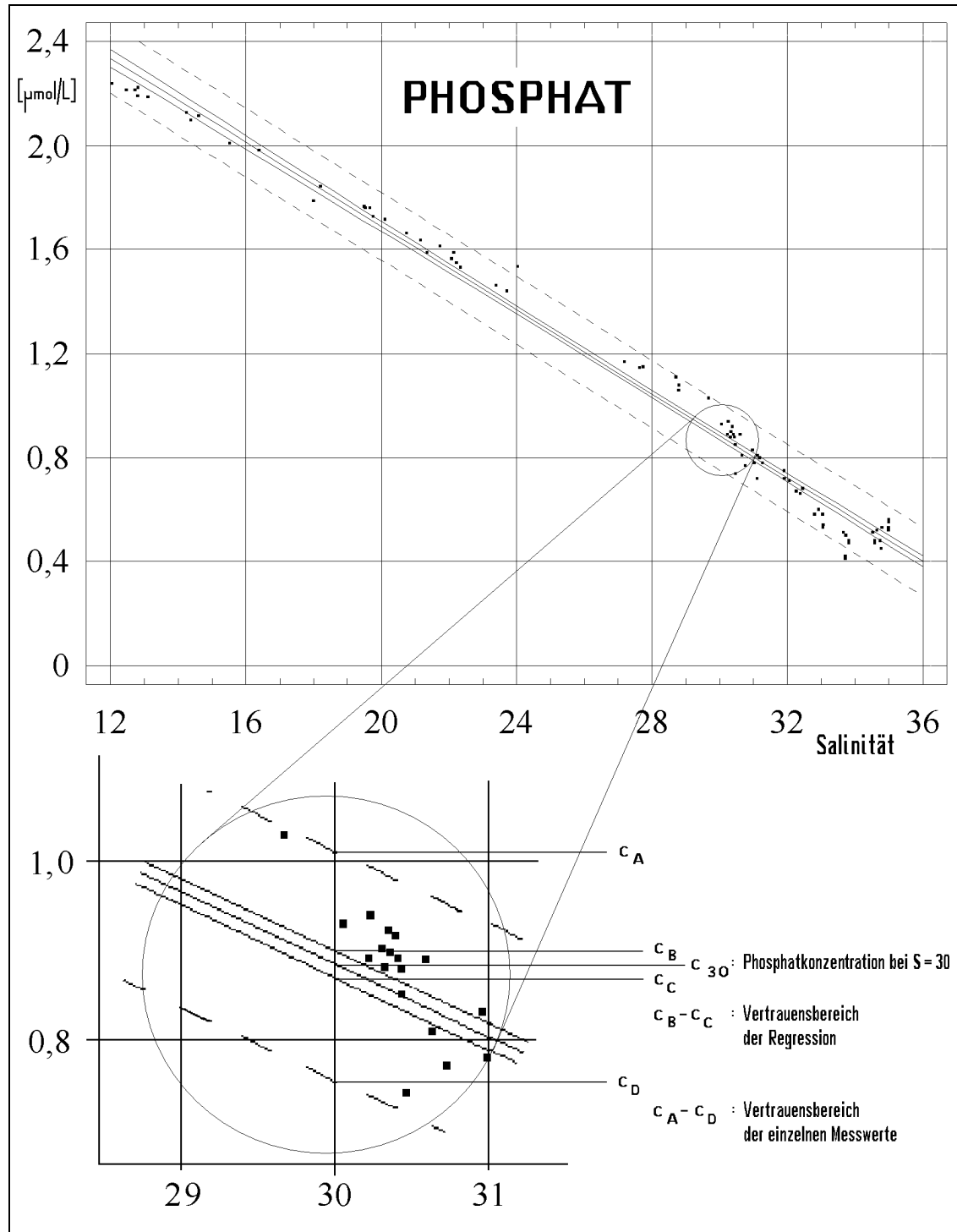


Abb. 31: Korrelation von Phosphat und Salzgehalt, Mittelwert und 95%-Wert bei S = 30

Auswertung

Aus der Korrelation zwischen Nährstoffen und Salzgehalt erhält man nicht nur mittlere Nährstoffkonzentrationen, wie hier bei $S = 30$, sondern auch die dazugehörige natürliche Streubreite der Daten als 95 %-Wert. Mit diesem Intervall werden Extremwerte und vermutliche Messfehler zuverlässig ausgeschlossen. Die natürlichen Bandbreiten der winterlichen Nährstoffkonzentrationen, betragen bei $S = 30$ im Küstenwasser 10 – 20 %, in der eigentlichen Deutschen Bucht, bei $S = 33$, werden es 20 – 30 % relativ. Diese hohe Bandbreite macht die Trenderkennung schwierig, verdeutlicht aber auch die Bedeutung der natürlichen Variabilität. Diese Bandbreite ist plausibel, denn die Nährstoffkonzentrationen sind auch im Winter das Ergebnis multifaktorieller Einflüsse, wenn auch weniger stark als im Sommer.

3.1.3 Repräsentative Stationen:

Bei Untersuchungen geht man häufig nach der Devise "pars pro toto" vor. Man entnimmt einen Teil des Materials zur Untersuchung den man für repräsentativ für das Ganze hält.

Ostsee

Für das Ostsee Monitoring (BMP) wurden nach diesem Prinzip repräsentative Stationen festgelegt. Es sind die tiefsten Punkte der Becken aus denen sich die Ostsee zusammensetzt. Die Streuung von Einzelwerten innerhalb eines Beckens, fern von Quellen, gibt eine Vorstellung über die natürliche Variabilität in diesem Becken. In den Becken sind die Konzentrationen ähnlich. Die austauscharme Situation in der Ostsee führt auch zu geringen Unterschieden in benachbarten Becken. Erst über größere Distanzen erkennt man signifikante Unterschiede (Abb. 32). Daraus ergibt sich, dass man bei schwachen Gradienten lange Strecken (und/oder viel Zeit) braucht, um sie als signifikante Veränderung erkennen zu können.

Beispiele für NICHT, oder nur begrenzt repräsentative Daten:

- Daten vom Kieler Leuchtturm oder dem Walkyrien Grund (Lübecker Bucht) stammen aus lokalen Auftriebsgebieten und sind daher nicht repräsentativ für die Meeresbecken in denen sie liegen.
- Daten von einem Steg oder einer Buhne können geeignet sein, mit vertretbarem Aufwand den Jahresgang wiederzugeben, sie sind aber nicht quantitativ aussagefähig für „die unendlichen Weiten da draußen“.

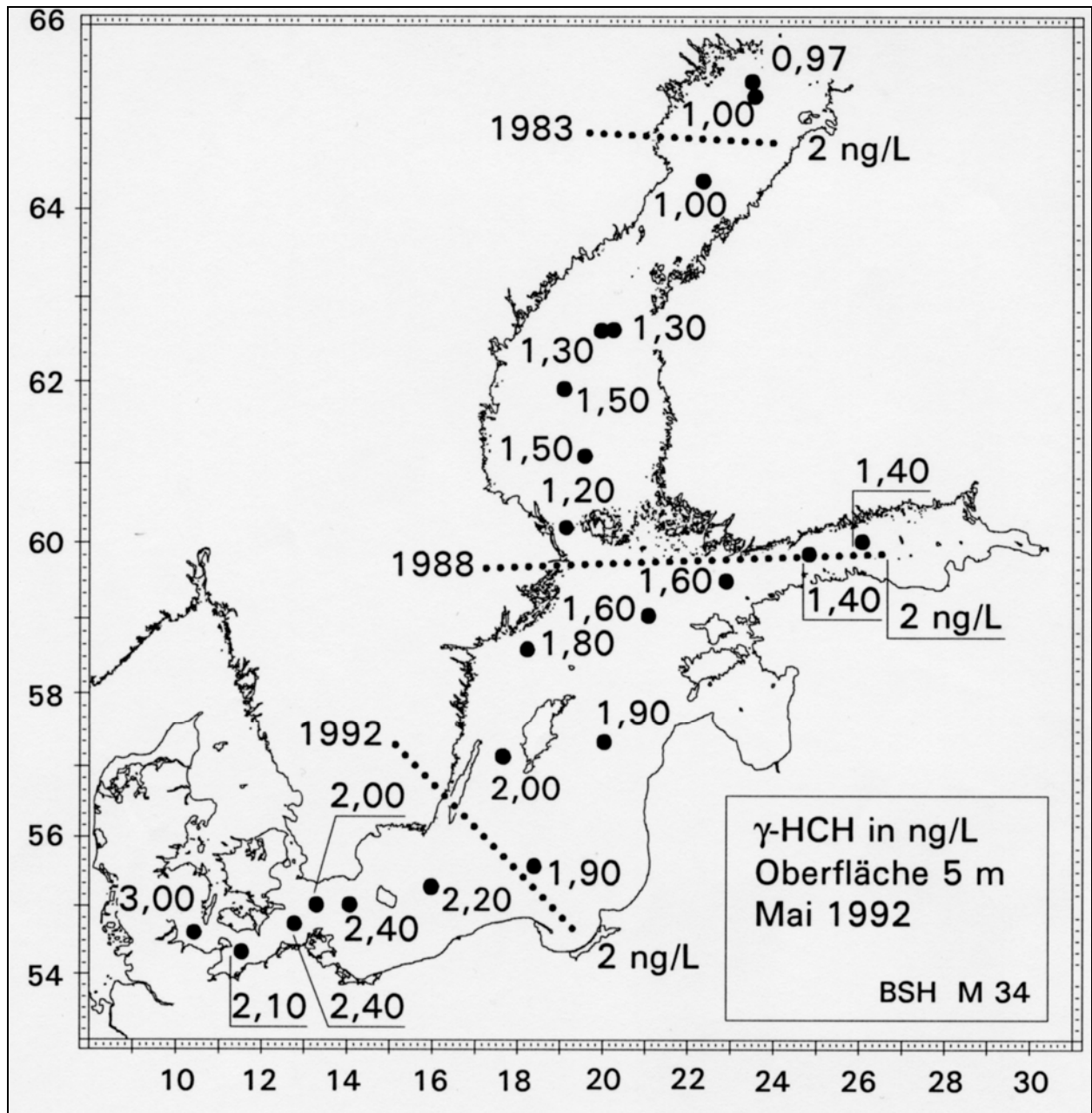


Abb. 32: Räumliche und zeitliche Verteilung von HCH. Der Verlauf der 2 ng/l-Isoplethen zeigt an, wie γ -HCH langsam aus der Ostsee ausgeschwemmt wird.

Nordsee

Wegen der hohen Dynamik durch Wasseraustausch und Gezeiten ist das Prinzip der repräsentativen Stationen in der Deutschen Bucht nicht anwendbar. Vergleichbar sind hier Konzentrationen bei gleichem Mischungsverhältnis von Fluss- und Meerwasser oder gleichem Salzgehalt, d. h. repräsentative Salzgehalte oder die Salzgehaltskorrelation.

3.1.4 Stationsabstände

Wenn man über eine Verteilung noch gar nichts weiß, sollte man äquidistante Abstände wählen, denn damit wird nichts präjudiziert. Hydrografen arbeiten häufig mit 30 nm Abstand. Das ist für Salzgehaltsstrukturen passend, nicht aber für andere Stoffe, die sich nicht oder weniger konservativ verhalten. Generell sollten die Abstände so groß sein, dass sich signifikante Unterschiede zwischen den Stationen ergeben. Gelegentliche Überlappungen von Ergebnissen sind zur gegenseitigen Stützung erwünscht, bei häufiger Redundanz wird zuviel Aufwand getrieben.

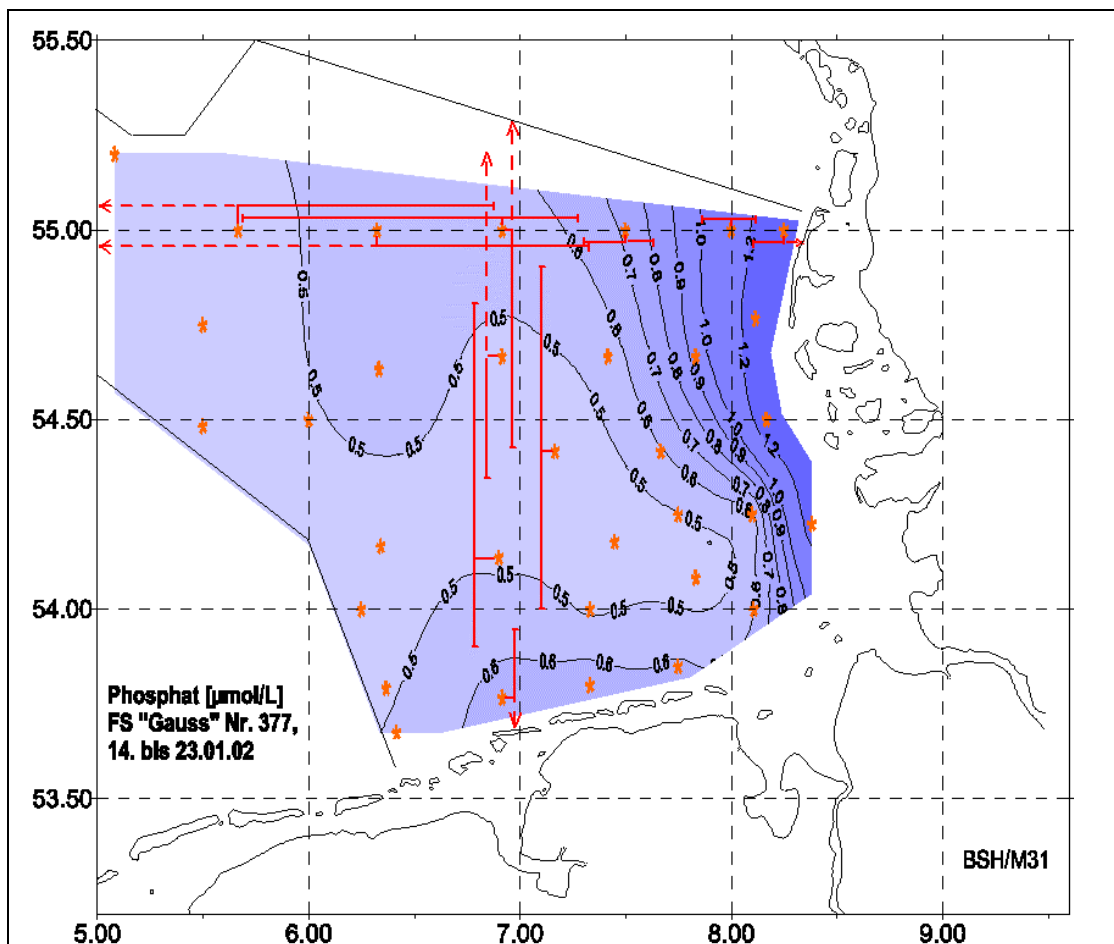


Abb. 33: Stationsnetz der Deutschen Bucht

Abb. 33 zeigt die Monitoring-Stationen des BLMP in der Deutschen Bucht. Auf einem W-O-Schnitt und einem N-S-Schnitt sind die Stationen mit dem Bereich ihrer räumlichen Repräsentanz wiedergegeben. Die Stationsdichte im küstennahen Bereich ist angemessen. In weiterer Entfernung ist sie dagegen mehr als ausreichend, da der Gradient flach und die Verteilung homogen wird.

3.1.5 Jahresgang:

Für die Auswahl des geeigneten Monitoring Zeitraums ist die Kenntnis des Jahresganges unumgänglich. Jahresverläufe sind stoffspezifisch und höchst unterschiedlich. Für das Trend-Monitoring sollte ein Zeit-Fenster auf einem Plateau gewählt werden, weil das Kalenderjahr nicht immer mit dem biologischen Jahr zusammenfällt und zeitliche Verschiebungen auf einem Plateau kleine, auf einer Spitze oder einem Wendepunkt aber große Auswirkungen haben.

Jahresgang Warnemünde

Für Trendermittlungen braucht man einen interannualen Vergleich zu einem aussagefähigen Zeitraum. Die Abb. 34 und Abb. 35 zeigen ein Beispiel aus dem Gebiet Warnemünde/Heiligendamm. Optimal scheint die Wahl für Nitrat zwischen Juni bis August auf klarem Plateau bei minimaler Variabilität. Leider zeigt es die Sommerlimitierung bei Nitrat = 0. Gut ist die Zeit zwischen Januar bis März wenn auch bei höherer Variabilität. Bei Phosphat legt der Jahres-Verlauf den optimalen Zeitraum ebenfalls für das Winterende fest.

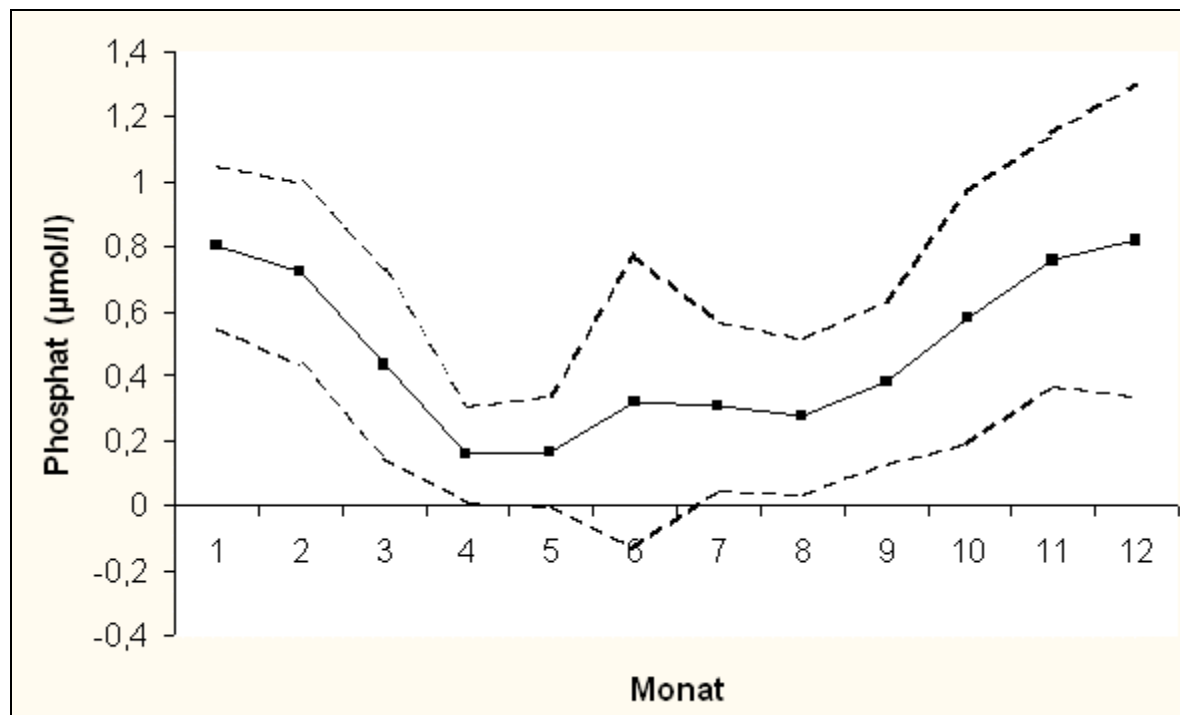


Abb. 34: Mittlerer Phosphatjahresgang mit Standard Abweichung vor Warnemünde/Heiligendamm von 1988 - 2004. Wöchentliche Messungen.

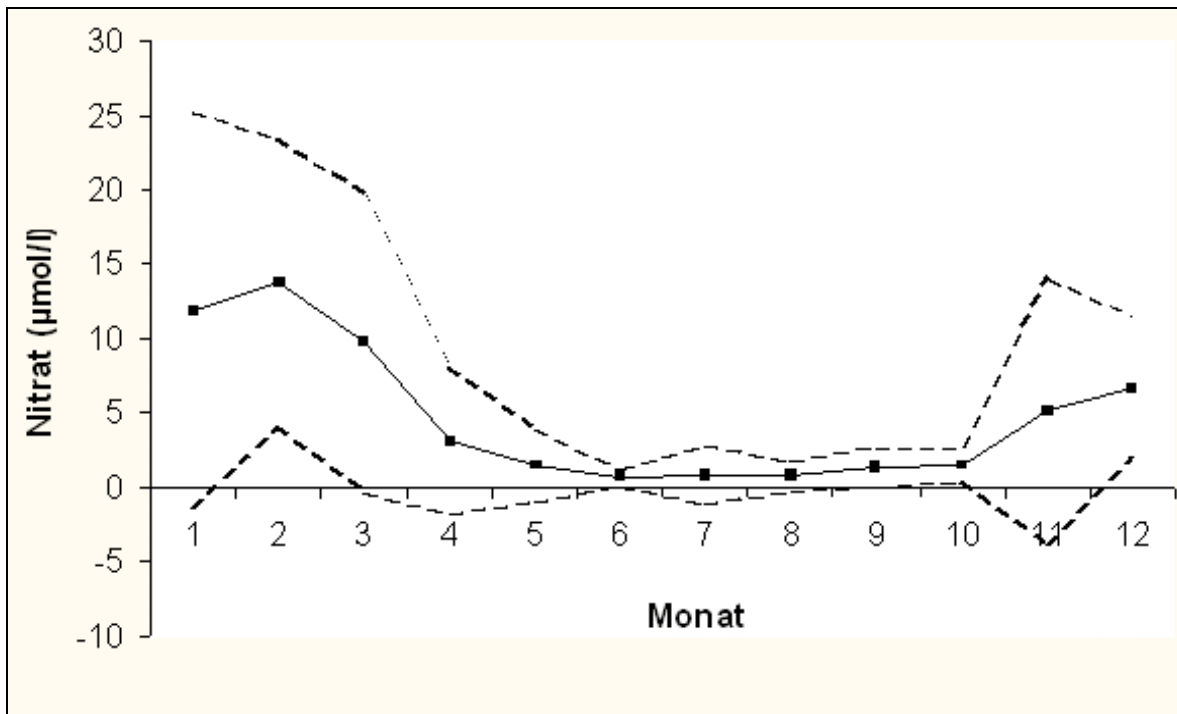


Abb. 35: Mittlerer Nitratjahresgang mit Standard Abweichung vor Warnemünde/Heiligendamm von 1988 - 2004. Wöchentliche Messungen.

3.1.6 Repräsentative Tiefen

Repräsentative Bereiche der Probenentnahme sind die Teilbereiche, in denen sich über mehrere Meter des Tiefenprofils nichts ändert. Das bedeutet für die Probenahme-Tiefe(n) Abstand halten:

- vom Boden, mit ev. aufgewühltem Sediment;
- von der Oberfläche mit Atmosphäreneinträgen oder Oberflächenfilm und
- von einer T/S Sprungschicht.

Im Bereich einer Sprungschicht treten starke Änderungen innerhalb weniger Meter auf, die Reproduzierbarkeit wird gering, und die Variabilität entsprechend hoch. Für das Monitoring (und Vergleichsmessungen) sind es ungeeignete Bereiche.

Den Salzgehalt einer Probe zu kennen ist ein Fortschritt. Man muss aber auch wissen, ob man sich oberhalb, innerhalb oder unterhalb einer Sprungschicht befindet, denn je nach dem sind die Proben und Ergebnisse repräsentativ oder aber zufällig und die Ergebnisse beliebig.

Hydrographie ist erforderlich, wenn auch nicht so viel wie uns manche Hydrografen einreden.

Tiefenprofil im östlichen Gotland Becken

Man erkennt an diesem Nitrat Profil (Abb. 36) mit Angaben zur Variabilität, wie mit Annäherung an die Sprungschicht die Variabilität zunimmt, in der Sprungschicht das Maximum erreicht und wieder zurückgeht. Für das Monitoring sind Bereiche hoher Variabilität zu meiden!

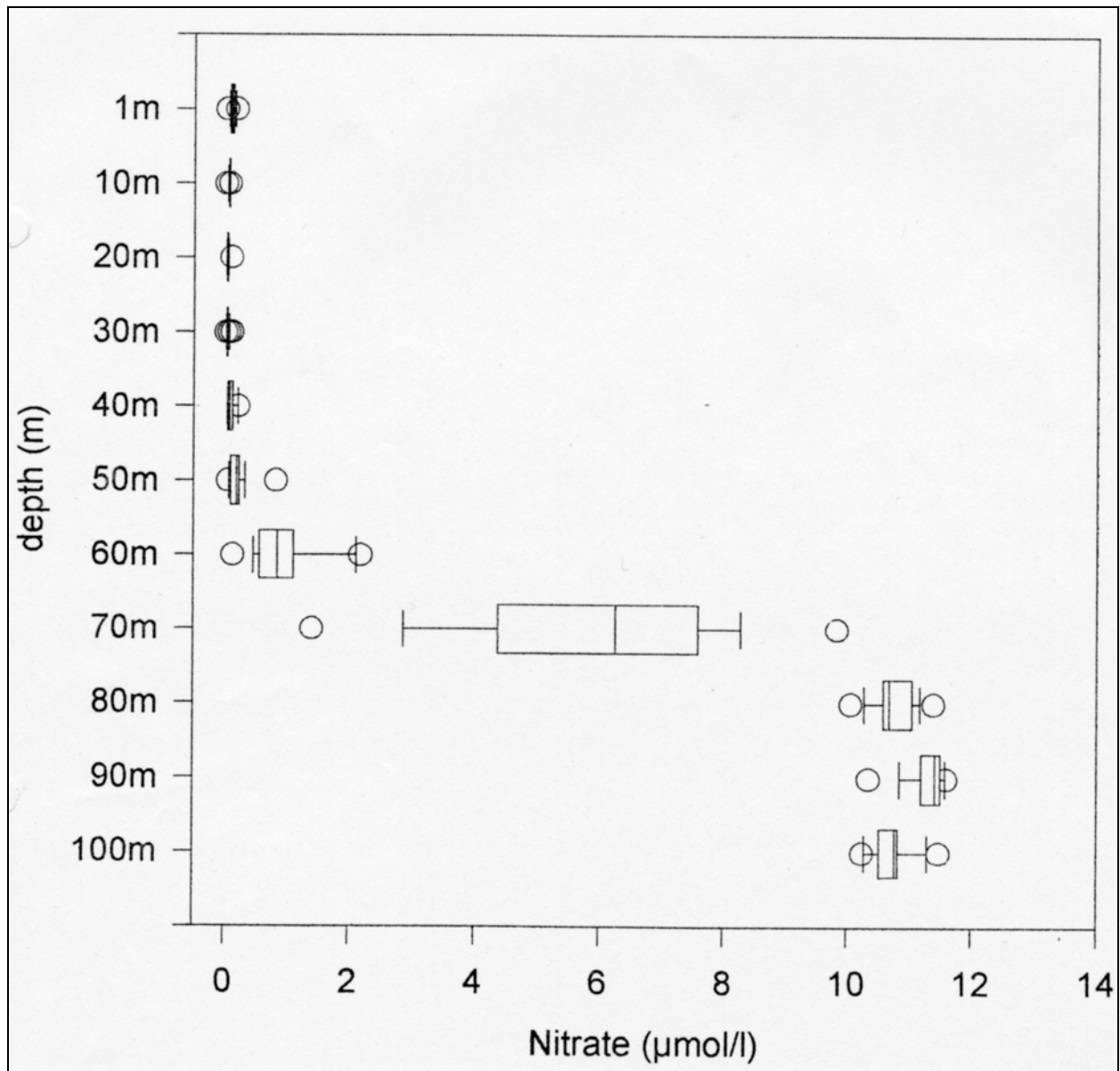


Abb. 36: Tiefenprofil im östlichen Gotland Becken (2nd Grid, 7. – 8. August 1997, G. Nausch IOW)

3.1.7 Revision

Es ist angebracht, in Abständen die eigenen Arbeiten kritisch zu betrachten und sich zu vergewissern, ob man mit den angewendeten Verfahren die gesetzten Ziele erreicht. Wenn man feststellt, dass das nicht der Fall ist: Ruhe bewahren, weitermachen und auf die Wichtigkeit der Datenkontinuität hinweisen!

Es braucht Klugheit das Erforschbare zu ergründen, Gelassenheit das Unerforschbare auf sich beruhen zu lassen und Weisheit, das Eine vom Anderen zu unterscheiden.

3.2 Meeresmonitoring mit dem Gewässerüberwachungs- und Ölfangschiff „Strelasund“: Erfahrungen und Maßnahmen zur Qualitätssicherung *M. Sabel, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern*

3.2.1 Vorstellung des Schiffs und der Ausrüstung

Das Gewässerüberwachungs- und Ölfangschiffes „Strelasund“ ist mit einem Lamor-System zur Bergung von Öl bei Havarien ausgerüstet. Darüber hinaus gehören Monitoringfahrten im Bereich der Küstengewässer der Ostsee, von der Lübecker Bucht bis zur polnischen Grenze im Rahmen der folgenden Programme zu seinen Aufgaben:

- Landesmessnetz,
- BLMP,
- COMBINE (HELCOM),
- Grenzgewässerabkommen (Polen - Deutschland)

Zur Ausrüstung gehört ein Kranzwasserschöpfer mit CTD-Sonde, ausgestattet mit Sensoren zur Bestimmung der folgenden Parameter:

- Druck,
- Temperatur,
- Leitfähigkeit,
- pH-Wert,
- Sauerstoff,
- Trübung,
- Chlorophyll.

Darüber hinaus verfügt das Schiff über ein Bongo-Netz (Zooplankton), einen Bodengreifer nach Lenz und eine biologische Bodendredge. Das Schiffslabor ist mit einem Mikroskop und einem Abzug für nasschemische Arbeiten ausgestattet.

Die gewonnenen Proben werden gegebenenfalls an Bord filtriert und fixiert, bei 4°C gelagert und noch am Tag der Probenahme ins Küstenlabor nach Stralsund transportiert.

3.2.2 Kritische Faktoren bei der Probenahme & Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Sondendaten

Die eingesetzten Sensoren zur Bestimmung von Druck, Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert arbeiten stabil und sind mit geringem Aufwand zu kontrollieren und gegebenenfalls zu kalibrieren. Hierfür werden käufliche Standards verwendet bzw. es werden Vergleichsmessungen mit einem geeichten Thermometer durchgeführt.

Der Sensor zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes muss mehrmals täglich nachkalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgt zur Zeit an 100 % wassergesättigter Luft. Eine Möglichkeit zur

Bestimmung des gelösten Sauerstoffs nach dem iodometrischen Verfahren wird an Bord eingerichtet, um in Zukunft eine bessere Überprüfung des Sensors zu gewährleisten.

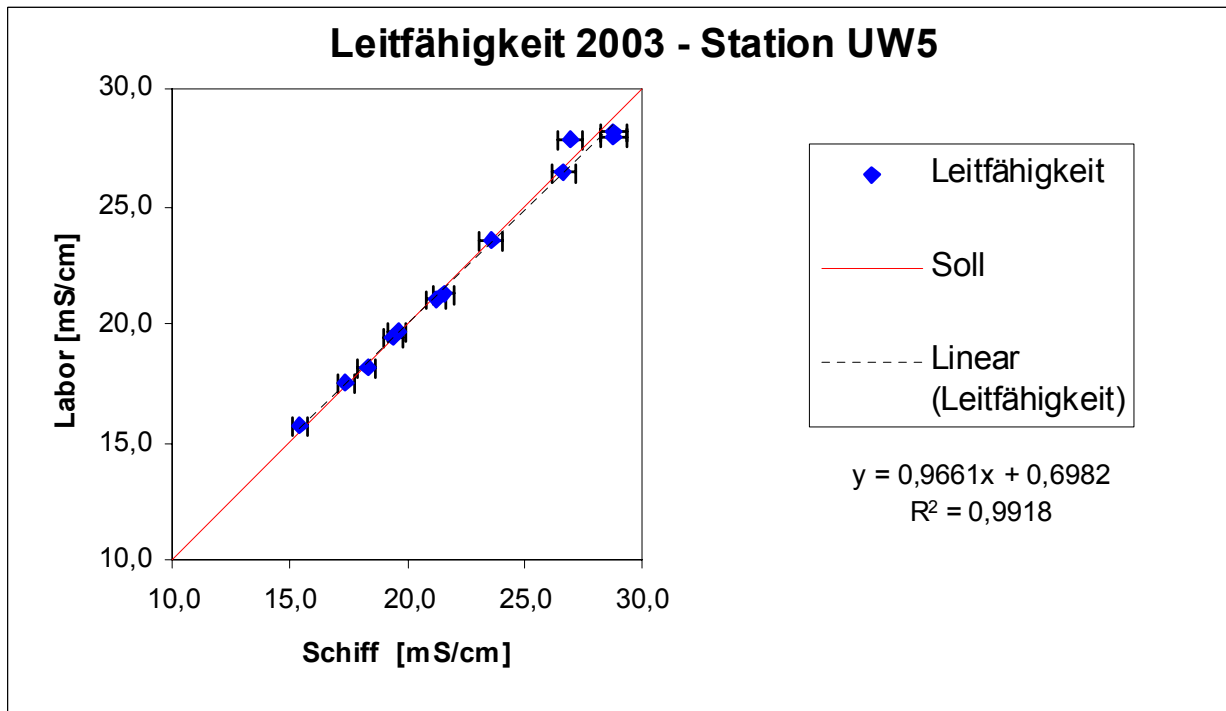


Abb. 37: Vergleich Sonde-Labor: Leitfähigkeit (Fehlerbalken 2 %)

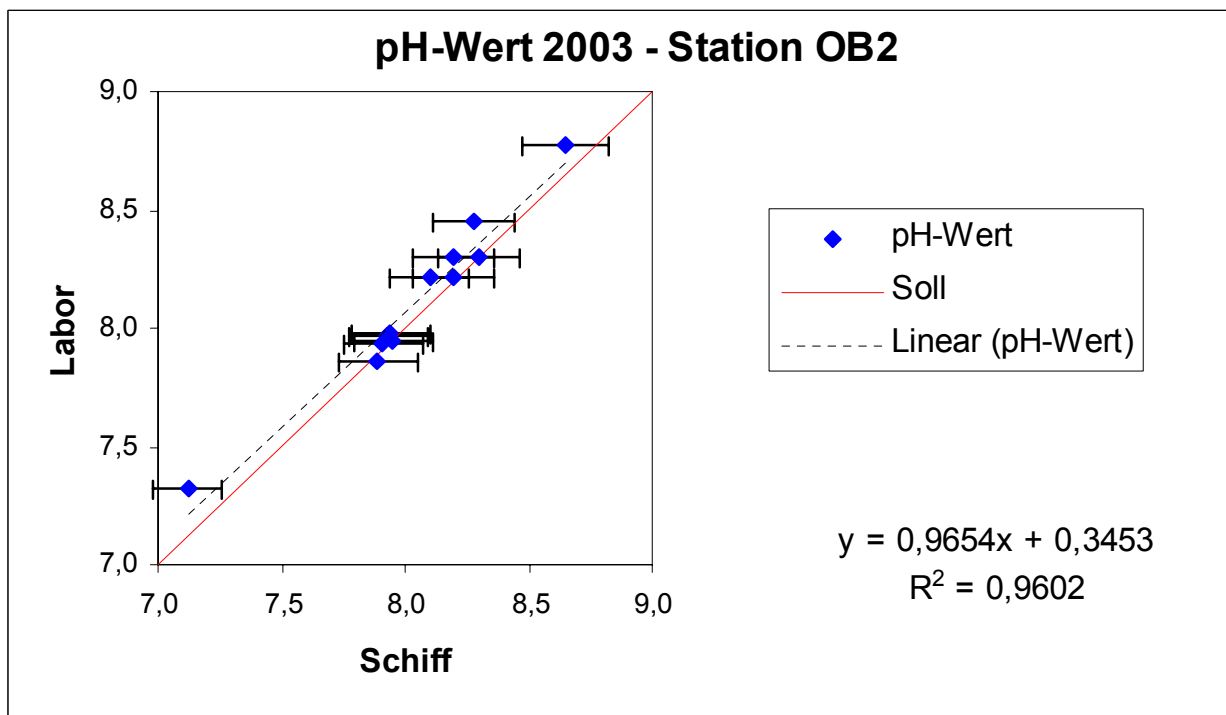


Abb. 38: Vergleich Sonde-Labor: pH-Wert (Fehlerbalken 2 %)

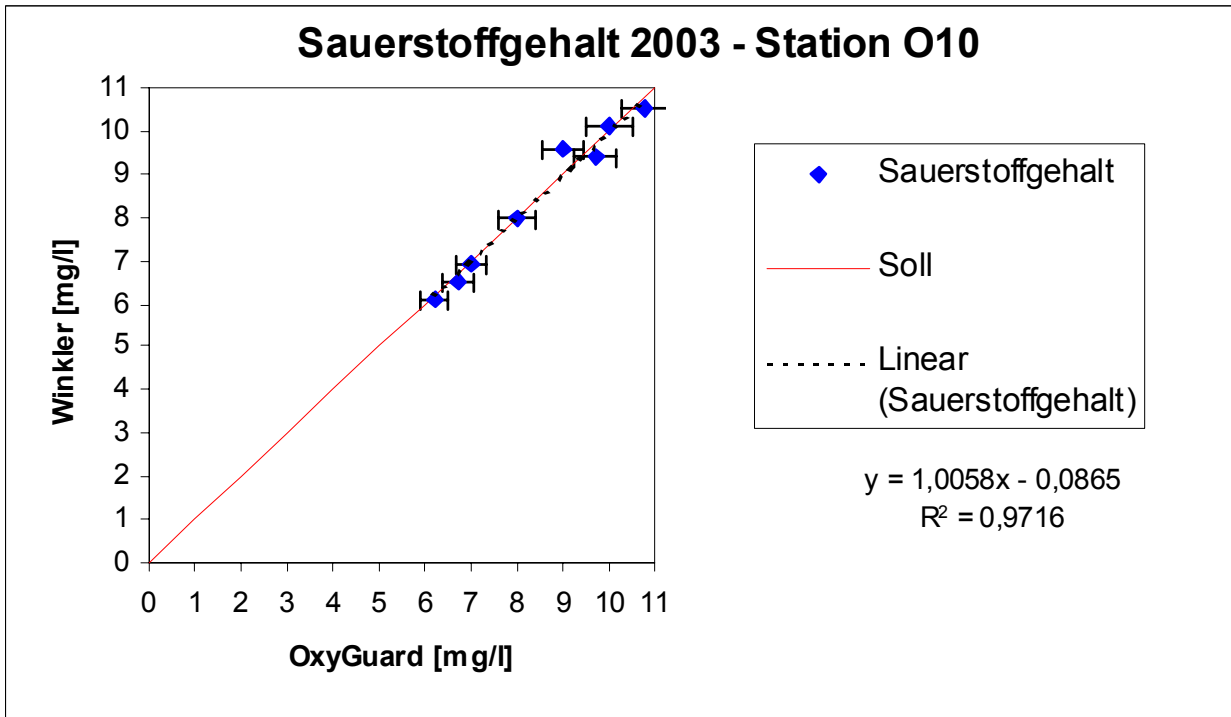


Abb. 39: Vergleich Sonde-Labor: Sauerstoff (Fehlerbalken 5 %)

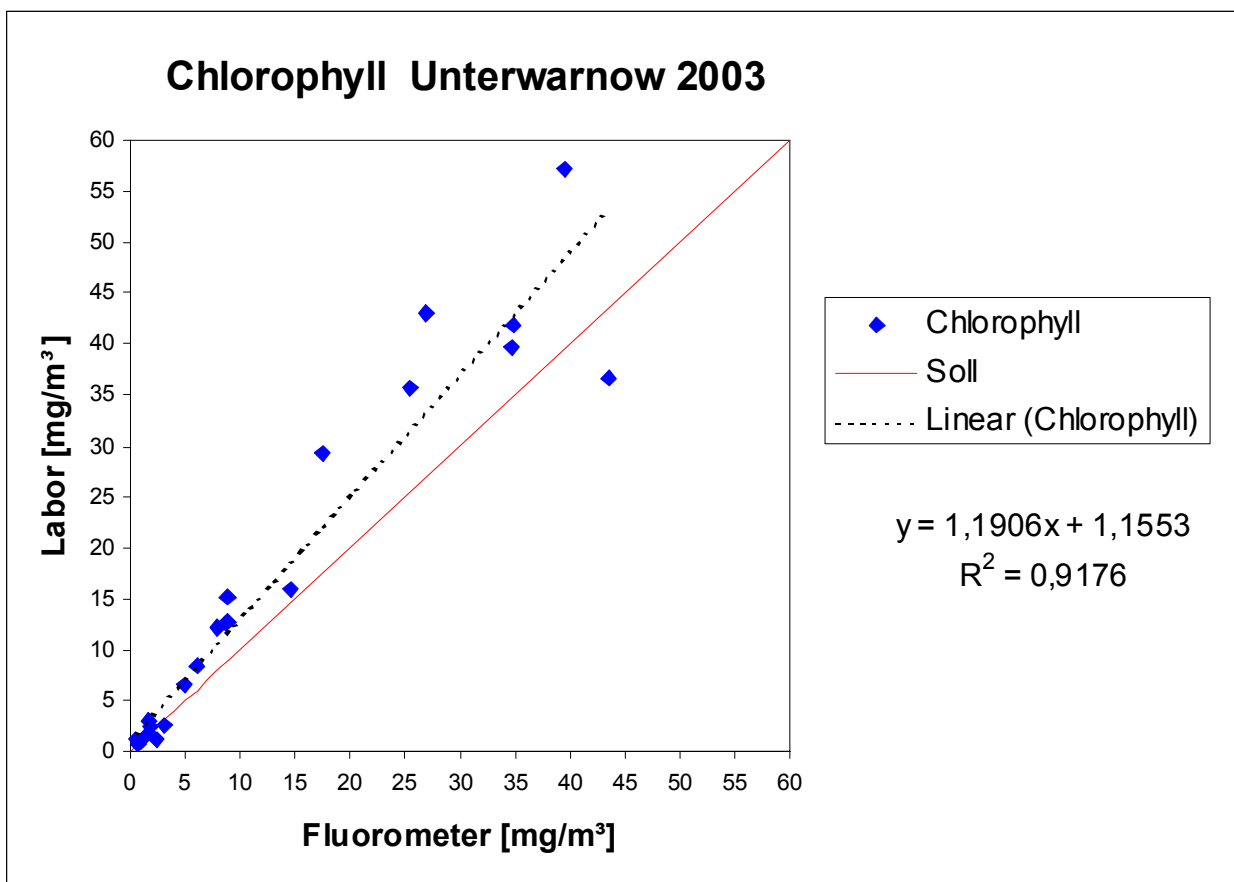


Abb. 40: Vergleich Sonde-Labor: Chlorophyll

Die Ergebnisse der Kontrollmessungen werden in Qualitätskontrollkarten dokumentiert.

Die Herstellung geeigneter Kontrollproben zur Überprüfung des Fluorometers ist problematisch. Die Herstellung von Kontrollproben für den Trübungssensor erfordert die Verwendung gesundheitlich bedenklicher Substanzen. Der Trübungssensor wird zur Zeit nur zur ungefähren Einschätzung der Konzentration von Schwebstoffen in der Wassersäule verwendet.

Zusätzlich zu den erwähnten Kontrollmessungen und Kalibrierungen werden die Ergebnisse der in situ-Messungen durch die CTD-Sonde mit den im Labor für Küstengewässeruntersuchungen ermittelten Messwerten der Proben verglichen (siehe Abb. 37 bis Abb. 40). Für die Parameter Leitfähigkeit und pH-Wert werden gute Übereinstimmungen erzielt (Abweichungen in der Regel < 2 %). Die Abweichungen der Sauerstoffwerte sind höher, sie liegen im Bereich von 5 %.

Bei den Ergebnissen der Chlorophyll-Bestimmung durch das Fluorometer der Sonde und das Labor ergeben sich die größten Abweichungen. Das Fluorometer wird eingesetzt, um einen ungefähren Schätzwert der in situ-Chlorophyll-Konzentration zu erhalten. Bei Bedarf können so Wasserproben zur exakten Untersuchung in der entsprechenden Wassertiefe genommen werden.

Einflüsse des Schiffsbetriebs auf die Probenahme

Insbesondere bei Probenahmestationen, die eine geringe Wassertiefe aufweisen besteht die Gefahr der Verfälschung von Proben durch den Schiffsbetrieb. Durch die Bewegungen der Schiffsschraube zum Aufstoppen oder Ausgleichen der Drift des Schiffes kann eine eventuell vorhandene Schichtung des Wasserkörpers zerstört werden oder es kann zu Aufwirbelung von Sediment kommen. Zur Vermeidung dieser Verfälschungen sollte das Schiff unter möglichst geringem Einsatz der Schiffsschrauben an die Probenahmestation herandriften und ankern. Problematisch sind in diesem Zusammenhang solche Stationen, die eine geringe Wassertiefe aufweisen und gleichzeitig in Bereichen liegen in denen nicht geankert werden darf (z. B. Fahrrinnen). Eine besonders kritische Beobachtung und Einschätzung der Situation durch den Probenehmer ist in diesem Fall gefordert.

Personal

Der Probenehmer sollte in der Lage sein die notwendigen Kontrollen und Kalibrierungen der Sensoren durchzuführen. Darüber hinaus sollte er möglichst in der Lage sein die gemessenen Werte hinsichtlich ihrer Plausibilität zu bewerten, um Fehlfunktionen rechtzeitig erkennen und beheben zu können.

3.3 Monitoring zur Rückstandsanalytik von Fischen aus Binnen- und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, *A. Blatt, Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt*

Im Rahmen einer Vereinbarung zwischen dem Institut für Fischerei der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei und dem Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt Mecklenburg-Vorpommern wurden von 1995 bis 2003 mehr als 650 Proben Fische auf Elemente, Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und organische Schadstoffe untersucht. Teilweise wurden Radioaktivitätsuntersuchungen durchgeführt.

Als Probenahmeorte wurden die in der Abb. 41 dargestellten 5 Küstenregionen und 7 Binnenseen festgelegt.

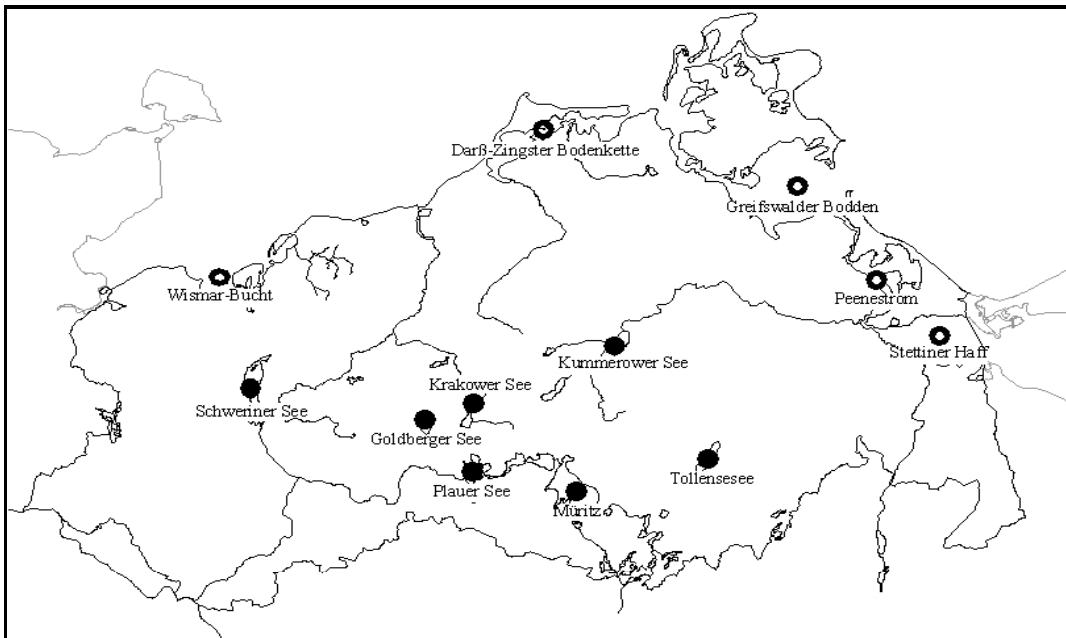


Abb. 41: Standorte des Binnen- und Küstenbereiches in M-V für das Monitoring zur Rückstandsanalyse von Fischen

Zu Beginn wurden vorwiegend Barsch, Aal, Plötze und Blei untersucht. Ab 1996 erfolgte die Einbeziehung anderer Fischarten (wie z. B. Hecht, Zander, Hering, Flunder) in die laufenden Analysen. Vereinzelt kamen Maräne, Meerforelle, Aland, Aalmutter und verschiedene Kleinfische ausgewählter Küstenabschnitte hinzu.

Elemente

Im Blickpunkt der Elementbestimmungen stehen die Untersuchungen auf die toxischen Elemente Cadmium, Blei, Arsen und Quecksilber.

Die Cd-Gehalte sind in allen untersuchten Fischarten und in allen beprobten Fanggebieten äußerst niedrig, der Median der ermittelten Gehalte ist < 0,0020 mg Cd/kg Frischsubstanz.

Ähnlich sehen die Bleigehalte in den Fischproben aus Mecklenburg-Vorpommern aus. Der Median der Bleigehalte über den Untersuchungszeitraum von 9 Jahren ist kleiner als 0,040 mg/kg Frischsubstanz.

Die Arsengehalte liegen für die Mehrzahl der untersuchten Fischproben unter 0,10 mg/kg. Über den gesamten Untersuchungszeitraum sind die Arsengehalte von Barschen aus der Wismarer Bucht auffallend. Der Mittelwert der Arsengehalte in diesen Fischproben beträgt 1,7 mg As/kg, wobei als Maximalgehalt 4,1 mg As/kg bestimmt wurden.

Von allen Schwermetallen steht das Quecksilber auf Grund seiner hohen Toxizität im Mittelpunkt lebensmittelrechtlicher Untersuchungen. Vergleicht man die Hg- Gehalte von Barsch, Plötze und Blei aus dem Untersuchungszeitraum 1995 bis 2003 mit den Gehalten, die für diese Fischarten in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns von 1985 bis 1989 bestimmt wurden (Abb. 42), so ist ein Absinken der Hg-Konzentration auf weniger als die Hälfte zu verzeichnen (Bladt et al. 1999, Bladt et al. 2002a).

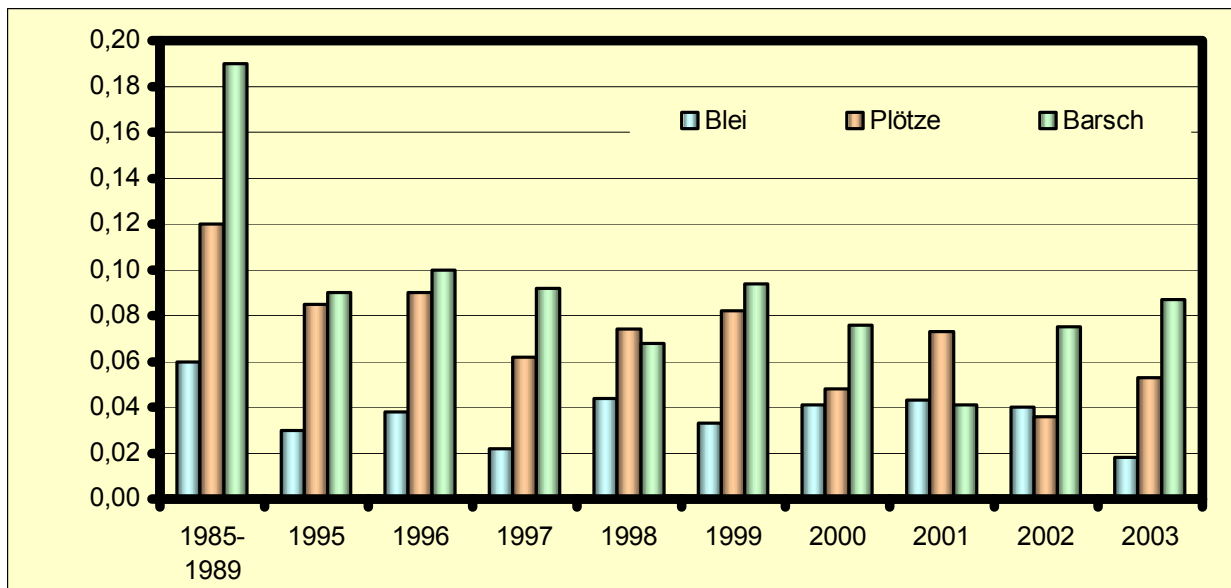


Abb. 42: Hg-Gehalte in den Fischarten Blei, Plötze, Barsch in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Vergleich der Untersuchungen 1985 bis 1989 mit den Ergebnissen 1995 bis 2003 (mg Hg/ kg Frischsubstanz)

Bei allen untersuchten Fischarten einschließlich Aal als wichtigste Wirtschaftsfischart der Seen- und Flussfischerei Mecklenburg- Vorpommerns lagen die Gehalte an Schwermetallen weit unter

den zulässigen Höchstmengen bzw. Richtwerten, die zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung herangezogen werden.

Pestizidrückstände und organische Schadstoffe

Das bisherige Monitoring von Fischen aus Binnen- und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns umfasste insgesamt 44 Stoffe. Die festgestellten PCB-Konzentrationen in den Fischarten Barsch, Plötze, Blei sind gering. Der Median von PCB 138, 153 und 180 liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze (<0,0020 mg/kg) des Labors.

Die Maximalgehalte an DDT in den Magerfischen liegen bei 1/10 der zulässigen Höchstmenge für die Fische der Küstengewässer, bei 1/5 der Höchstmenge für die Fische der Binnengewässer.

Die Rückstandsuntersuchungen der Aale ergaben, dass die Hälfte der Proben aus den Binnengewässern Mecklenburg-Vorpommerns die zulässige Höchstmenge von Gesamt-DDT lediglich zur Hälfte erreicht (Median = 2,50 mg/kg Fettanteil). Fünf Proben Aale überschritten die zulässige Höchstmenge von 5,0 mg DDT/kg Fettanteil gering.

Die DDT-Gehalte der Aalproben aus den Küstengewässern liegen deutlich niedriger als die der Binnengewässer. So beträgt der Median 0,29 mg DDT/kg FA und liegt so bei einem Zehntel der mittleren DDT-Gehalte in Aalen aus den Binnenseen.

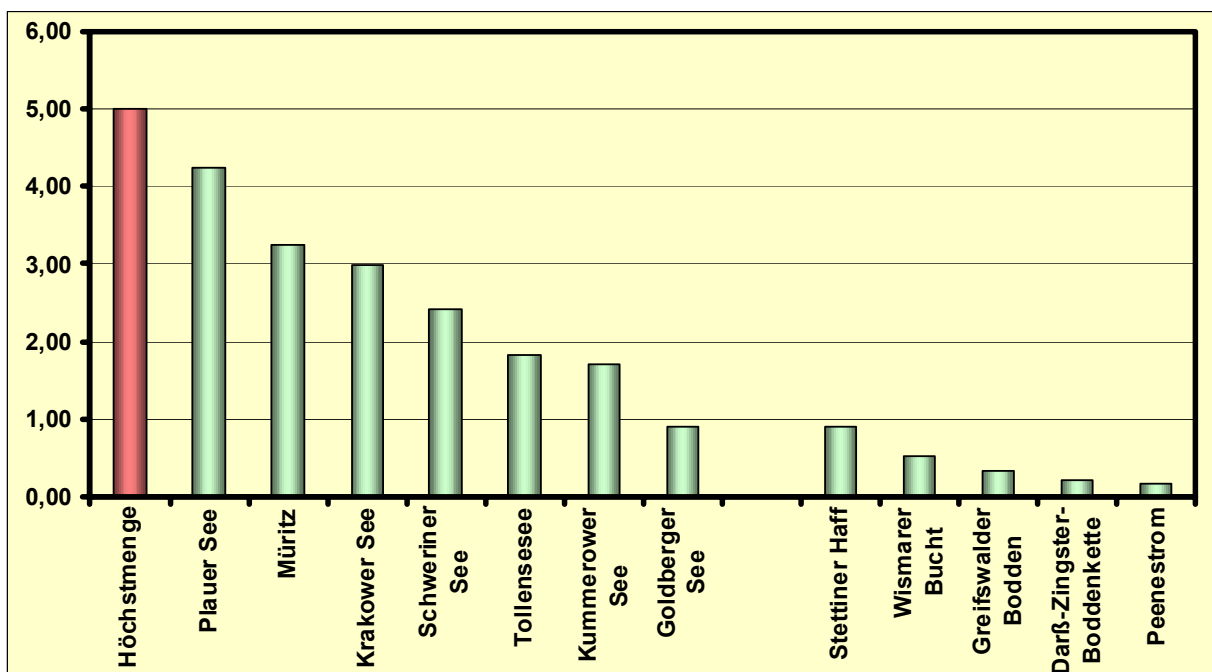


Abb. 43: DDT-Gehalte in Aalen aus ausgewählten Seen und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Ergebnisse 1995 bis 2003 (mg DDT/kg Fettanteil)

In Abb. 43 werden die mittleren DDT-Gehalte der Aalproben aus den einzelnen Küsten- und Binnengewässern im Vergleich zur zulässigen Höchstmenge dargestellt.

Die Mediane der PCB's in Aalen liegen unter 1/10 der zulässigen Höchstmengen.

In den untersuchten Fischproben wurden zusätzlich noch folgende Rückstände in Spuren bis maximal zu Gehalten von 1/10 der jeweiligen Höchstmenge bestimmt: die PCB's 28, 52, 101, 105, 118, und 156, die Toxaphene 26 und 50 sowie Chlordan, trans-Nonachlor, Dieldrin, Endrin, Moschusketon, Moschusxylol, a-HCH, b-HCH und HCB.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen, dass in fettreichen Fischen wie Aalen die Anreicherung der chlororganischen Verbindungen größer ist als in anderen Fischarten. Pestizide wie das DDT weisen eine sehr hohe Persistenz auf und können noch heute, wenn auch nur vereinzelt, zu Höchstmengenüberschreitungen führen (Bladt et al. 2002b).

Radioaktivitätsuntersuchungen

Die Ergebnisse der Radioaktivitätsuntersuchungen von Fischen der Binnen- und Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns zeigen, dass die Gehalte an Cs-137 gering sind. In der Regel weisen die Fische der Küstengewässer geringere Cs-137 Konzentrationen als die entsprechenden Arten der Binnengewässer auf.

Die Ergebnisse über den Untersuchungszeitraum 1995 bis 2003 zeigen weiterhin, dass der Barsch den höchsten Gehalt an Cs-137 aufweist.

Literatur

Bladt, A.; Hagemann, E.; Peuckert, W.; Sabadil, A. (1999):
Fischerei in M-V Nr. 2: 24 – 33.

Bladt, A.; Jansen, W. (2002a):
Fischerei & Fischmarkt in MV Nr. 5; 20-24.

Bladt, A.; Jansen, W. (2002b):
Mitteilungen der Landesforschungsanstalt für Fischerei Mecklenburg- Vorpommern Nr. 26; 66-78.

3.4 Der PAH-Metabolit 1-Hydroxypyren in der Galle von Klieschen (*Limanda limanda*) aus Nord- und Ostsee, U. Kammann und Th. Lang, Bundesforschungsanstalt für Fischerei

3.4.1 Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind eine Substanzklasse, die in fossilen Brennstoffen und als Nebenprodukt von Verbrennungsprodukten vorkommt. Ihre karzinogenen

Eigenschaften und ihre weite Verbreitung aus verschiedenen Quellen wie Kraftwerken, Verkehr, Ölunfällen, Offshore-Ölindustrie usw. machen PAHs zu wichtigen Umweltschadstoffen. Im Meer adsorbieren in Wasser gelöste PAHs schnell an partikuläres Material, das als Schwebstoff suspendiert in der Wassersäule vorliegen kann oder als Bestandteil von Sediment zu Boden sinkt. PAHs können von aquatischen Organismen aufgenommen, metabolisiert und gegebenenfalls ausgeschieden werden.

Die Überwachung von PAHs ist Bestandteil vieler Monitoringprogramme. Die Erfassung ihrer Effekte auf marine Fische wird im „OSPAR Joint Assessment and Monitoring Programme (JAMP)“ beschrieben (OSPAR, 1998). In Muskel- oder Lebergewebe von Fischen lassen sich nur geringe Konzentrationen von PAHs nachweisen. Daher werden PAH-Metabolite üblicherweise in der Gallenflüssigkeit bestimmt, wo sie bis zur Exkretion angereichert und gespeichert werden. Die Bestimmung von PAH-Metaboliten in Fischgalle gibt Auskunft über die aktuelle Belastungssituation der Fische mit PAHs und beschreibt damit einen wichtigen Parameter der Umweltqualität.

PAH-Metabolite wurden bereits erfolgreich in Gallen verschiedener mariner Fischarten nach Exposition (Luthe et al. 2002; van Schanke et al. 2003; Roy et al. 2003) oder in direkt im Meer gefangenen Tieren (Vountisjärvi et al. 2004; Ruddock et al. 2003; Klumpp et al. 2003) quantifiziert. 1-Hydroxypyren ist der Hauptmetabolit in Fischgalle. Als weitere Metabolite lassen sich 1-Hydroxyphenanthren, 1-Hydroxychrysen und drei Benz(a)pyren-Metabolite in geringen Mengen nachweisen (Ruddock et al. 2003).

Ziel dieser Arbeit war die Quantifizierung von 1-Hydroxypyren in Gallenflüssigkeit von Klieschen sowie der regionale Vergleich der Belastungssituation der Fische.

3.4.2 Material

Gallenproben von Klieschen (*Limanda limanda*) wurden auf der 255. Reise des Fischereiforschungsschiffes Walther Herwig III im August und September 2003 gesammelt (Abb. 44). Die Gallenflüssigkeit wurde von weiblichen Tieren mit einer Körperlänge von 20 – 32 cm durch Punktion der Gallenblase mit einer Spritze gewonnen, in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und bei – 80 °C bis zur Analyse gelagert.

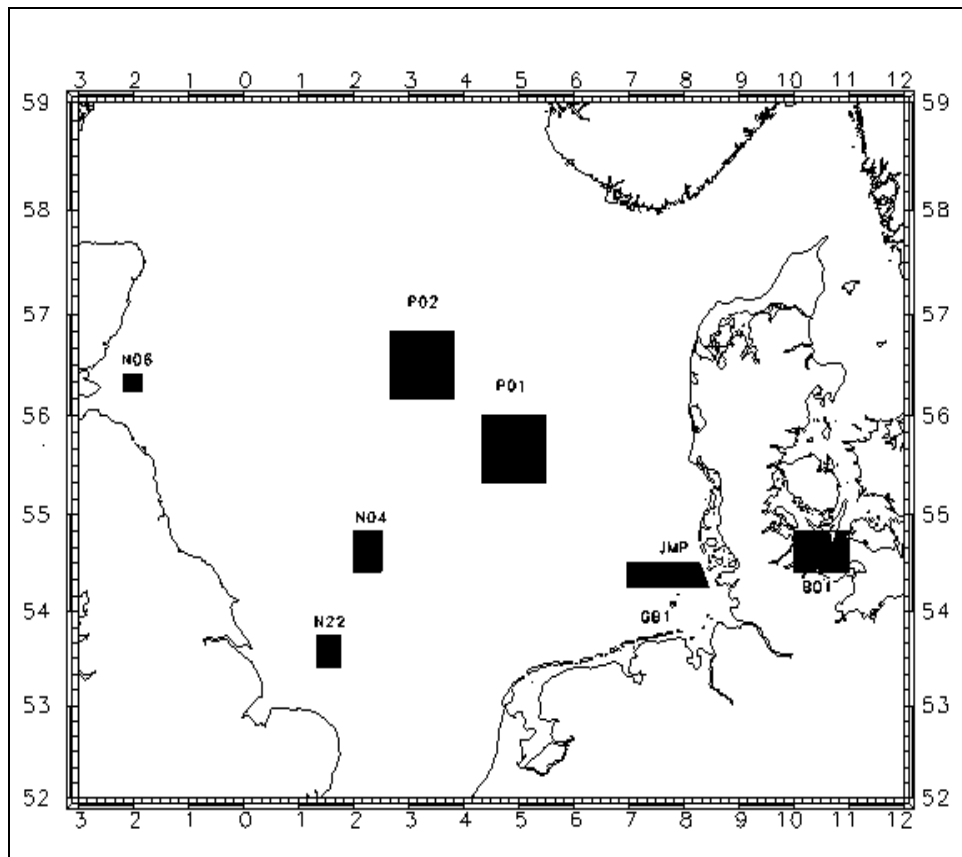


Abb. 44: Probenahmestationen im August/September 2003

3.4.3 Methode

Die Bestimmungsmethode basiert auf dem von Ariese et al. (1997) beschriebenen Verfahren. Nach enzymatischer Umsetzung mit β -Glukuronidase/Arylsulfatase schließt sich eine Trennung über Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC) mittels Reversed-Phase-Säule und Acetonitril/Trifluoressigsäure-Gradient an. Die Detektion erfolgt fluorimetrisch. Diese Methode erlaubt die Quantifizierung von 1-Hydroxypyren aus einem Probenvolumen von 25 μ l Galle. Die Bestimmungsgrenze (BG), ermittelt nach DIN 32645, lag bei 0,8 ng/ml Galle. Die gesamte Methode wurde mit zertifiziertem Referenzmaterial überprüft.

3.4.4 Ergebnisse

Die Gehalte an 1-Hydroxypyren in Klieschengalle lagen zwischen $< BG$ und 189 ng/ml (Abb. 45). Die höchsten Konzentrationen wurden in küstennah gefangenen Tieren aus der inneren Deutschen Bucht (GB1) und der Kieler Bucht (B01) nachgewiesen. Die 1-Hydroxypyrengelalte in Klieschen aus der nordwestlichen Nordsee lagen signifikant niedriger. Eine Abhängigkeit

zwischen der Körperlänge der Tiere und dem 1-Hydroxypyrengehalt konnte nicht festgestellt werden.

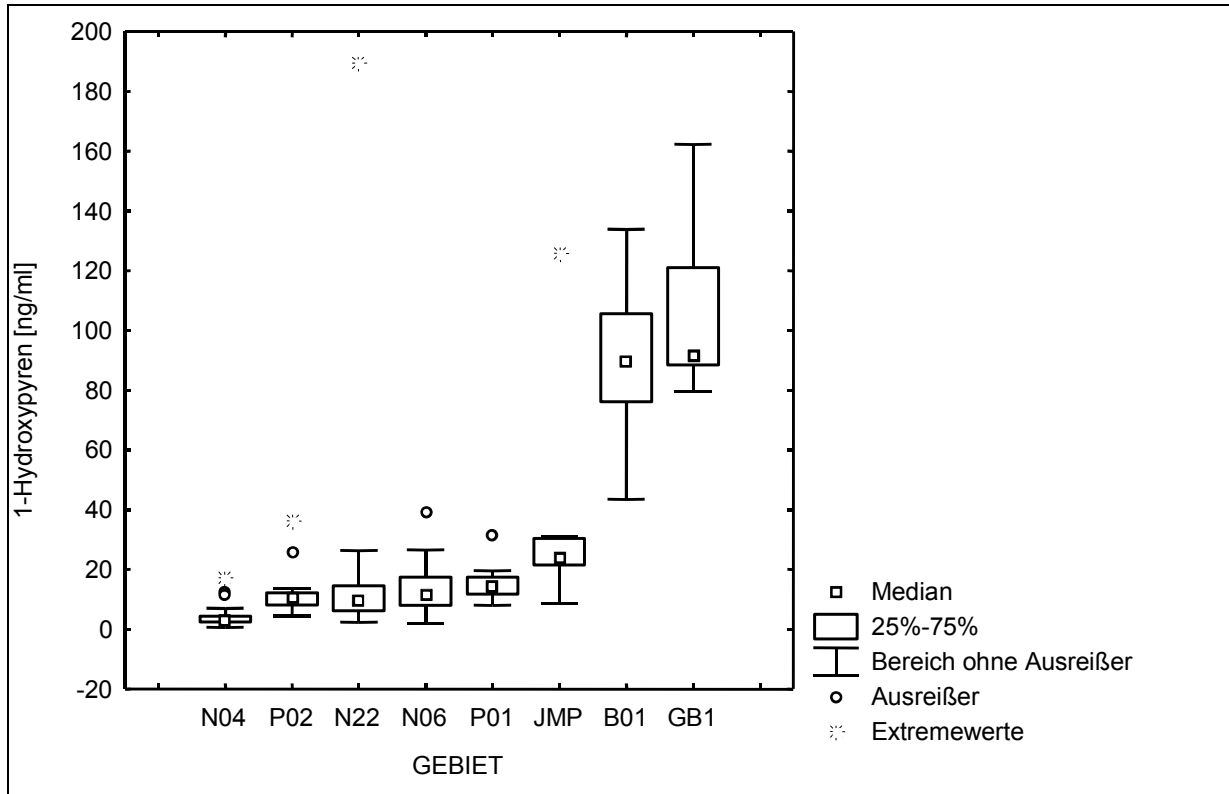


Abb. 45: Gehalte an 1-Hydroxypyren [ng/ml], in Klieschen-Galle, Mediane und Quartile.

3.4.5 Diskussion

Die Gehalte an 1-Hydroxypyren in küstennah gefangenen Klieschen lagen mit bis zu 200 ng/ml in einem ähnlich Konzentrationsbereich wie er für Dorsch (*Gadus morhua*) und Hering (*Clupea harengus*) aus der Ostsee von Vountisjärvi et al. (2004) ermittelt wurde. Flunder (*Platichthys flesus*) und Aalmutter (*Zoarces viviparus*) aus den Küstenbereichen der Ostsee sind mit bis zu 1000 ng/g (Vountisjärvi et al. 2004) etwa fünffach höher belastet als die in der vorliegenden Studie untersuchten Klieschen (Abb. 45). Als ein möglicher Grund für die höhere Belastung von Flundern und Aalmuttern wird von Vountisjärvi et al. (2004) der direkte Sedimentkontakt dieser Arten im Vergleich zu Hering und Dorsch gesehen. Aus den Ergebnissen an Klieschen wird deutlich, dass nicht nur die benthische Lebensweise der Tiere, sondern insbesondere der Fangort einen entscheidenden Einfluss auf die Belastung mit PAHs hat. Auffällig sind die niedrigen Konzentrationen unter 50 ng/ml an 1-Hydroxypyren in Klieschen aus der offenen See. Die Quellen für die PAH-Kontamination der Fische scheinen überwiegend in der Nähe der kontinentalen Küste zu finden zu sein, da hier die höchsten Werte gemessen wurden.

Die erhöhten Werte in Klieschen aus Gebiet GB1 in der Deutschen Bucht stimmen überein mit Befunden von Untersuchungen an Kabeljau, die im Rahmen des ICES BECPÉLAG-Workshops (Hylland et al., 2002) über einen Zeitraum von 5 - 6 Wochen in Käfigen auf vier Stationen (u. a. auch im Gebiet GB1) eines in nordwestlicher Richtung aus der Deutschen Bucht heraus verlaufenden Gradienten gehalten wurden (Aas et al. 2002). Bei diesen Untersuchungen konnten erhöhte 1-Hydroxypyrenegehalte in der Galle nur nahe der Küste im Gebiet GB1 gemessen werden.

Bei der Bewertung der Ergebnisse der vorliegenden Studie muss berücksichtigt werden, dass es sich hierbei um eine erste Bestandsaufnahme handelt. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob sich die beobachteten regionalen Belastungsunterschiede auch durch die Messung anderer PAH-Metabolite bestätigen lassen. Ferner soll geprüft werden, ob Zusammenhänge zwischen der Schadstoffbelastung der Klieschen und den Befunden der Überwachung von Fischkrankheiten, einschließlich tumoröser Leberveränderungen (Lang, 2002), nachweisbar sind.

3.4.6 Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind durch ihre karzinogenen Eigenschaften wichtige Umweltkontaminanten, die zu erhöhten Raten an tumorösen Leberveränderungen in Fischen führen können. Um die PAH-Belastung der Fische zu messen, wird die Konzentration der Abbauprodukte (Metabolite) in der Galle bestimmt. In der Gallenflüssigkeit von Klieschen aus Nord- und Ostsee wurden die Gehalte des Hauptmetabolits 1-Hydroxypyren (von < 0,8 bis 189 ng/ml) bestimmt. Die Höhe der Belastung ist vergleichbar mit der von Dorsch und Hering aus der Ostsee. Die höchsten Konzentrationen in Klieschengalle wurden in küstennah gefangenen Tieren aus der inneren Deutschen Bucht und aus der Kieler Bucht nachgewiesen.

Danksagung

Unser Dank gilt Frau Ursula Kürschner für die wertvolle Unterstützung bei der Probenahme auf See und Herrn Alexander Schulz für die gewissenhafte Durchführung der Analysen.

3.4.7 Literatur

Aas, E.; Jonsson, G.; Sundt, R.; Westerlund, S.; Sanni, S. (2002):

PAH metabolites and metals in bile from cod caged in the North Sea serve as indicators of pollution. ICES CM 2002/X:01, 6 pp.

Ariese, F.; Burgers, I.; Oudhoff, K.; Rutten, T.; Stroomberg, G.; Vethaak, D. (1997):

Comparison of analytical approaches for PAH metabolites in fish bile samples for marine and estuarine monitoring. Vrije Universiteit Amsterdam, Institut for Environmental Studies. R 97-9, 28 pp.

Hylland, K.; Becker, G.; Klungsøyr, J.; Lang, T.; McIntosh, A.; Serigstad, B.; Thain, J.E.; Thomas, K. V.; Utvik, T. I. R.; Vethaak, D.; Wosniok, W. (2002):

An ICES workshop on biological effects in pelagic ecosystems (BECPELAG): overview of the programme. ICES CM 2002/X:02, 6 pp.

Klumpp, D. W.; Hong, H. S.; Humphrey, C.; Wang, X. H.; Codi, S. (2002):

Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussel and fish tissues, marine Pollution Bulletin, 44 (8): 752-760.

Lang, T. (2002):

Untersuchungen zu biologischen Schadstoffeffekten bei Nordseefischen: Langzeitdaten zum Auftreten von Lebertumoren bei der Kliesche (*Limanda limanda*). Informationen für die Fischwirtschaft aus der Fischereiforschung 49 (1): 13-19.

Luthe, G.; Stroomberg, G. J.; Ariese, F.; Brinkman, U. A. T., van Straalen, N. M. (2002):

Metabolism of 1-fluoropyrene and pyrene in marine flatfish and terrestrial isopods Environmental Toxicology and Pharmacology 12 (4): 221-229.

OSPAR (1998):

JAMP guidelines for general biological effects monitoring. OSPAR Oslo and Paris Commission, London, UK.

Roy, L. A.; Steinert, S.; Bay, S. M.; Greenstein, D.; Sapozhnikova, Y.; Bawardi, O.; Leifer, I.; Schlenk, D. (2003):

Biochemical effects of petroleum exposure in hornyhead turbot (*Pleuronichthys verticalis*) exposed to a gradient of sediments collected from a natural petroleum seep in CA, USA, Aquatic Toxicology, 65 (2): 159-169.

Ruddock, P. J.; Bird, D. J.; McEvoy, J.; Peters, L. D. (2003):

Bile metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in European eels *Anguilla anguilla* from United Kingdom estuaries, Science of the Total Environment 301 (1-3): 105-117.

van Schanke, A.; Holtz, F.; van der Meer, J.; Boon, J. P.; Ariese, F.; Stroomberg, G.; van den Berg, M.; Everaarts, J. M. (2001):

Dose- and time-dependent formation of biliary Benzo[a]pyrene metabolites in the marine flatfish dab (*Limanda limanda*), Environmental Toxicology and Chemistry 20 (8): 1641-1647.

Vountisjärvi, H.; Keinänen, M.; Peltonen, K.; Vourinen, P.J. (2004):

A comparison of HPLC with fluorescence detection and fixed wavelength fluorescence

methods for the determination of PAH metabolites in fish bile. Polycyclic Aromatic Compounds, in press.

3.5 Retrospektives Monitoring von Triclosan und perfluorierten Tensiden anhand von Proben aus der Umweltprobenbank,

J. Müller, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie

Triclosan ist ein weitverbreitetes Biozid, das zur Ausrüstung von Textilien und in vielen Körperpflege- und -reinigungsmitteln eingesetzt wird. Es gelangt daher vorrangig über häusliches Abwasser in die Umwelt. Entsprechend seinem Einsatzzweck als Biozid ist es toxisch für Mikroorganismen und aquatische Organismen.

Wie viele biozide Wirkstoffe ist auch Triclosan mehr oder weniger persistent. Infolge seiner Lipophilie bestehen Bedenken bezüglich einer Akkumulation in der Nahrungskette. Auch in menschlichen Proben (Blut, Muttermilch) wurde Triclosan bereits gefunden. Dies führte dazu, dass die Substanz als potentieller Schadstoff mit möglichen Auswirkungen auf die Umwelt und den Menschen Aufmerksamkeit erlangte.

Neben Triclosan ist auch sein Methyletherderivat Methyl-Triclosan von Interesse. Im Gegensatz zur allgemeinen Beobachtung, dass Transformationsprozesse in der Umwelt oftmals unter der Bildung von Metaboliten ablaufen, die polarer sind als die Ausgangsverbindungen, wird bei Triclosan ein lipophilerer Metabolit gebildet. Dieses Methyl-Triclosan besitzt daher eine verstärkte Tendenz zur Bioakkumulation und wurde dementsprechend in Fischen in erhöhtem Maße nachgewiesen.

Tab. 6: Probenahmegebiete

Probennahmegebiet	Anzahl Probennahmestandorte	Probennahme-Jahre
Saar	2	1994 - 2003
Rhein	4	1996 - 2003
Elbe	5	1996 - 2003
Mulde	1	1995 - 2003
Saale	1	1995 - 2003
Belauer See, Bornhöved	1	1997 - 2003
Donau	3	2002 - 2003

Die Akkumulation von Triclosan und seinem Methylderivat geben insofern Anlass zur Aufmerksamkeit, als der Markt für antibakteriell ausgerüstete Reinigungsmittel seit Jahren wächst.

Daher wurde in einem retrospektiven Monitoring [1] die Belastung von Brassenmuskulatur als repräsentative limnische Biotamatrix an Triclosan und Methyl-Triclosan ermittelt. Die Proben stammen aus dem Bestand der Umweltprobenbank und wurden in deutschen Oberflächengewässern zu verschiedenen Zeiten genommen (Tab. 6). Die Untersuchung der Zeitreihen sollte Aufschluss über mögliche Belastungsänderungen bzw. Entwicklungstendenzen geben.

Zunächst wurde eine analytische Methode zur quantitativen Bestimmung der Analyte in Brassenmuskulatur entwickelt und validiert. Das Verfahren beruht auf einer Extraktion der Substanzen mittels „Beschleunigter Lösemittelextraktion“ (ASE), einer Aufreinigung der gewonnenen Extrakte mittels Gelpermeationschromatographie und einer anschließenden Fraktionierung der Analyte an Kieselgel. Die 'unpolare' Methyl-Triclosan-Fraktion wird aufkonzentriert und anschließend direkt per GC/MS/MS gemessen. Die 'polare' Fraktion, welche die chlorierten Phenol-Derivate enthält, wird eingeeengt, mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylbromid (PFBBBr) derivatisiert und anschließend mittels GC/NCI-MS gemessen. Als interne Standards wurden ¹³C₆-Triclosan und deuteriertes Methyl-Triclosan (D₃) verwendet. Die Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 lagen für Triclosan bei 0,1 bzw. 0,2 µg/kg Frischgewicht und für Methyl-Triclosan bei 0,25 µg/kg Frischgewicht.

Die Triclosangehalte in allen Brassenmuskulaturproben lagen überwiegend unter oder an der Bestimmungsgrenze. Der Metabolit Methyl-Triclosan war dagegen mit Ausnahme der Proben des unbelasteten Standortes Belauer See in jeder Probe nachweisbar. Die Konzentrationen waren abhängig vom Probennahmestandort und lagen im Bereich von etwa 1 bis über 30 µg/kg Frischgewicht.

Literatur:

- [1] Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan, Bericht an das Umweltbundesamt Berlin (Entwurf)

3.6 Disturbed patterns in biological community data - A review on more than 10 years monitoring

M. Lathuhinin, Rijksinstituut voor Kust en Zee

3.6.1 Introduction

Monitoring of trends in biological communities in the Netherlands is part of the National environmental monitoring programme, which also includes monitoring of chemical substances, physical and morphological parameters. Biological trend monitoring of the Dutch salt waters comprises phytoplankton, microzooplankton, seagrass, salt marshes, macrozoobenthos, birds and sea mammals. The Directorate-General Rijkswaterstaat of the Ministry of Transport, Public Works and Water Management is in charge of executing the monitoring programme. External research institutes carry out a large part of the work. In general identification and counting is, if possible, done to species level.

Beside the usual measures to assure the quality of biological data, like using standard operating procedures for sample treatment and analysis, employment of trained and qualified personnel, maintenance of a species check lists and participation in intercalibration exercises, the utilization of multivariate techniques provides a powerful way to screen the gathered data on its merits. Such techniques enable extracting an underlying structure out of a data set and, if measured, relate this structure to explanatory variables. Despite the quality assurance measures applied, a review on plankton and benthos monitoring data using this technique reveals how easily disturbing patterns can arise in community data, which seems to be more related to other explanatory variables than environmental.

3.6.2 Methods

The PRIMER software package was used to explore the large multivariate data sets gathered in the monitoring programme. In advance of screening a dataset all taxonomic names were checked on consistent naming because the nomenclature for some taxa has changed during the years.

In order to analyze temporal trends in a clear graphical representation, a data set is, if necessary, first condensed to values per year. Any spatial information was left out in this process. Then species similarities between years were calculated using the Bray-Curtis similarity coefficient (%), a frequently applied measure in marine ecology because of its insensitivity to simultaneously missing taxa. The resulting distance matrix formed input to a two-dimensional ordination with non-metric multidimensional scaling (MDS) as well as a classification with a hierarchical agglomerative clustering technique.

For interpretation an MDS-ordination and hierarchical clustering are used in conjunction with each other. For simplicity this paper will present just one of each.

Bray-Curtis similarities are calculated on untransformed values, which can be over-dominated by a small number of highly abundant species. Therefore Bray-Curtis similarities are also calculated on data transformed to presence/absence, where every taxon - rare or common - is given equal weight.

3.6.3 Results

In the framework of the biological monitoring programme, phytoplankton has been sampled on a regular basis in the Dutch coastal waters since 1990. Thirty-one stations were sampled monthly during winter and fortnightly during summer. The final dataset contains more than 570 different taxa, from which 411 at species level.

Next step is to reduce the amount of species data over this period to a condensed data set with species abundance values per year. A two-dimensional ordination with MDS on Bray-Curtis similarities, calculated on just the presence or absence (p/a) of taxa, results in a clustering of certain years. However, no relation could be found with any abiotic parameter, nor could we imagine any environmental perturbation that could have caused this shift of the species assemblage. This pattern could only be explained with changes in analyzing laboratories that took place twice in this period. An ordination of untransformed abundance values (not shown) shows a similar, although less pronounced, pattern. A usual way to deal with this problem is to aggregate the species data to a higher taxonomical level, for example genus or ordo (Abb. 46). But even then a similar grouping of years is persisting in the MDS-ordination.

In order to achieve a data set that is relieved of this type of artefacts, a pilot was carried out with a selection of 82 species that could be considered as “reliable identified” and that represents $\pm 90\%$ of the overall abundance. This resulted in an improved ordination and gave opportunities to correlate the data with environmental variables. The next figure (Abb. 47) shows a dendrogram, representing a hierarchical clustering of 8 different data sets, all covering the same geographic area and each comprising one average value per year (1990-2001):

- Two matrices with all phytoplankton data (All species, untransformed and p/a);
- Two matrices with a selection of 82 reliable taxa (Selection, untransformed and p/a);
- A matrix with abiotic parameters (average winter values (December-February) of DIN, DIP, salinity, silicate and temperature);
- A matrix with chlorophyll-a data (average summer values: April-September);

- Two matrices with information about the relative contribution (%) of Analysts.

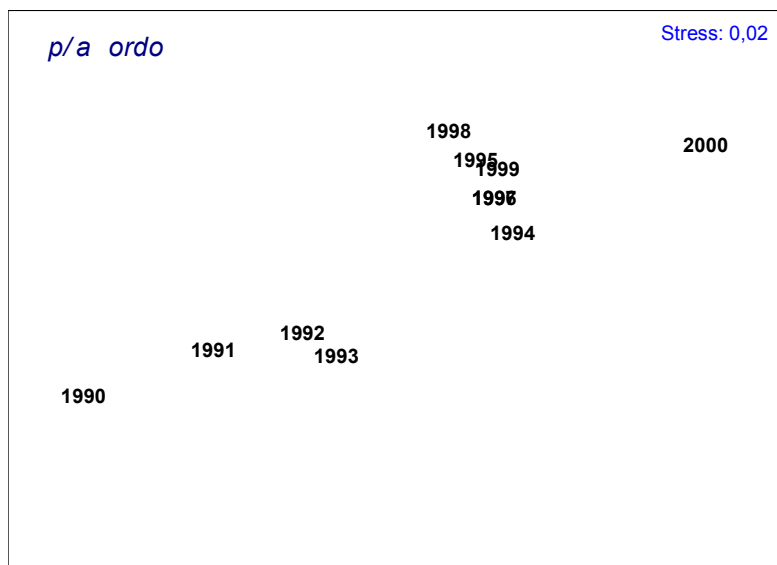
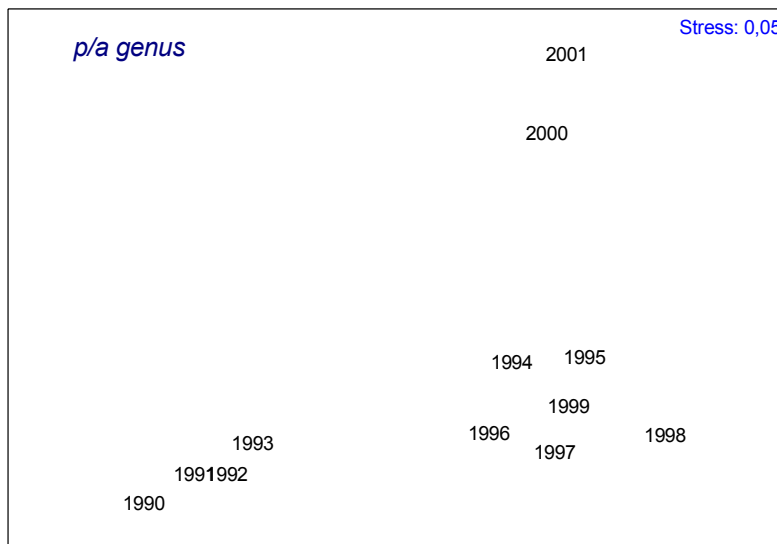
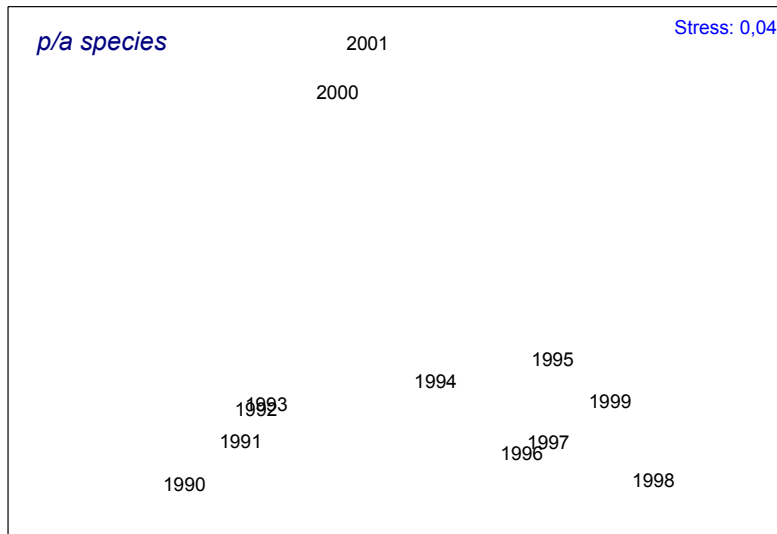


Abb. 46: MDS-ordination of phytoplankton presence/absence data with three levels of aggregation (Note that year 2001 is not incorporated in the third analysis).

This figure (Abb. 46) is obtained with the 2STAGE procedure of PRIMER. Calculation of Spearman rank correlations (Rho) between all 8 matrices, or better, between the ranks of the derived similarity matrices (where Euclidean distance has been used for abiotic and chlorophyll data), delivered a series of correlation coefficients that quantify the agreement between all patterns. After conversion, these values are entered as similarities in a second MDS routine, which then gives a graphical summary of the relationship between all ordinations in Abb. 47. The figure shows a clear separation between “Analyst” on the one hand and “Abiotic parameters” on the other. Rho values varied between 0,1 and 0,2. The “Selection p/a” of species shows a higher correlation with the latter (Rho=0,9) and - of course - with Chlorophyll-a, although the untransformed Selection still inclines to Analyst (Rho=0,4). This could be an indication that the quantification is also playing a role. Further action will be taken on the data in a next step, to focus on this aspect and to find out which taxa are responsible for the observed trend.

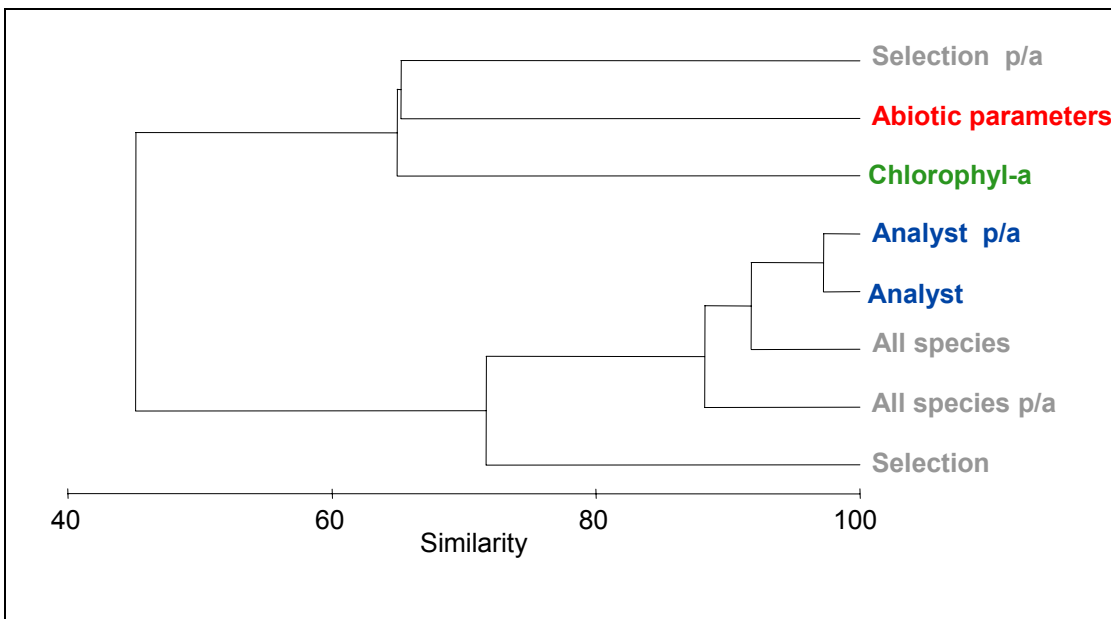


Abb. 47: Hierarchical clustering of 8 data matrices, reflecting the relation between all phytoplankton species abundance values, a subset of species values (Selection) and information about Abiotic parameters, Chlorophyll-a and Analysts.

Comparable patterns with a relatively strong relation to analysts are also found in the microzooplankton and macrozoobenthos data. The next figure (Abb. 48) shows an MDS-ordination of macrozoobenthos abundance data aggregated to the genus level. Macrozoobenthos was sampled once a year in spring. This programme started in 1991 with 25 different stations. At these stations 5 replicate box core samples were collected each year. In 1995 the sampling strategy changed and each year 100 different stations were visited, that were selected according

to a stratified random sampling design. From then only one sample was taken at each station. As figure 45 shows, this change does not affect the ordination. Instead, other years are clustering. Sediment composition might explain this, but did not change significantly in this period. Sampling dates varied between March and July, but the Spearman rank correlation coefficient calculated was almost 0. Although there was just one laboratory involved in analysis during the whole period, there were some internal alterations in personnel. And again, this information seemed to explain the pattern observed. For several configurations (species, genera, untransformed, presence/absence) the calculated rank correlation varied between 0,6 and 0,8. However, further research is needed to incorporate all possible explanatory variables to find out what exactly has to be corrected.

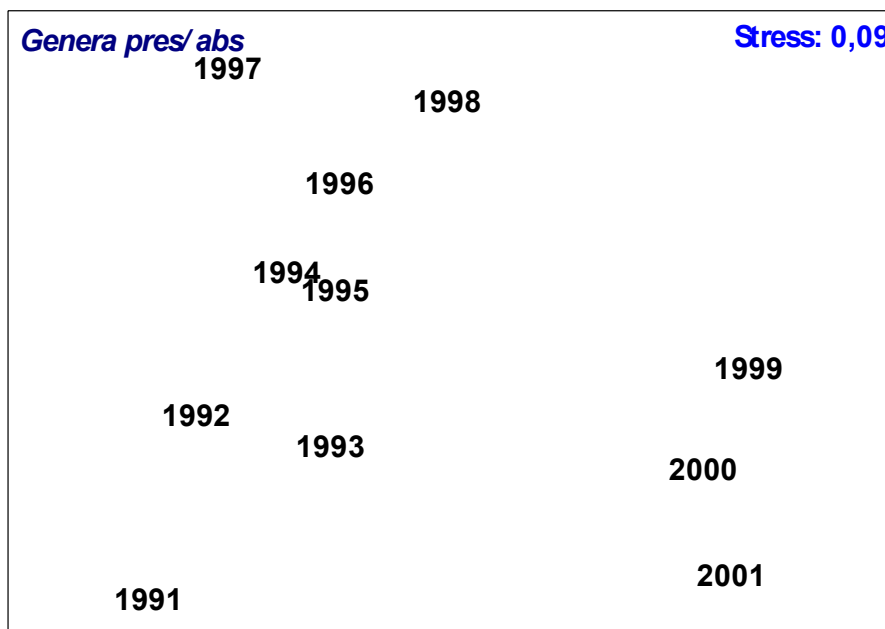


Abb. 48: MDS-ordination of the presence/absence of macrozoobenthos genera.

3.6.4 Conclusions

A few conclusions may be drawn.

- Note that there has been several times participation in intercalibration exercises and that several laboratories are accredited. Just participation or accreditation is not a guarantee the obtained data are protected against any human interference. The human influence on enumeration is even higher and more specific than expected;
- All biological data produced should be completely documented and should be traceable back to its origin. Since the analyst plays a crucial role it is relevant to log the name of each analyst together with the results;

- Periodically screening the data using multivariate statistical techniques is valuable because it can give a quick view on trends and / or changes in (large) multivariate data sets;
- Out-sourcing procedures are a special matter of concern when it comes to comparability of biological data. In practice it often means an abrupt change of analysts;
- Problems may finally arise when responding to biological data requests or reporting to other databases, as for example ICES, since one has to decide whether the whole and inconsistent dataset will be reported or a selection of reliable taxa or to restrict the selection to a certain period.

3.6.5 Literature

Clarke, K. R. & Warwick, R. M. (1994):

Change in Marine Communities – An Approach to Statistical Analysis and Interpretation. Plymouth Marine Laboratory, 144 pp.

Field, J.G. (1969):

The use of information statistic in numerical classification of heterogeneous systems. J.Ecol. 57: 566-569.

ICES (2004):

Biological monitoring: General guidelines for quality assurance. Ed. by H.L. Rees. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 32. 44 pp.

Pfeifer, D., Bäumer, H.-P., Dekker, R. & Schleier, U. (1998):

Statistical Tools for Monitoring Benthic Communities. Ed. by Steininger, Fritz, F. Senckenbergiana Maritima. 29: 63-76.

4 Monitoring und Wasserrahmenrichtlinie

4.1 Analyse und Monitoring prioritärer Stoffe der EU-WRRL, P. Lepom, Umweltbundesamt

Im Rahmen des Vortrages wurde der Stand der Arbeiten der EG-Arbeitsgruppe „Analyse und Monitoring von prioritären Stoffen der WRRL (AMPS) zusammenfassend dargestellt.

Die Ergebnisse der Gewässerüberwachung sind von zentraler Bedeutung für die Zustandsbewertung der Gewässer und die daraus abzuleitenden Maßnahmepläne. Es ist daher erforderlich, dass die erhobenen Überwachungsdaten vergleichbar und von gleichwertiger wissenschaftlicher Qualität sind.

Tab. 7: Übersicht der existierenden Normverfahren zur Bestimmung von prioritären Stoffen nach WRRL in Wasser

Prioritärer Stoff	Norm ^a	Messprinzip	Anwendungsbereich ^b
Alachlor	ISO 11370	DC, AMD-Technik	≥ 50 ng/l
Anthracen	siehe PAK		
Atrazin	EN ISO 11369	HPLC-UV	≥ ca. 0,1 µg/l
	EN ISO 10695	GC-NPD (MS zur Bestätigung)	≥ 50 ng/l
	ISO 11370	CD, AMD-Technik	≥ 50 ng/l
Benzol	DIN 38407-9	Dampfraum-GC-FID	≥ 5 ng/l
	EN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	10 ng/l – 100µg/l
	ISO 11423-1	Dampfraum-GC-FID	≥ 2 µg/l
Bromierte Diphenylether	ISO CD 22032	GC-MS	3 – 1000 µg/kg
Cadmium und Cadmiumverbindungen	EN ISO 5961	ET-AAS	0,3 – 3 µg/l
	DIN 38406-16	Voltametrie	0,1 µg/l – 50 mg/l
	ISO 17294-2	ICP-MS	≥ 0,5 µg/l
	EN ISO 11885	ICP-AES	≥ 0,01 mg/l
	ISO 15586	ET-AAS	0,4 – 4 µg/l
C10-13-Chloralkane	Keine Norm verfügbar	-	-
Chlorfeninphos	DIN EN 12918	GC-MS / FPD / NPD / AED / ECD	0,01 – 1 µg/l
	ISO 11370	DC, AMD-Technik	≥ 50 ng/l
Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	DIN EN 12918	GC-MS / FPD / NPD / AED / ECD	0,01 – 1 µg/l
1,2-Dichlorethan	EN ISO 10301	GC- oder Dampfraum-GC-ECD / andere Detektoren	≥ 5 or ≥100 µg/l
	EN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	10 ng/l – 100 µg/l
Dichlormethan	EN ISO 10301	GC- oder Dampfraum-GC-ECD / andere Detektoren	≥ 50 ng/l
	prEN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	10 ng/l – 100 µg/l
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	ISO DIS 18856	GC-MS	0,02 – 0,15 µg/l
Diuron	EN ISO 11369	HPLC-UV	≥ ca. 0,1 µg/l
Endosulfan	EN ISO 6468	GC-ECD	≥ ca. 10 ng/l
Fluoranthren	siehe PAK		
Hexachlorbenzol	EN ISO 6468	GC-ECD	≥ ca. 10 ng/l
Hexachlorbutadien	EN ISO 10301	GC- oder Dampfraum-GC-ECD / andere Detektoren	≥ 0,01 µg/l
Hexachlorcyclohexan	EN ISO 6468	GC-ECD	≥ ca. 10 ng/l
Isoproturon	EN ISO 11369	HPLC-UV	≥ ca. 0,1 µg/l

^a EN = Europäische Norm, ISO = Internationale Norm, DIN = Deutsche Norm

^b Die Angaben zum Messbereich wurden den entsprechenden Normen entnommen

Prioritärer Stoff	Norm ^a	Messprinzip	Anwendungsbereich ^b
Blei und Bleiverbindungen	DIN 38406-6	ET-AAS	5 – 50 µg/l
	DIN 38406-16	Voltametrie	0,1 µg/l – 50 mg/l
	ISO 17294-2	ICP-MS	≥ 0,1 µg/l
	EN ISO 11885	ICP-AES	≥ 0,07 mg/l
	ISO 15586	ET-AAS	10 – 100 µg/l
Quecksilber und Quecksilberverbindungen	EN 1483	Kaltdampf-AAS	0,1 – 10 µg/l
	EN 12338	Kaltdampf-AAS mit Amalgamierung	0,01 – 1 µg/l
	EN 13506	Atomfluoreszenzspektroskopie	0,01 – 10 µg/l
Naphthalin	siehe PAK		
	EN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	0,01 – 100 µg/l
Nickel und Nickelverbindungen	DIN 38406-11	ET-AAS	5 – 100 µg/l
	DIN 38406-16	Voltametrie	0,01 – 10 µg/l
	ISO 17294-2	ICP-MS	≥ 1 µg/l
	EN ISO 11885	ICP-AES	keine Angabe
	ISO 15586	ICP-AAS	7 – 70 µg/l
Nonylphenole	ISO CD 18857-1	GC-MS	0,005 – 0,2 µg/l
Octylphenole	ISO CD 18857-1	GC-MS	0,005 – 0,2 µg/l
Pentachlorbenzol	EN ISO 6468	GC-ECD	≥ ca. 10 ng/l
Pentachlorphenol	EN 12673	GC-ECD / MS nach Derivatisierung	0,1 – 1000 µg/l
	ISO 8165-2	GC-ECD nach Derivatisierung	≥ 0,1 µg/l
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	ISO 17993	HPLC-Fluo	≥ 0,01 µg/l
	DIN 38414-23	HPLC-Fluo	≥ 0,05 mg/kg
Simazin	EN ISO 11369	HPLC-UV	≥ ca. 0,1 µg/l
	EN ISO 10695	GC-MS oder GC-NPD	≥ 50 ng/l
	ISO 11370	DC, AMD-Technik	≥ 50 ng/l
Tributylzinnverbindungen	ISO/DIS 17353	GC-MS / FPD / AES	10 – 1000 ng/l
Trichlorbenzole	EN ISO 6468	GC-ECD	≥ ca. 10 ng/l
	EN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	10 ng/l – 100 µg/l
Trichlormethan	EN ISO 10301	GC- oder Dampfraum-GC-ECD / andere Detektoren	≥ 0,05 or ≥ 0,3 µg/l
	EN ISO 15680	Purge und Trap / Thermo-desorption-GC-MS	10 ng/l – 100 µg/l
Trifluralin	EN ISO 10695	GC-MS / ECD / NPD	≥ 50 ng/l
	ISO 11370	DC, AMD-Technik	≥ 50 ng/l

Die Wasserrahmenrichtlinie verweist auf einschlägige europäische und internationale Normen für das Monitoring von prioritären Stoffen in Wasser, ohne diese konkret zu benennen. Im Rahmen des von der EU-Kommission gesteuerten Implementierungsprozesses (CIS) wurde deshalb zunächst eine Übersicht existierender Normverfahren für die Analyse von prioritären

Stoffen in Wasser erarbeitet (Auszug siehe Tab. 7). Weiterhin wurden Anforderungen an die Qualität der Analysedaten formuliert und erste Vorstellungen entwickelt, welche Matrix (Wasser, Schwebstoff, Sediment, Biota) für die Überwachung der einzelnen Stoffe und Stoffgruppen am besten geeignet ist. Aus Tab. 7 geht hervor, dass für die quantitative Bestimmung fast aller prioritären Stoffe europäische, internationale oder nationale Normen bzw. Normentwürfe vorliegen. Ein Vergleich der unteren Anwendungsgrenzen der einzelnen Verfahren mit den vorgeschlagenen Qualitätsnormen zeigt aber, dass wegen mangelnder Empfindlichkeit vieler Analysenverfahren gegenwärtig nur für rund zwei Drittel der prioritären Stoffe die vorgeschlagenen Qualitätsnormen für Oberflächen-, Übergangs- und Küstengewässer tatsächlich überwacht werden könnten. Hinzu kommt, dass in zahlreichen Mitgliedsstaaten in der Regel keine Normen, sondern andere validierte Verfahren in den nationalen Monitoringprogrammen eingesetzt werden. Es ist deshalb davon auszugehen, dass diese Verfahren ebenfalls für die Überwachung der Qualitätsnormen nach WRRL zugelassen werden. Durch die AMPS-Gruppe wurden Empfehlungen bezüglich der Mindestanforderungen an die Qualität analytischer Daten erarbeitet sowie Qualitätssicherungsmaßnahmen vorgeschlagen. Die wichtigsten Vorschläge sind:

1. Für alle prioritären Stoffe wird basierend auf Daten aus zehn Mitgliedsstaaten ein Zielwert von 50 % für die zu erreichende erweiterte Messunsicherheit angestrebt.
2. Um Konzentrationen im Bereich der Qualitätsnormen ausreichend genau zu erfassen, werden untere Anwendungsgrenzen für die einzusetzenden Analysenverfahren von < 30 % der jeweiligen Qualitätsnormen gefordert.
3. Laboratorien sollten geeignete Qualitätssicherungsmaßnahmen gemäß geltender Normen (z. B. EN/ISO/IEC 17025) durchführen.
4. Etablierung eines europaweiten System zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der am Monitoring beteiligten Laboratorien.

Es wird angenommen, dass Entnahme und Transport der Probe nur geringfügig zur Messunsicherheit beitragen, statistische Probenahmefehler (Repräsentativität der Probe) können jedoch erheblich und sogar größer als die zulässige Messunsicherheit sein.

Die Frage nach der am besten geeigneten Matrix für das Monitoring prioritärer Stoffe ist nicht einfach zu beantworten. Grundsätzlich sollte ein Schadstoff in der Matrix überwacht werden, in der er überwiegend vorkommt und für die eine ausreichend empfindliche und zuverlässige Analytik verfügbar ist. Folglich sollten wasserlösliche prioritäre Stoffe in unfiltrierten Wasserproben untersucht werden. Sofern ein Substanz stark an den Feststoffen im Gewässer adsorbiert und in der Wasserphase nicht mehr ausreichend sicher quantifiziert werden kann, ist Schwebstoff bzw. schwebstoffbürtiges Sediment zu untersuchen. Im Ausnahmefall kann auch auf rezentes Sediment zurückgegriffen werden.. Eine monatliche Beprobung - wie für die überblicksweise Über-

wachung vorgesehen - wäre dann allerdings nicht möglich. Die Untersuchung von prioritären Stoffen in biologischen Proben ist schwer zu harmonisieren, da viele Faktoren (z. B. bei Fischen: Standorttreue, Alter, Geschlecht, Ernährungsweise, Fettgehalt) das Analyseergebnis entscheidend beeinflussen. Biotaprobe sollten deshalb vorzugsweise für ein zeitliches und räumliches Trendmonitoring sowie zur Kontrolle von Reduktionsmaßnahmen und Verboten eingesetzt werden.

Die Kommission hat vorgeschlagen, die Ergebnisse des Überwachungsmonitorings von prioritären Stoffe mit Ausnahme der Schwermetalle stets auf die Gesamtwasserprobe zu beziehen. Damit wird nicht festgelegt, ob die Originalwasserprobe oder Schwebstoff und die filtrierte Wasserprobe getrennt zu untersuchen sind. Weiterhin besteht die Möglichkeit hydrophobe Substanzen, die überwiegend an Schwebstoff gebunden sind, nur im Schwebstoff zu untersuchen. Das Ergebnis ist dann unter Berücksichtigung des Schwebstoffanteils der Wasserprobe auf den Gesamtwassergehalt ($\mu\text{g/l}$) umzurechnen. Schwermetalle sind immer in der filtrierten Wasserprobe zu analysieren.

4.2 Überblick über das Vorkommen der WRRL-Substanzen im Wasser von Nord- und Ostsee,

N. Theobald, W. Gerwinski, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

Ausgangspunkt für die Untersuchung neuer Schadstoffe in der marinen Umwelt sind die Listen mit prioritären Substanzen von verschiedenen internationalen Organisationen wie EU (EU-Water Framework Directive: EU-WFR), OSPAR-Kommission (for the protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic) und HELCOM-Kommission (Baltic Marine Environment Protection Commission).

Einige der Stoffe in diesen Listen werden bereits seit vielen Jahren überwacht, z. B. PAH und chlorierte Kohlenwasserstoffe. Fast alle von ihnen sind lipophil und können routinemäßig mit GC-MS-Methoden analysiert werden. Im Gegensatz dazu sind die meisten der neueren Schadstoffe polar und/oder erfordern spezielle analytische Verfahren bei Probenahme und Messung. Kenntnisse über diese Substanzen in der marinen Umgebung sind bisher kaum oder gar nicht vorhanden.

Als recht universell anwendbare Methode zur Bestimmung polarer Stoffe hat sich die HPLC-MS-MS Technik erwiesen (siehe Abb. 49). In Kombination mit der Festphasen-Extraktion (SPE) als Extraktions- und Anreicherungsverfahren konnten eine Vielzahl neuer, polarer Schadstoffe in Nord- und Ostsee nachgewiesen und quantifiziert werden.

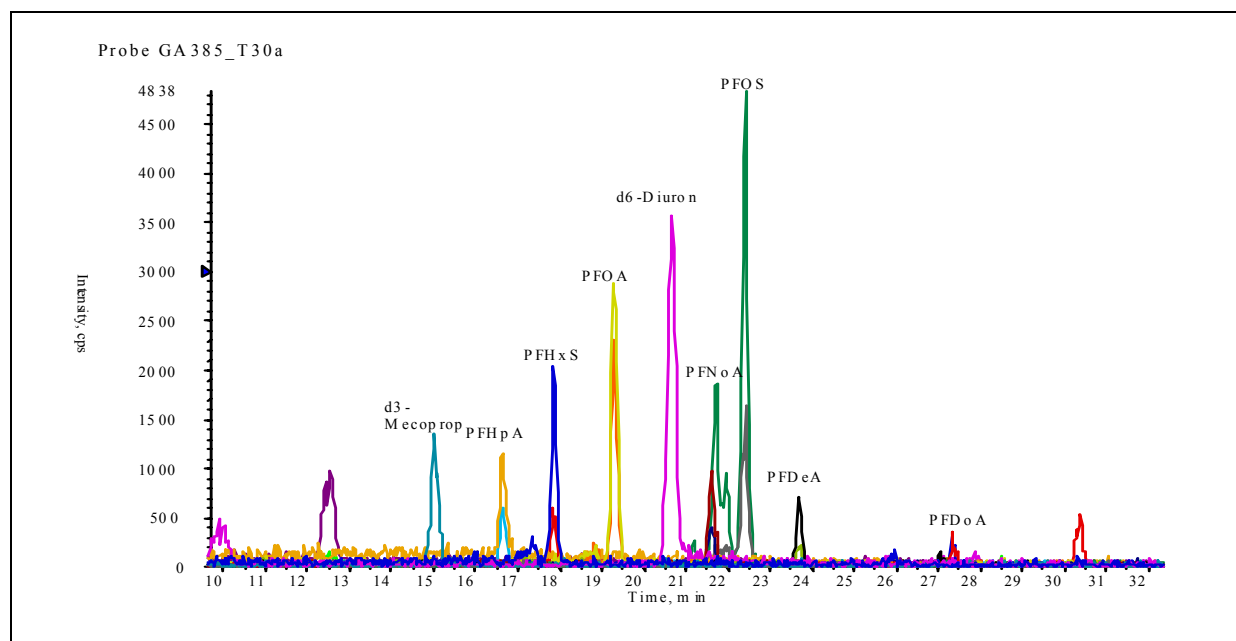


Abb. 49: HPLC-MS-MS-Chromatogramm (MRM Spuren) polyfluorierter organischer Verbindungen in einer Wasserprobe aus der Deutschen Bucht

Die Elbe ist die dominierende Quelle für Schadstoffe in der Deutsche Bucht, die Untersuchung von Proben aus ihrem Ästuar ergibt eine gute Übersicht über die Stoffe, die in die Nordsee gelangen. Tab. 8 zeigt typische Konzentrationen aus der Elbmündung.

Tab. 8: Pestizidkonzentrationen in der Elbe (Stade, Mai 2003)

	ng/l		ng/l		ng/l
Alachlor	< 0,5	Azinphos-ethyl	< 0,2	2,4-D	2,3
Metamitron	< 5	Azinphos-methyl	< 0,3	Clofibrinsäure	8,3
Metazachlor	4,3	Chlorfenvinphos	< 0,2	Dichlorprop	5,2
Metolachlor	1,9	Chlorpyriphos-ethyl	< 1	MCPA	5,4
Pendimethalin	< 1	Chlorpyriphos-methyl	< 2,5	Mecoprop	7,8
Chlortoluron	4,5	Diazinon	< 0,3	Atrazin	15,6
Diuron	60,0	Dichlorvos	< 10	Irgarol	10,5
Fenuron	5,0	Dimethoat	2,0	Metribuzin	< 2
Isoproturon	30,7	Fenitrothion	< 25	Prometryn	5,3
Linuron	1,2	Fenithion	< 1	Propazin	0,8
Monolinuron	0,7	Malathion	< 0,3	Sebuthylazin	< 0,3
		Parathion-ethyl	< 4,5	Simazin	4
				Terbuthylazin	7,2
				Terbutryn	3,1

Von 37 geprüften Substanzen konnten 21 quantifiziert werden, die mit den höchsten Konzentrationen waren Diuron, Isoproturon, Atrazin, Irgarol, Terbutylazin, Mecoprop und 2,4-D. Nicht alle untersuchten Substanzen ergaben ausreichend gute Bestimmungsgrenzen mit der LC-MS-MS-Technik (z. B. einige Phosphorsäureester), einige von diesen konnten mit GC-NCI-MS mit besserer Empfindlichkeit in der Elbe gefunden werden (Chlorpyrifos-ethyl, Trifluralin und Endosulfan).

Die räumliche Verteilung der wichtigsten Triazin- und Phenylharnstoffpestizide ist in Abb. 50 und Abb. 51 dargestellt. Alle Verbindungen zeigen einen deutlichen Gradienten von der Küste in die offene Nordsee. Neben der Elbe sind die Schelde und der Rhein deutliche Quellen.

Die erhöhten Triazin- und Phenylharnstoffkonzentrationen an der norwegischen Küste sind zum großen Teil auf den Wasserausstrom aus der Ostsee zurückzuführen. In Tab. 9 wurden die Konzentrationen zusammengefasst und in fünf Klassen guppiert. Es wird deutlich, dass in der offenen See nur fünf Verbindungen nachgewiesen werden können (mit den gegenwärtigen LODs): Diuron, Fenuron und Isoproturon sowie Atrazin und Terbutylazin.

Beispiele für die Verteilung von Diuron und Isoproturon in der westlichen Ostsee zeigen Abb. 52 und Abb. 53. Während die Verteilung in der offenen See relativ gleichmäßig ist, zeigen sich deutliche Unterschiede in den Küstengebieten. Die hohen Konzentrationen von Diuron an den westlichen Stationen sind wahrscheinlich auf den verstärkten Schiffsverkehr zurückzuführen und werden von hohen Irgarolkonzentrationen begleitet. Beide Verbindungen sind Bestandteil von Antifoulingfarben. Die Verteilung von Isoproturon und ähnlich die von 2,4-D, Terbutylazin und Atrazin zeigt, dass die Oder eine bedeutende Quelle dieser Herbizide ist. Simazin zeigt noch eine weitere Verteilung mit relativ gleichen, jedoch recht hohen Konzentrationen zwischen 1,5 und 4.5 ng/l, was am besten mit atmosphärischen Einträgen und/oder Altlasten zu erklären ist.

Für die Untersuchung temporaler Trends sind die Zeitserien zu kurz (Beginn 2000). Die Untersuchung jahreszeitlicher Effekte in der Elbe (Abb. 54) zeigt, dass es sehr große Konzentrationsunterschiede bei einigen Verbindungen im Jahresverlauf gibt, die mit den Anwendungszeiten der einzelnen Pestizide erklärt werden können. Wie groß derartige jahreszeitliche Effekte in den marinen Gebieten sind, ist nicht bekannt. Jedoch wurden in der Vergangenheit für andere Pestizide, z. B. Lindan, jahreszeitliche Effekte in der Nord- und Ostsee beobachtet.

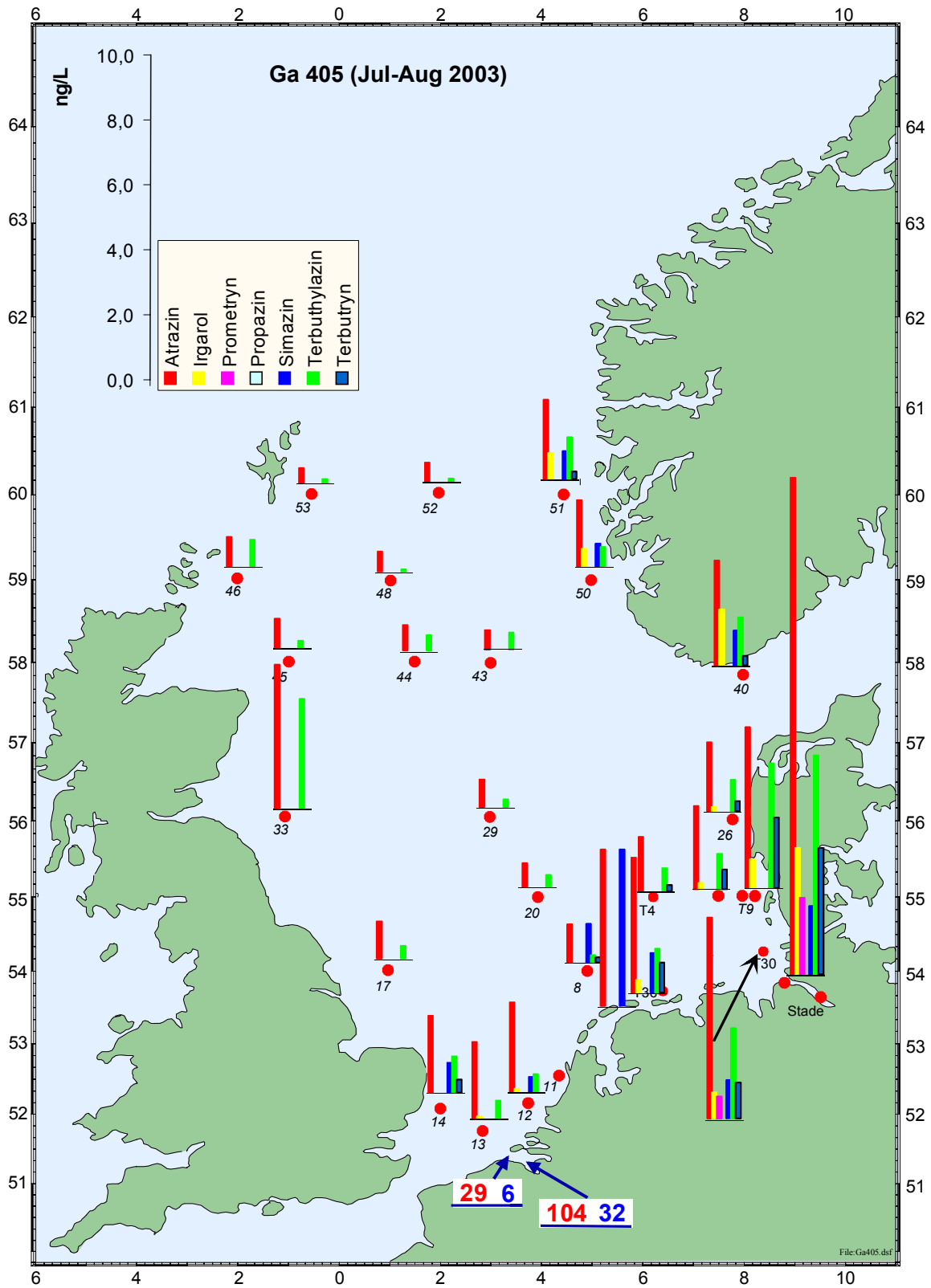


Abb. 50: Verteilung von Triazinen (ng/l) im Oberflächenwasser der Nordsee (5 m), August 2003

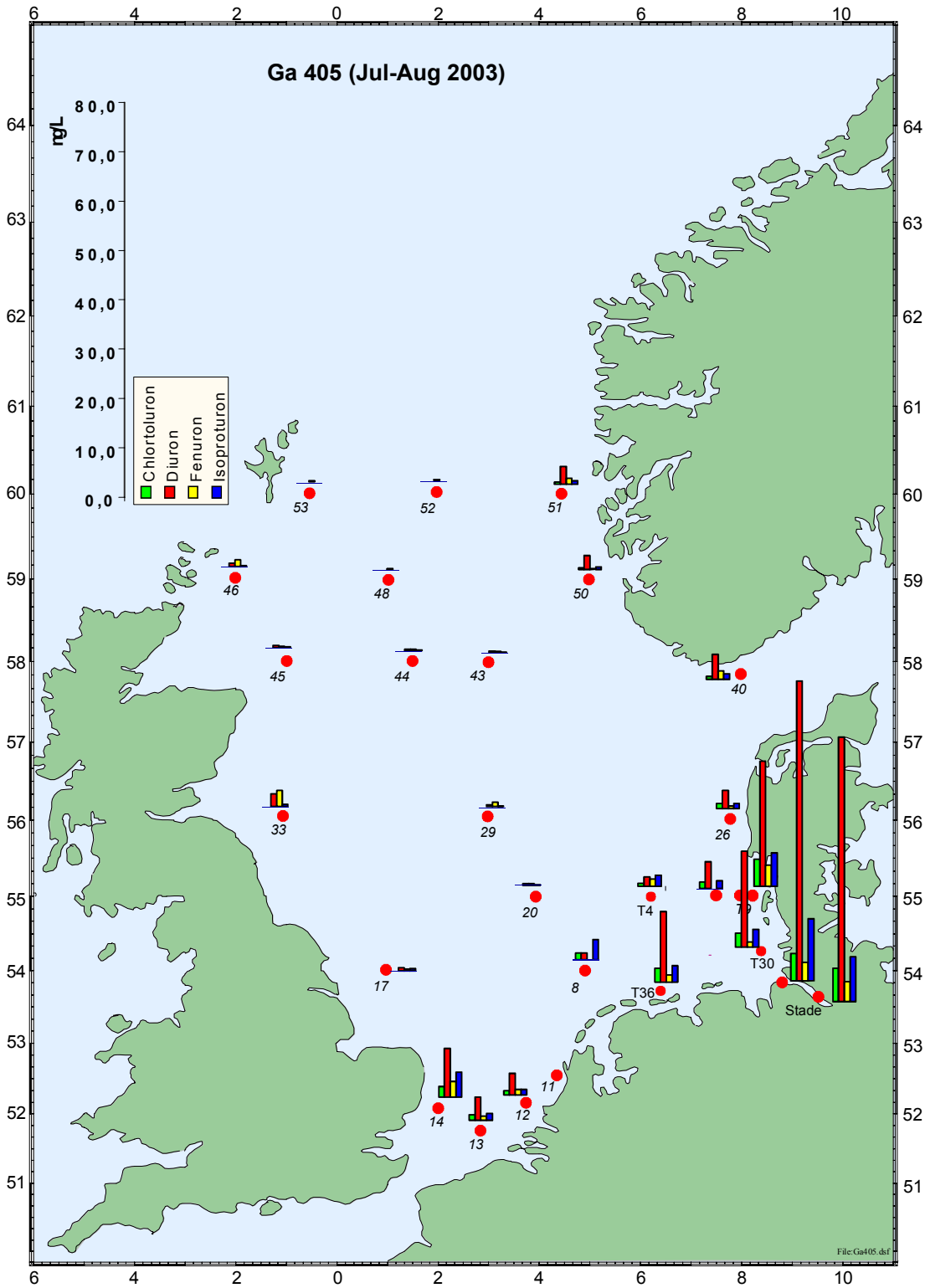


Abb. 51: Verteilung von Phenylharnstoff-Herbiziden (ng/l) im Oberflächenwasser der Nordsee (5 m), August 2003

Tab. 9: Durchschnittskonzentrationen ausgewählter Pestizide in verschiedenen Regionen der Nordsee (2003)

Durchschnitts- gehalte in ng/l	Fluss (Elbe)	Küste	Übergangs- bereich	offene Nordsee	Norwegische Küste
Metazachlor	2,44	0,73	0,25	<	0,22
Metolachlor	6,49	1,24	0,34	<	<
Chlortoluron	6,15	3,34	0,98	<	0,46
Diuron	57,17	15,26	3,39	0,39	3,85
Fenuron	3,90	2,48	0,97	0,41	1,04
Isoproturon	10,81	4,04	1,42	0,10	0,81
Atrazin	39,35	4,49	2,51	0,71	2,57
Irgarol	5,32	0,69	0,14	<	1,02
Prometryn	4,19	0,67	<	<	<
Simazin	6,49	1,33	0,70	<	0,87
Terbutylazin	13,96	2,27	1,02	0,31	1,11
Terbutryn	4,81	1,14	0,35	<	0,26
Clofibrinsäure	3,38	0,75	0,53	<	<
MCPA	2,17	0,52	0,62	<	0,35
2,4-D	2,50	0,69	0,48	<	0,37
Dichlorprop	2,07	0,65	0,69	<	<
Mecoprop	3,36	1,08	0,75	<	0,37

Die Abb. 55 zeigt die Verteilung einiger zusätzlicher Verbindungen der Liste der EU-WFR. Trifluralin, Chlorpyrifos und Endosulfan können im südlichen Teil der Nordsee in relativ geringen Konzentrationen (0,01 bis 0,1 ng/l) nachgewiesen werden. Diese Verbindungen können mit GC-NCI-MS sehr empfindlich nachgewiesen werden.

Polyfluorierte Verbindungen haben einen weiten technische Anwendungsbereich und sind in der aquatischen Umwelt schwer abbaubar. Mit der HPLC-MS-MS-Technik können einige dieser Stoffe nach vorhergehender Festphasenextraktion bestimmt werden (Chromatogrammbeispiel siehe Abb. 49). Die Abb. 57 zeigt die Ergebnisse in der Nordsee vom August 2003. Wieder ist die Elbe Quelle für diese Verbindungen, die höchsten Werte wurden für PFOA und PFOS gefunden, wobei die absoluten Werte noch mit Vorsicht zu betrachten sind, weil die Methodenvalidierung noch nicht abgeschlossen ist.

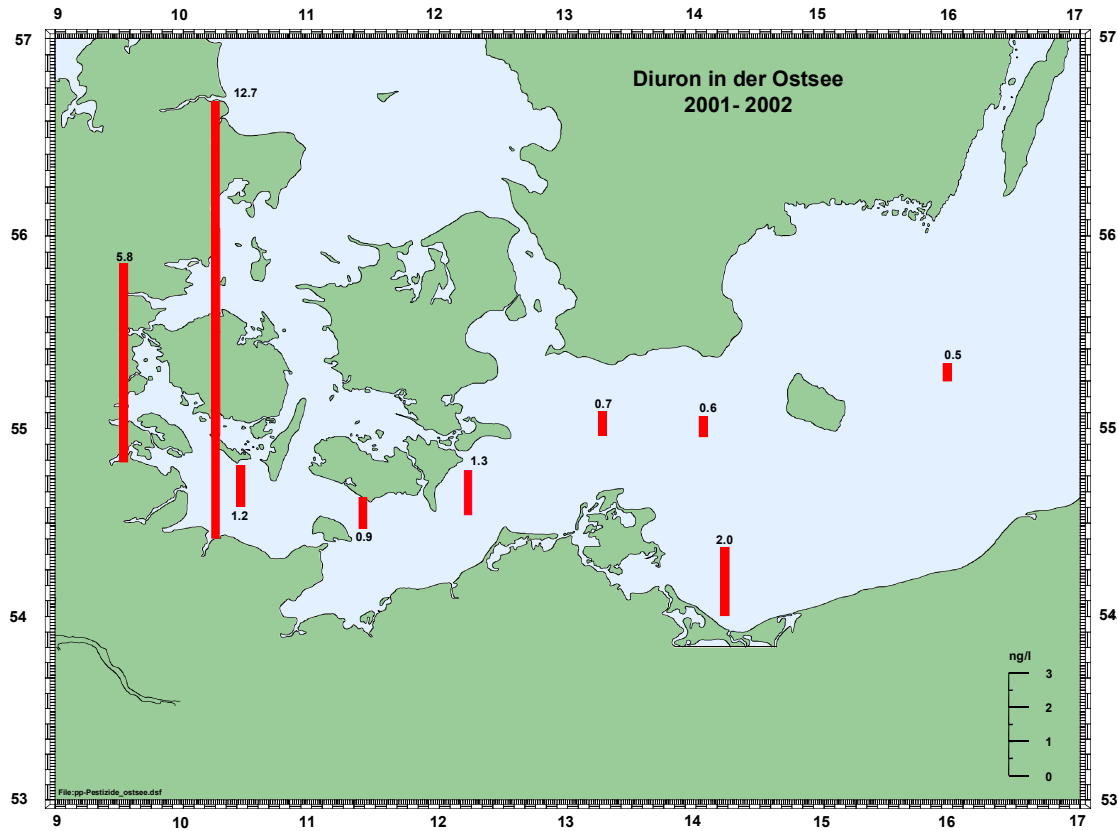


Abb. 52: Verteilung von Diuron (ng/l) im Oberflächenwasser der westlichen Ostsee (5 m)

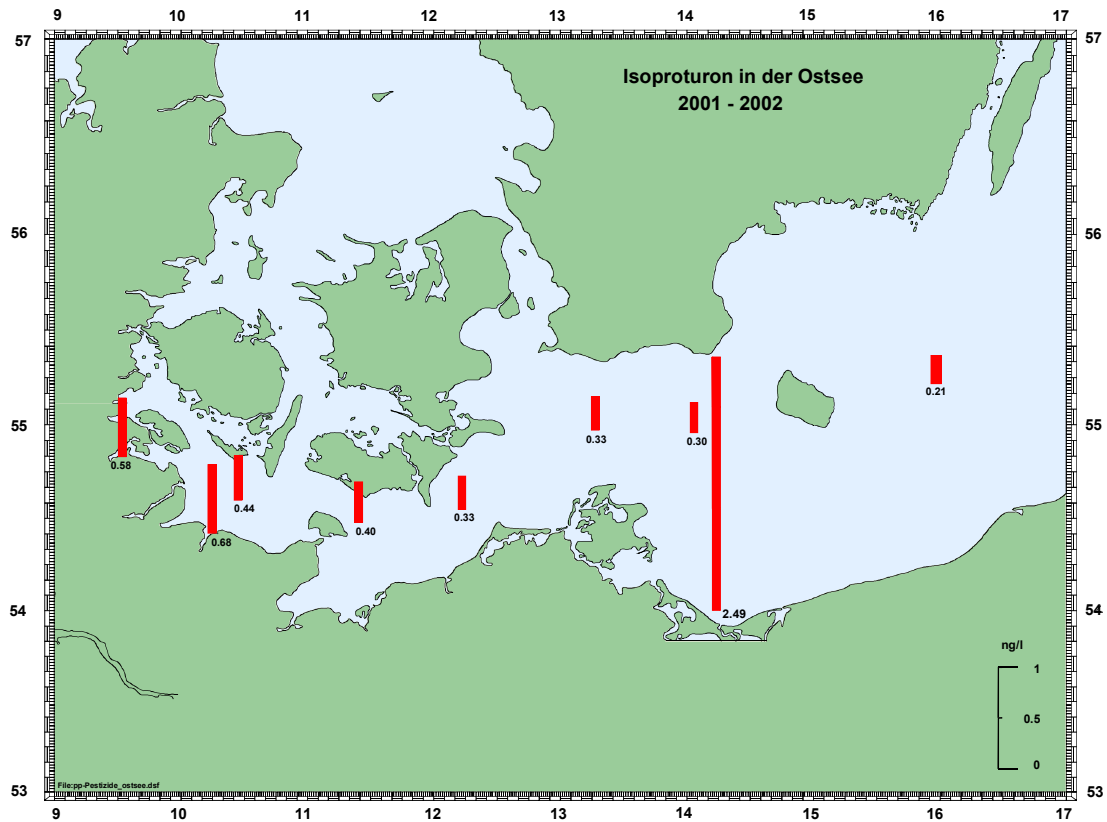


Abb. 53: Verteilung von Isoproturon (ng/l) im Oberflächenwasser der westlichen Ostsee (5 m)

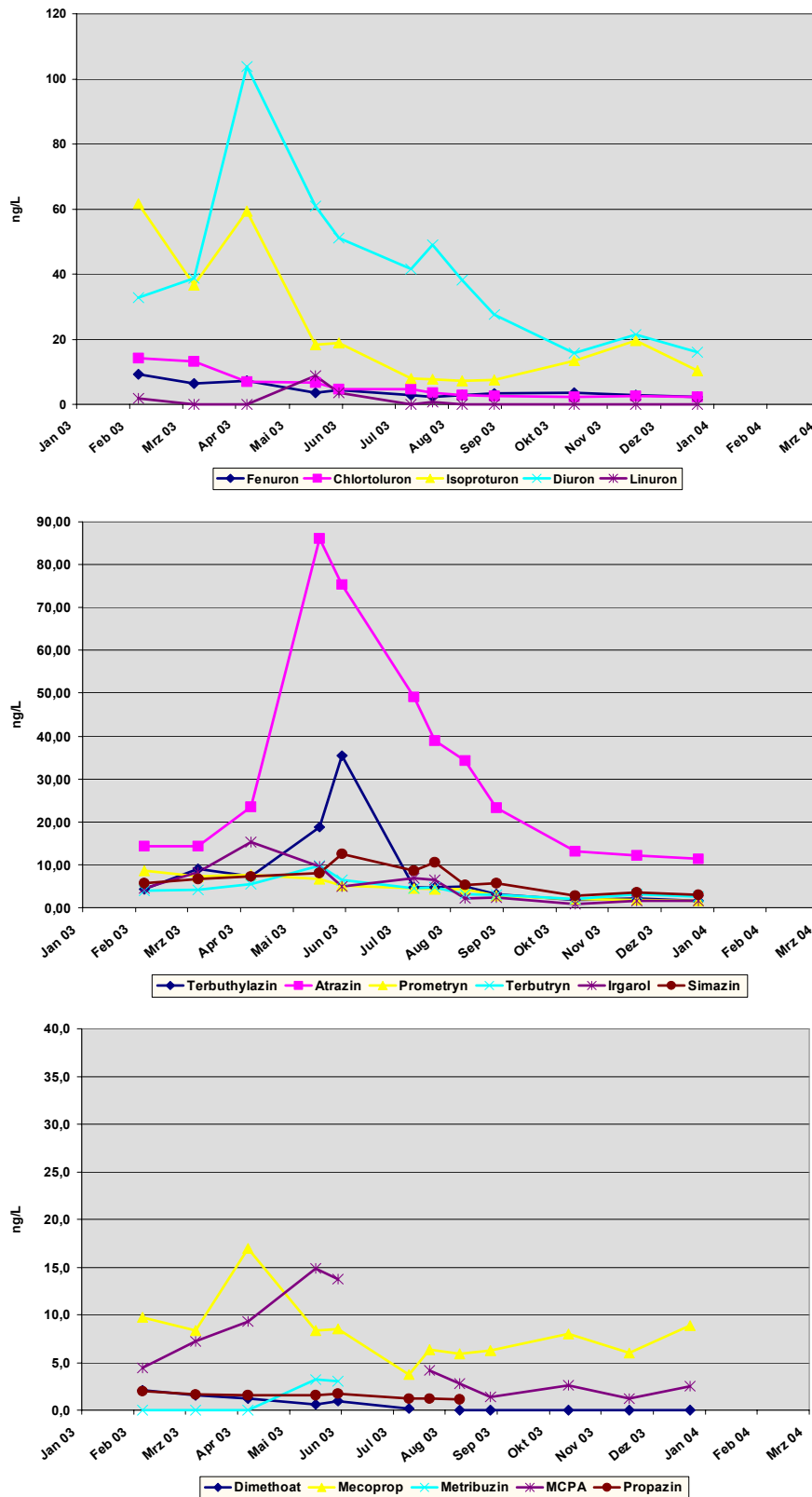


Abb. 54: Konzentrationen (ng/l) verschiedener Pestizide im Jahresverlauf in der Elbe (2003)

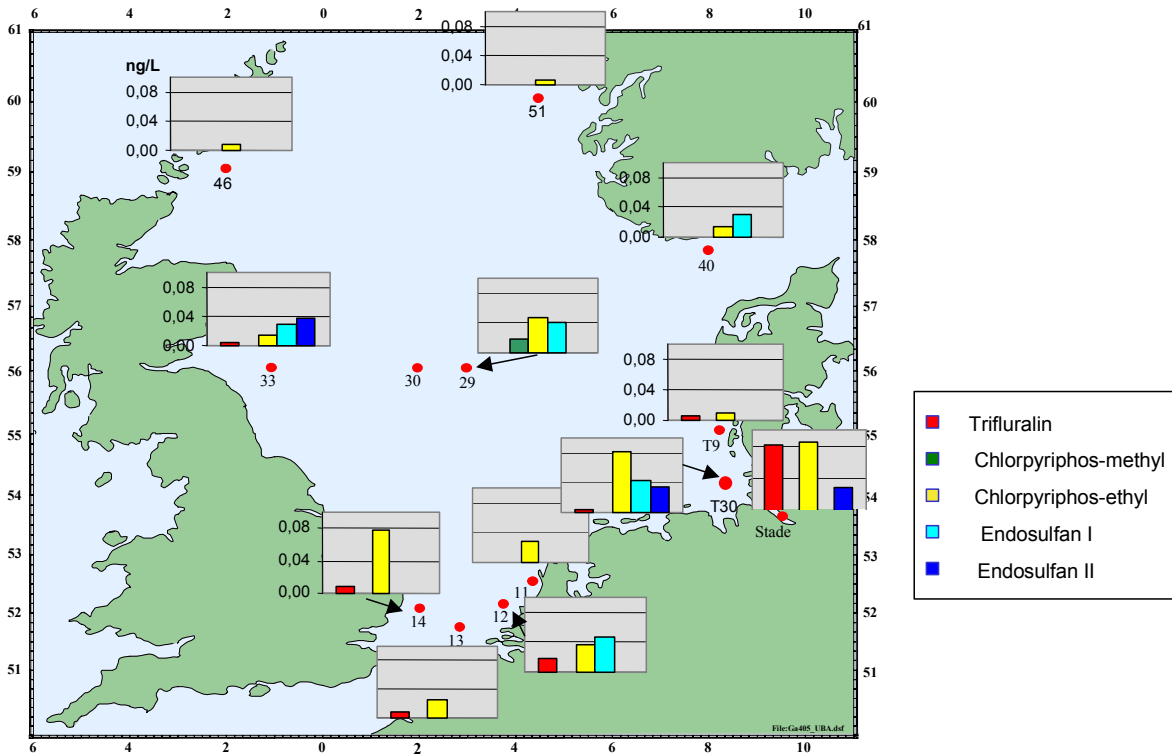


Abb. 55: Verteilung ausgewählter Pestizide im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2003 (ng/l)

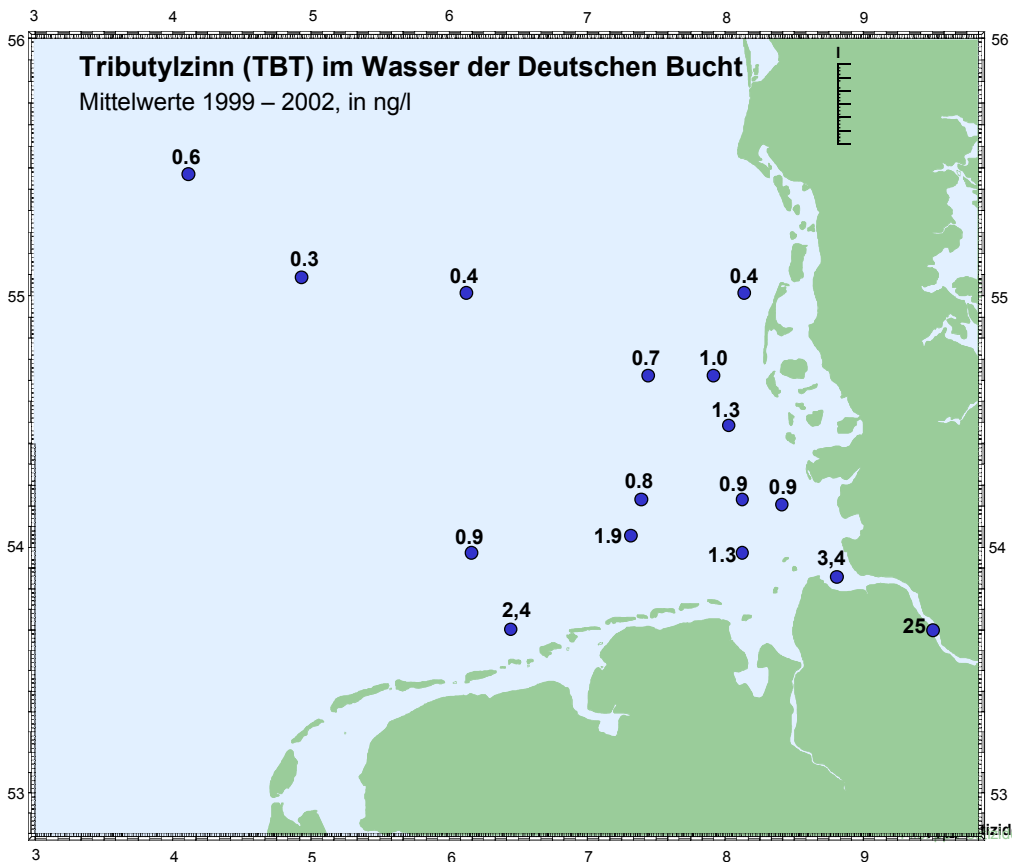


Abb. 56: Verteilung von TBT im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht in ng/l

Organozinnverbindungen, wie z. B. das Tributylzinn (TBT), dass zu den toxischsten Verbindungen in der marinen Umwelt gehört und biologische Effekte bereits in Konzentrationen von 1 ng/l zeigt, erfordern eine chemische Derivatisierung mit nachfolgender Messung mit GC-MS. Die Abb. 56 zeigt die in der Deutschen Bucht festgestellten Konzentrationen. In der Elbe oder im Kieler Kanal werden die toxischen Konzentrationen überschritten. Die Analysen erfolgten nach Derivatisierung mit $\text{NaB}(\text{Et})_4$ durch GC-AED (oder GC-MS).

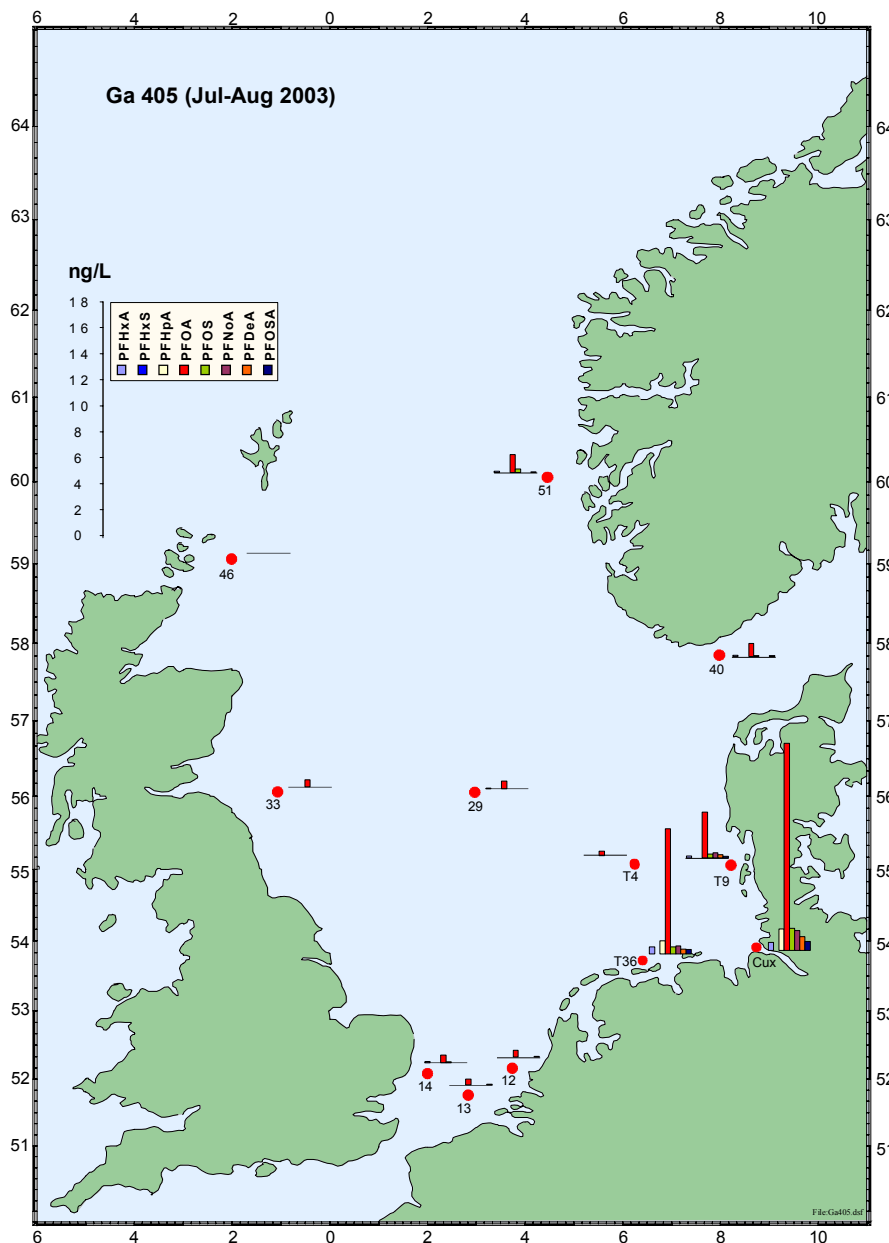


Abb. 57: Verteilung polyfluorierter organischer Verbindungen im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2003 (ng/l)

4.3 Entwicklung von Umweltqualitätsstandards aus Metallgehalten mariner Sedimentproben und deren Anwendung im OSPAR Assessment 2005, St. Schmolke, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

4.3.1 Einleitung

1992 wurde die Konvention zum Schutz der marinen Umwelt im Nord-Ost Atlantik OSPAR zur Unterzeichnung vorgelegt. Nach der Ratifizierung durch alle Beitrittsstaaten trat die Convention im Jahr 1998 in Kraft. Unverzichtbare Grundlage marinen Managements ist die naturwissenschaftliche Kenntnis und Bewertung des Zustands der Meere. Zu diesem Zweck wurde unter dem Dach von OSPAR das "Joint Assessment and Monitoring Programme" (JAMP) geschaffen. Werkzeuge zur Bewertung sind Hintergrundkonzentrationen, zur Beurteilung des anthropogenen Beitrags zur Belastung der Meere, sowie ökotoxikologisch begründete Konzentrationen, um chemische Monitoringdaten mit Daten zu biologischen Effekten zu verbinden. 1997 übernahm OSPAR die "Background/Reference Concentrations" (BRC) und "Ecotoxicological Assessment Criteria" (EAC) für einige prioritäre Stoffe, unter anderem für Schwermetalle, die auf vorangegangenen Workshops entwickelt wurden. Diese Werte waren Grundlage der Zustandsbewertungen im Quality Status Report (QSR) 2000, der von OSPAR für das Konventionsgebiet herausgegeben wurde. Im Jahr 2005 ist eine erneute OSPAR-Bewertung zeitlicher Trends und räumlicher Verteilungen von Schadstoffen vorgesehen. Basis dieser Bewertung werden unter anderem Daten aus dem von JAMP betriebenen Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP) sein. Sediment- und Biotadaten werden bei der Begutachtung im Vordergrund stehen, daneben werden in ausgewählten Fällen auch Wasser und Schwebstoffdaten berücksichtigt. Im Vorfeld der OSPAR-Bewertung 2005 wurden die bisher verwendeten BRC- und EAC-Werte in verschiedenen Arbeitsgruppen evaluiert und wenn nötig und möglich überarbeitet bzw. um neue Stoffe erweitert. Im Februar 2004 wurde in Den Haag zu diesem Zweck ein Workshop mit dem Titel "OSPAR/ICES Workshop on the Evaluation and Update of Background Reference Concentrations (B/RC) and Ecotoxicological Assessment Criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment, and biota" durchgeführt. Ergebnisse dieses Workshops und der kurz darauf folgenden Sitzung der ICES-Arbeitsgruppe für marine Sedimente (WGMS), die sich auf die Hintergrundgehalte von Metallen im marinen Sediment beziehen, sind in diesem Papier zusammengefasst.

Nach der Festlegung von 1997 wurden für den Quality Status Report 2000 Background Reference Concentrations (B/RC) in folgender Weise definiert:

- Hintergrundkonzentrationen von künstlich hergestellten Substanzen (Xenobiotika) in der marinen Umwelt sind gleich Null. Aus pragmatischen Gründen wurden aber für diese

Stoffe Werte angenommen wie sie typischerweise in entlegenen Regionen nachgewiesen wurden.

- Hintergrundkonzentrationen natürlich vorkommender Verbindungen und Elemente sind der Konzentrationsbereich, wie er in Abwesenheit jeglicher menschlicher Aktivität in der marinen Umwelt angenommen wird.

Nach intensiver Diskussion der in Zukunft zu verwendenden Terminologie und der zur Bewertung der Monitoringdaten einzusetzenden statistischen Verfahren wurden auf dem OSPAR/ICES-Workshop 2004 hinsichtlich der Hintergrundwerte neue Empfehlungen ausgesprochen. Insbesondere wurde die Angabe von Konzentrationsbereichen für die Hintergrundwerte als unbefriedigend empfunden. Ebenso wurde die Angabe von Hintergrundwerten für Xenobiotika, größer als Null, aufgegeben. Folgerichtig wurde die Empfehlung ausgesprochen, Hintergrundwerte nicht mehr Background / Reference Concentration (B/RC), sondern in Zukunft nur noch „Background Concentration“ zu nennen.

4.3.2 Ableitung der Hintergrundkonzentrationen

Zur Ableitung der Hintergrundwerte für Metalle lag nach dem Den Haag Workshop 2004 lediglich eine kleine Datenbasis vor. Es konnte auf Daten von 6 Sedimentkernen aus den OSPAR-Regionen I, II und IV zurückgegriffen werden: 3 Kerne aus der Region I, eine individuelle Konzentration aus der Region II and 2 Kerne aus der Region IV. Die räumliche Zuordnung der OSPAR-Regionen ist aus Abb. 58 zu entnehmen.

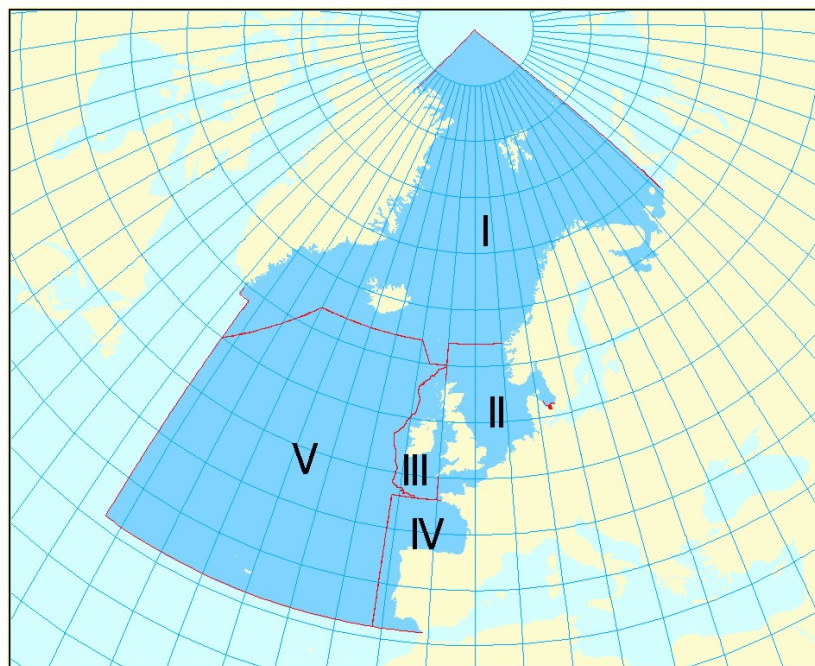


Abb. 58: OSPAR Konventionsgebiet, und OSPAR Regionen

Durch die ICES Arbeitsgruppe WGMS konnte kurz darauf, im März 2004, die Datenbasis deutlich vergrößert werden. Es wurden insgesamt 223 Kerne neu aufgenommen. Im einzelnen in der Region I (Norway) 12 Kerne; der Region II (Norway) 7 Kerne, Skagerak 51 Kerne, Kattegat 27 Kerne und der Region III (UK) 3 Kerne. Zusätzlich standen aus dem HELCOM-Gebiet weitere Kerne zur Verfügung (Baltic SW: 11, S Bothnian Sea: 7, Stockholm: 27, Baltic Sea: 78).

Die Entscheidung des 1996 in Hamburg abgehaltenen Workshops, Hintergrundkonzentrationen lediglich für feinkörnige Sedimente anzugeben, wurde bestätigt. Um die nicht größenklassifizierten Proben nicht gänzlich unberücksichtigt zu lassen, wurde als Ausschlusskriterium ein Lithiumgehalt kleiner als 40 mg/kg festgelegt. Gesamtproben mit einem Lithiumgehalt größer als 40 mg/kg wurden als hinreichend fein erachtet, um in den Gesamtdatensatz aufgenommen zu werden.

Tab. 10: Überarbeitete Hintergrundkonzentrationen (BC) und alte, im QSR 2000 verwendete BRC. Zusätzlich sind zum Vergleich Erdkrustenwerte, Werte aus dem ICES Datenbestand und EACs angegeben (ICES/WGMS 2004).

Element	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Suggested BC ¹	15 ²	0,2	60	20	0,05	45 ²	25	90
1996 BRC (lower) ³	12	0,04	52	13	0,02	26	8	51
1996 BRC (upper) ³	26	0,17	116	33	0,04	53	23	104
1996 BRC (shale)	6	0,08	51	25	0,02	38	9	65
Earth Crust ⁴	5,5	0,15	51	23		35	11,5	92
ICES ⁵ 5 %-Perc.	11	0,11	51	14	0,07	18	31	95
Database Median (20 - 90 µm) (n)	33 (1304)	0,5 (1754)	92 (1656)	28 (1858)	0,25 (1764)	38 (1472)	94 (2162)	200 (1866)
EAC (low)	1	0,1	10	5	0,05	5	5	50
(high)	10	1	100	50	5	50	50	500

¹ The suggested normalised BC values are valid for all regions of the OSPAR Area

² For these element the core data from region II and Baltic area suggest that a lower value could be applied for this region

² For these element the core data from region II and Baltic area suggest that a lower value could be applied for this region

³ The Me-Al ratios were recalculated to a sample composition of 50 g/kg Al

³ The Me-Al ratios were recalculated to a sample composition of 50 g/kg Al

⁴ Data for earth crust not normalised

⁵ All sieved data from the ICES base was taken into account, and lower 5 % percentile value and median value was taken as a guideline for content in surface sediments, given the number of data parenthesis

Abgeleitet wurden die Hintergrundkonzentrationen aus den Elementgehalten tieferer Schichten der Kernproben, deren Sedimentation vor 1850 angenommen wurde. Es wurden keine Proben aus Ästuaren verwendet, um die direkte Beeinflussung durch Flusseinzugsgebiete zu vermeiden. Kerne aus anoxischen Sedimenten wurden ebenfalls ausgeschlossen.

Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit der Daten wurden alle Sedimentdaten als normierte Werte (Co-Faktoren Li und/oder Al) angegeben. Um zu einem realistischen Zahlenwert der angegebenen Elementkonzentrationen zu kommen, wurde auf eine Lithiumkonzentration von 50 mg/kg und auf eine Aluminiumkonzentration von 50 g/kg normiert. Tab. 10 gibt einen Überblick über die, aus dem beschriebenen Datensatz abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen (BC). Zusätzlich sind zum Vergleich die für den QSR 2000 verwendeten alten BRC angegeben. Um die Hintergrundwerte mit Werten aus den Messprogrammen zu vergleichen, wurden in die Tabelle die 5 %-Perzentil und Median-Werte der Elementgehalte in der Feinkornfraktion von Oberflächensedimentproben, die in der Datenbank des International Council for the Exploration of the Sea (ICES) gespeichert sind, aufgenommen.

Es zeigt sich, dass die meisten neuen BC-Werte dicht bei den überarbeiteten BRC Werten liegen. Der Vergleich der BC-Werte mit den Daten aus den Messprogrammen (ICES) gibt einen Anhaltspunkt, wie übertragbar die aus Kernen stammenden Hintergrundwerte auf die Situation in Oberflächensedimenten ist. Der 5 %-Perzentil Wert aus dem ICES Oberflächensedimentdatensatz (nur Feinkornfraktion) liegt für die meisten Elemente sehr dicht bei den BC-Werten, zum Teil sogar darunter. Lediglich die Hg- und Pb-Gehalte in den Oberflächensedimentproben liegen deutlich über den Hintergrundwerten. Der Vergleich der Medianwerten (50 %-Perzentil) mit den BC Werten zeigt für alle Elemente außer Nickel, dass die Gehalte im Oberflächensediment deutlich über dem Hintergrundwert liegen.

4.3.3 Anwendung der Hintergrundwerte

Die Funktion der Hintergrundwerte im OSPAR-Regelwerk ist es, eine Größe zu schaffen, mit deren Hilfe entschieden werden kann, ob Monitoringproben anthropogen belastet sind, oder ob sie nahe oder gleich den Hintergrundelementgehalten liegen. Die Frage, wie ein Monitoring-Datensatz mit Hilfe der Hintergrundkonzentration bewertet wird, ist weniger trivial, als es zunächst scheint. Die einfachste Methode ist es, Messwerte der untersuchten Station mittels eines t-Tests mit dem Hintergrundwert zu vergleichen. Sind die Messwerte kleiner als der Hintergrundwert, oder nicht von ihm zu unterscheiden, handelt es sich um eine unbelastete Probe. Diesem Vorgehen liegt die Nullhypothese $H_0: [c] \leq BC$ zugrunde. Wird die Nullhypothese ver-

worfen gilt die Alternativhypothese $H1: [c] > BC$ (d. h. die Messwerte liegen über der Hintergrundkonzentration). Abb. 59 (links) stellt den Test grafisch dar. Die genannte Vorgehensweise wird als Brown-Test bezeichnet, da sie zu Ungunsten des Umweltstandards verfährt (Fryer 2004). Im vorliegenden Beispiel zeigt sich, dass sowohl die Messwerte der Station 1 als auch der Station 3 nicht vom Hintergrundwert unterscheidbar sind. Die Werte der Station 2 liegen über dem Hintergrundwert. Station 3 wird als unbelastet klassifiziert, obwohl die mittlere Konzentration der an der belasteten Station 2 entsprechen. Die Ursache liegt in der höheren Streuung der Messwerte an der Station 3. Bei Anwendung dieses Verfahrens könnte man ausnutzen, dass eine unpräzise gestaltete Messung zu einer positiven Bewertung, also zur Erreichung des Qualitätsziels (Messwerte gleich Hintergrundwert) beiträgt.

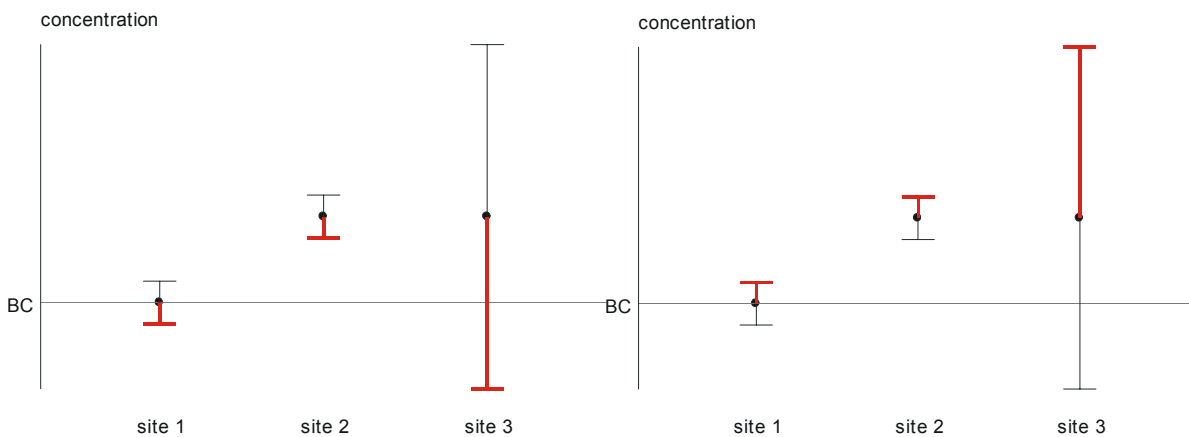


Abb. 59: Darstellung des Brown- (links) und des Green-Tests (rechts). Die Punkte in der Mitte der Balken zeigen die mittlere Konzentration und die Balken den Vertrauensbereich des Mittelwertes (Fryer 2004).

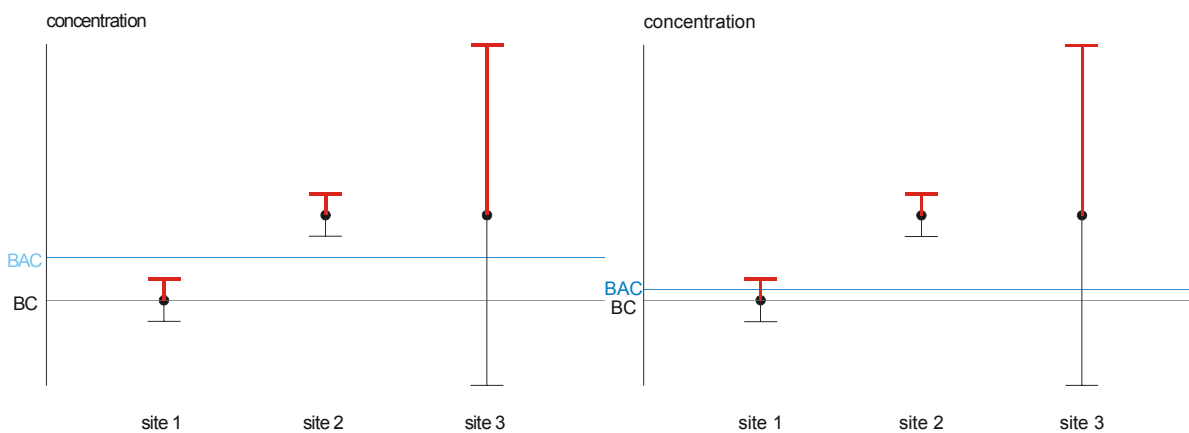


Abb. 60: Modifizierter Green-Test. (BC) Background Concentration, (BAC) Background Assessment Concentration (Fryer 2004).

Eine alternative Vorgehensweise könnte die Umkehrung der Beweisführung sein, also die Durchführung eines so genannten Green-Tests zugunsten der Umweltstandards. In diesem Fall gilt eine Station als belastet, wenn die Messwerte über dem Hintergrundwert liegen. Die Nullhypothese lautet dann: $H_0: [c] > BC$ (Konzentration über dem Hintergrundwert). Wird die Hypothese verworfen, gilt die Alternativhypothese $H_1, [c] \leq BC$ (Konzentration kleiner gleich der BC) und die Station gilt als unbelastet (siehe Abb. 59 rechts). In diesem Fall erreicht allerdings keine der Stationen das Qualitätsziel. Selbst Station 1, deren Mittelwert ganz dicht am BC-Wert liegt, wird abgewiesen, denn erst, wenn der obere Ast des Vertrauensbereiches (fett dargestellt) unter dem BC Wert liegt, wird die Nullhypothese abgewiesen, d. h. die Probe als unbelastet klassifiziert. Zur Lösung des Problems wird ein modifizierter Green-Test vorgeschlagen. Hier wird ein weiterer Wert, ein Test-Wert eingeführt, der über dem BC-Wert liegt und gegen den der Green-Test durchgeführt wird. Dieses Vorgehen ist in Abb. 60 dargestellt. Der Test der Messwerte von Station 1 gegen den Testwert, er wird als Background Assessment Concentration (BAC) bezeichnet, erfüllt das Qualitätsziel: Konzentrationen nahe oder gleich der Hintergrundkonzentration (Abb. 60 links). Die Stationen 2 und 3 verfehlen dagegen das Qualitätsziel.

Tab. 11: Vorgeschlagene Hintergrundkonzentrationen (Background Concentration BC) und Testkonzentrationen (Background Assessment Concentration BAC) sowie Variationskoeffizient (CV%) aus dem UK Monitoring Datensatz (ICES/WGMS 2004) Notes:

- 1) To use these BAC values, individual sediment results has to be normalised to 50 g/kg AL or 50 mg/kg Li content, using the OSPAR normalisation guideline
- 2) The BAC is NOT a background concentration and should only be used in connection with the statistical test devised by the ICES_WGSAEM

Element	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
BC 2004	15	0,2	60	20	0,05	45	25	90
CV % from UK monitoring	11	14	7	14	15	14	10	8
BAC / BC with 90 % power	1,4	1,6	1,3	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3
BAC	22	0,31	76	31	0,08	70	34	116

Entscheidend ist bei dieser Vorgehensweise wie der Testwert (BAC) festgelegt wird. Er sollte einerseits relevant sein, also niedrig genug sein, um realistisch anzuzeigen, ob Messwerte nahe bei oder gleich dem Hintergrundwert sind. Andererseits sollte er effektiv, also hoch genug sein, um mit den Verfahren nach dem Stand der Technik die Erreichung des Qualitätsziels zeigen zu können. Abb. 60 (rechts) zeigt einen nicht effektiven BAC-Wert. Er liegt so dicht an dem BC-

Wert, dass selbst an Station 1 trotz des niedrigen Mittelwertes und der einer relativ geringen Streuung das Qualitätsziel nicht erreicht wird.

Mit dem Problem der Festlegung eines geeigneten Testwertes beschäftigte sich die ICES Statistikerarbeitsgruppe WGSAM im März 2004. Von ihr wurden vorläufige BAC-Werte für die neu erarbeiteten Hintergrundwerte vorgeschlagen. Details zum Verfahren der Ableitung sind in ihrem Bericht 2004 (ICES/WGSAM 2004) dargestellt. Der Ableitung wurden Monitoringdaten des UK Marine Monitoring Programme zugrundegelegt. Die vorgeschlagenen BAC-Werte basieren auf der typischen Streubreite (zusammengesetzt aus Unsicherheit der Probenahme und dem analytischen Fehler) der Messwerte bei Konzentrationen nahe der Hintergrundkonzentration. Tab. 11 fasst die vorgeschlagenen BAC- und BC-Werte zusammen.

4.3.4 Anwendung der BAC Werte auf den BSH Datensatz

Um die Nutzbarkeit der abgeleiteten BAC-Werte für das BSH-Monitoringprogramm in der offenen Nordsee zu testen, wurden die Elementgehalte (Quecksilber, Blei, Cadmium, Kupfer) aus der Feinkornfraktion (< 20 µm) von Oberflächensedimentproben aus dem Zeitraum 1999 bis 2002 verwendet. Abb. 61 zeigt beispielhaft die Mittelwerte und 95 %-Vertrauensbereiche der Quecksilbergehalte. Die Werte sind nach Probenahmeorten gruppiert. Unter Anwendung der vorgeschlagenen BAC-Werte und des modifizierten Green-Tests wird an keiner der Stationen für Hg das Qualitätsziel erreicht. Selbst die Stationen am nordwestlichsten Ende der AWZ verfehlen das Qualitätsziel, allerdings nur knapp.

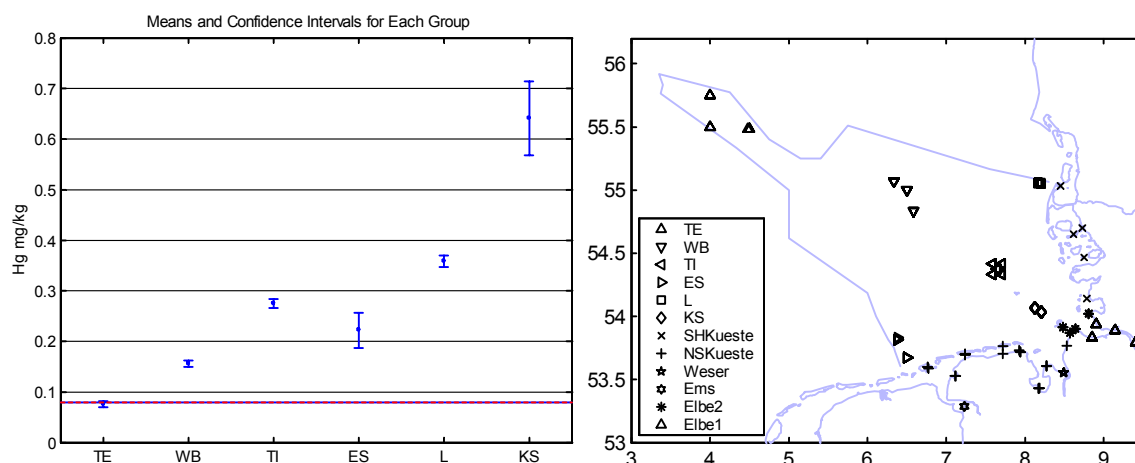


Abb. 61: *links:* Mittlere Quecksilbergehalte in der Feinkornfraktion (< 20 µm) des Oberflächensediments mit 95 %-Vertrauensbereich des Mittelwertes, gruppiert nach Stationen. Zusätzlich ist der BAC-Wert als rote Linie angegeben. *rechts:* Räumliche Zuordnung der Stationsbezeichnungen.

Auch für Blei wurde das Qualitätsziel nicht und für Cadmium nur an den Stationen WB erreicht (vergleiche Abb. 61 rechts). Die mittleren Kupfergehalte lagen an allen Stationen unter dem BAC-Wert, allerdings wurde das Qualitätsziel an den Stationen TI, ES und L trotzdem verfehlt, da der Vertrauensbereich den BAC-Wert einschloss. Interessanterweise handelt es sich hierbei ausschließlich um Stationen mit sehr geringen Feinkornanteilen. An den Stationen WB, KS und TE wurden Konzentrationen nahe oder gleich dem Hintergrundwert gemessen. Die Stationen WB und KS weisen einen vergleichsweise hohen Feinkornanteil auf. Bei dem durchgeführten Vergleich ist allerdings noch darauf hinzuweisen, dass bei diesem ersten Überblick die BSH-Monitoringdaten noch nicht auf den Aluminiumgehalt, bzw. Lithiumgehalt normiert wurden, sich also die Ergebnisse noch leicht verschieben könnten. Durch die ausschließliche Verwendung der Elementgehalte in der Feinkornfraktion sind aber durch eine Normierung keine großen Veränderungen des Gesamtbildes zu erwarten.

Für eine abschließende Bewertung der vorgestellten BC- und BAC-Werte sowie des Testverfahrens ist es noch zu früh. Erst eine genauere Untersuchung des Monitoringdatensatzes, die auch die unterschiedlichen Sedimenteigenschaften berücksichtigt, wird zu einer abgesicherten Einschätzung führen.

4.3.5 Literatur

Fryer, R. (2004):

Effective Environmental Standards, OSPAR/ICES Workshop on BRC-EAC 9-13/02/2004
Appendix 6.1

ICES/WGMS (2004):

Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution, Stockholm, Sweden, 1-5 March, 2004, ICES CM 2004/E:02 Ref. ACME

ICES/WGSAEM (2004):

Report of the Working Group on the Statistical Aspects of Environmental Monitoring, Copenhagen, Denmark, 1-5 March 2004, ICES CM 2004/E:01 Ref. ACME, ACE

4.4 Erfahrungen aus dem HELCOM-Monitoring - Konsequenz für zukünftige Monitoring-Konzepte unter dem Aspekt der EU-WRRL, K. Fürhapter, MARILIM

Einleitung

Seit mehreren Jahren werden entlang der deutschen Ostseeküste Monitoringprogramme der Flachwasserlebensgemeinschaften im Rahmen von HELCOM durchgeführt. Im Zuge der EU-

WRRL mussten diese Programme auf ihre Anwendbarkeit für die WRRL überprüft und gegebenenfalls angepasst werden.

HELCOM-Monitoring

Die Grundlagen für das Monitoring liefert das HELCOM COMBINE-Programm (Cooperative Monitoring in the Baltic Sea Environment) von 1992, das unter anderem eine Überwachung von Makrophytenbeständen als optionales Monitoring ausweist. Aus diesem Grunde wurde ein Programm zum Monitoring der Flachwasserlebensgemeinschaften entwickelt, das 1996 in Schleswig-Holstein für Makrophyten und Makrozoobenthos und 1997 in Mecklenburg-Vorpommern für Makrophyten gestartet wurde.

Ziel des Programms war es, die Lebensgemeinschaften des Flachwassers in Relation zu den abiotischen Umweltparametern zu charakterisieren, ein Arteninventar der Gemeinschaften aufzustellen und gegebenenfalls Charakterarten zu identifizieren. Die Beobachtung von Langzeit-trends war zentrales Thema des Monitoring-Programmes. Veränderungen in den Lebensgemeinschaften (z. B. Verschiebung von Tiefengrenzen bei Makrophyten oder Veränderung von Dominanzverhältnissen) sollten erfasst und in Bezug zu anthropogenen Umweltveränderungen wie Eutrophierung oder Baumaßnahmen gesetzt werden.

Tab. 12: Vor- und Nachteile der jährlichen Beprobung entlang von Dauertransekten

<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
<ul style="list-style-type: none"> + Erfassung unterschiedlicher Lebensräume eines Gebietes + Auflösung der tiefenabhängigen Verbreitung von Arten + Erfassung von Neobiota bzw. Wegfall von dominanten Arten 	<ul style="list-style-type: none"> – Tiefengrenzen und Bedeckungsgrade beruhen auf einer einzigen Datenerhebung und Positionsangabe – Aussagen zum flächigen Vorkommen von Makrophyten sind nicht möglich – Lebensgemeinschaften oberhalb von 2 m werden nicht erfasst – Keine Auflösung der natürlichen Variabilität – Statistisch gesicherte Aussagen zu Veränderungen im Lebensraum sind nicht möglich

Zur Verwirklichung dieser Ziele wurde eine Strategie entwickelt, die eine jährliche Beprobung entlang von Dauertransekten (8 Transekte SH, 6 Transekte MV) beinhaltet. Die Beprobung fand jeweils im Sommer/Spätsommer statt. Als Grundlage für die Probenahme dienten die „Guidelines for monitoring of phytobenthic plant and animal communities in the Baltic Sea“ (Annex for HELCOM COMBINE programme, 1999). Zur Dokumentation der Bestandsdichten

und Tiefengrenzen der Makrophyten wurde das Transekt mit Unterwasservideo (mit eingeblendeten Positions- und Tiefendaten) abgefahren. Außerdem wurden in definierten Tiefenstufen (2, 4, 6, 8, 10 m) jeweils 3 Parallelen durch Taucher mittels Sammelrahmen (0,1 m²) entnommen und hinsichtlich Artenzusammensetzung, absoluter u. relativer Abundanz im Labor ausgewertet.

Monitoring im Rahmen der WRRL

Die Grundlagen sind letztendlich durch die Anforderungen der EU-WRRL gegeben. Diese beinhalten vor allem Maßnahmen zur Verbesserung des ökologischen Zustandes der Küstengewässer, sowie einen Überblick des ökologischen Zustands und des Verbesserungspotentials von Küstengewässern. Deshalb wurde 2003 ein Konzept entwickelt und erprobt, das diesen Vorgaben für die Küstengewässer gerecht werden sollte.

Ziel des Konzeptes war die Erstellung exakter Verbreitungskarten von Lebensräumen für einzelne Küstenabschnitte und eine Probenahme, die eine Auflösung der natürlichen Variabilität zumindest in definierten Lebensräumen widerspiegelt. Dadurch wird eine statistisch gesicherte Erfassung von Veränderungen im Lebensraum ermöglicht.

Tab. 13: Vor- und Nachteile der flächenmäßigen Erfassung aller Lebensräume eines Gebietes in 3 – 5jährigem Abstand

<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
+ Flächendeckende Kartierung aller Lebensräume in einer Gebietseinheit	– Beschränkung auf charakteristische Habitate
+ Statistisch verlässlichere Abschätzung des Arteninventars im jeweiligen Lebensraum	– Keine vollständige Erfassung des vorhandenen Arteninventars pro Gebietseinheit
+ Erfassung der natürlichen Variabilität	– Nur bedingter Nachweis von Neobiota möglich
+ Ermöglichung von statistischen Analyseverfahren	
+ Feststellung von Langzeittrends	

Die Monitoring-Strategie beinhaltete zum einen eine flächenmäßige Erfassung aller Lebensräume innerhalb eines Gebietes (von Uferlinie bis untere Verbreitungsgrenze von Makrophyten), die alle 3 - 5 Jahre wiederholt werden sollte. Neben der Unterwasser-Videotechnik wurde dabei auch mobile GPS-Technologie angewandt, um auch im Flachwasser die Erfassung aller Bewuchsstrukturen zu ermöglichen. Zum anderen wurde innerhalb repräsentativer Lebensräume eine tiefenunabhängige, zufallsverteilte Beprobung (Seegraswiese, Rotalgenphytal, Kiesböden, etc.) mit 10 Parallelen durchgeführt, die jährlich stattfinden sollte (für Makrozoobenthos im Frühjahr, für Makrophyten im Sommer). Diese Probenahme erfolgte durch Taucher mittels

Sammelrahmen (0,1 m²) Die Proben wurden hinsichtlich Artenzusammensetzung, Diversität, absolute und relative Abundanz, Gemeinschaftsanalysen, Varianzanalysen, etc. ausgewertet.

Ausblick

Eine Übertragung der Monitoring-Strategie von HELCOM auf die Belange der WRRL ist also nicht möglich, da Zustandsänderungen in Lebensräumen, als zentraler Punkt der WRRL, nicht erfasst werden können. Bevor man ein Monitoring-Programm für die Anforderungen der WRRL etabliert, müssen erst die biologischen Parameter (z. B. Seegras- oder Fucushabitate) für eine Zustandseinschätzung feststehen. Es muss festgelegt werden welche Messgrößen (z. B. Dominanzverhältnisse, Flächen- oder Tiefenausbreitung, Diversität) für die entsprechenden Parameter erfasst werden müssen. Erst dann kann ein Messprogramm etabliert werden. Dabei gilt als wichtiger Grundsatz, der beachtet werden sollte:

„Besser man erhebt einen statistisch abgesicherten kleinen Datensatz, der die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegelt, als einen umfangreichen, „statistisch weichen“ Datensatz ohne jegliche Aussagekraft für die natürlichen Gegebenheiten.“

4.5 Ein erster Klassifizierungsansatz für die deutsche Außenküste der Ostsee nach der EU-WRRL anhand von Makrophyten, D. Schories und U. Selig, Universität Rostock

4.5.1 Einleitung

Durch die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wird das Erreichen des guten ökologischen Zustandes aller Gewässer bis 2015 gefordert. Die Grundlage für die Umsetzung ist die Klassifizierung der betreffenden Gewässer. Um diese Klassifizierung durchzuführen, müssen folgende Punkte abgearbeitet werden:

1. Entsprechend den Vorgaben der EU-WRRL muss in einem ersten Schritt, der so genannten Typisierung, jeder Wasserkörper einem bestimmten Typ von Oberflächengewässer zugewiesen werden.
2. Nachfolgend müssen für jeden Typ spezifische Referenzbedingungen aufgestellt werden. Diese Bedingungen sollten den „sehr guten ökologischen Zustand“ abbilden; d. h. dies ist ein Zustand ohne oder mit nur geringfügigen anthropogenen Einflüssen.
3. Nach Identifizierung der Degradationserscheinungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Belastungsarten und -intensitäten müssen die Grenzen zwischen den fünf ökologischen Zustandsklassen definiert werden.

4. Anhand dieses Klassifikationssystems erfolgt nun die Bewertung des ökologischen Zustandes der Gewässer anhand eines Vergleichs der aktuell ermittelten Werte mit denen des Referenzzustandes.

Bisher existieren für den Bereich der deutschen Ostsee-Außenküste keine Bewertungsansätze. Dazu kommt, dass die bisherigen durchgeführten Monitoringarbeiten an der Außenküste der deutschen Ostsee nicht den Vorgaben der EU-WRRL entsprechen. Zusammen mit dem weitgehenden Fehlen aufgearbeiteter historischer Daten führt das dazu, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Klassifizierung entsprechend der EU-WRRL für die Außenküste vorgenommen werden kann

Zielsetzung

Mit dem zu erarbeitenden Klassifizierungsansatz werden folgende Ziele verfolgt:

1. Testung der Übertragbarkeit des Klassifizierungsansatzes für innere Küstengewässer der Mecklenburg-Vorpommerschen Ostseeküste auf die typspezifischen Bedingungen der Ostseeküste Schleswig-Holsteins und,
2. der Versuch einer Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches dieses Klassifizierungsansatzes auf die Gewässertypen der Außenküste sowohl Schleswig-Holsteins als auch Mecklenburg-Vorpommerns zu erreichen,
3. die Anpassung des Monitoring-Programmes und der behördlichen Gewässerüberwachung (Bund-/Länder-Messprogramm) für die deutsche Außenküste an die Anforderungen des entwickelten Klassifizierungsansatzes und den Monitoring-Anforderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie.

4.5.2 Typisierung der Küstengewässer

Für die Küstengewässer der deutschen Ostseeküste wurde von den beiden angrenzenden Bundesländern Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern ein gemeinsamer Typisierungsentwurf vorgelegt.

Nach der Definition durch die EU-WRRL umfassen die Küstengewässer alle Oberflächengewässer auf der landwärtigen Seite einer Linie, auf der sich jeder Punkt einer Seemeile seewärts vom nächsten Punkt der Basislinie befindet, von der aus die Breite der Hoheitsgewässer gemessen werden, gegebenenfalls bis zur äußeren Grenze der Übergangsgewässer. Da an der deutschen Ostseeküste keine Übergangsgewässer extra ausgewiesen wurden, umfassen somit die Küstengewässer alle Oberflächenwasserkörper innerhalb dieser einen Seemeile, die einen gewissen Salzgehalt aufweisen und somit vom Süßwasser abgrenzbar sind. Während die inneren Küstengewässer natürliche Gewässer hinsichtlich ihrer Morphometrie darstellen, so werden die äußeren Küstengewässer durch eine festgelegte Küstenlinie abgegrenzt. Dadurch werden die äußeren Küstengewässer formal nicht als abgeschlossenes morphometrische Gebiete betrachtet,

sondern als „Gewässerstreifen“ entlang der Küstenlinie. Diese durch die EU-WRRL getroffene Festlegung ist für ökologische Betrachtungen schwierig, weil nur ein Teil eines natürlichen Gewässers betrachtet wird.

Die Einteilung der deutschen Küstengewässer an der Ostsee erfolgt zunächst nach dem Salzgehalt entsprechend dem „Venice-System“ (CASPER 1959) in oligohaline, mesohaline und polyhaline Gewässer. Unterteilungskriterien sind das Auftreten saisonaler Sprungschichten sowie die Unterteilung in β - und α - oligo- bzw. mesohaline Gewässer. Nach dieser Einteilung werden 4 Typen mit 6 Untertypen der Küstengewässer an der deutschen Ostseeküste festgelegt.

Die natürliche Abgrenzung zwischen den beiden Gewässertypen B3a und B3b wird durch die Darßer Schwelle zwischen der Halbinsel Fischland-Darß-Zingst und der dänischen Insel Falster gebildet. Sie stellt das letzte entscheidende Hindernis für das Eindringen von salz- und sauerstoffreichem Nordseewasser in die Ostsee dar. Nur nach extremen Wasseraustausch-Prozessen zwischen Nord- und Ostsee kommt es zu Salzwassereinbrüchen, die allerdings nur einen sporadischen Charakter haben und ein relativ seltenes Phänomen darstellen.

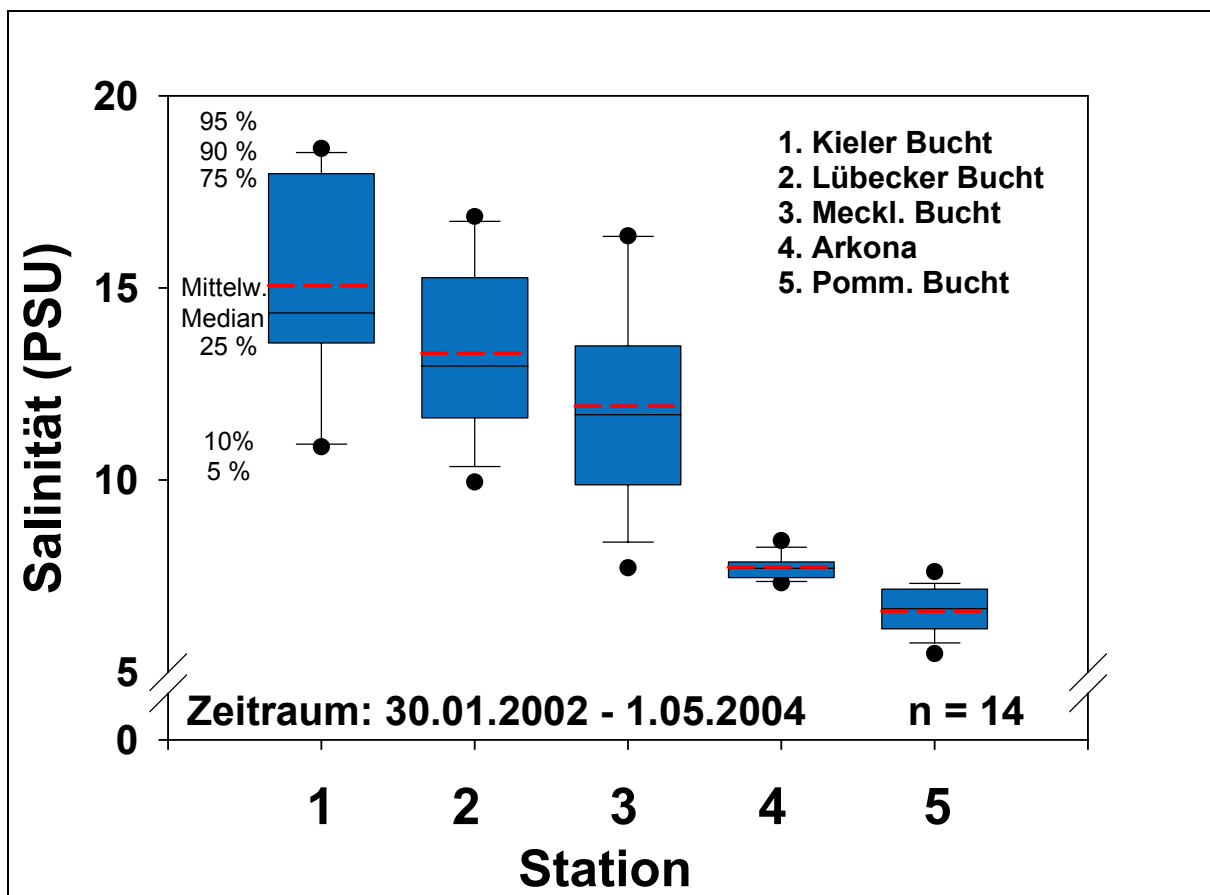


Abb. 62: Salzgehaltsschwankungen an ausgewählten Stationen; zusammengestellt aus Daten der Cruise-Reports des Institutes für Ostseeforschung, Warnemünde; (<http://www.io-warnemuende.de/projects/monitoring/>).

Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die Untersuchungen der Makroalgen auf das Gebiet außerhalb der 1 Seemeilenzone ausgedehnt werden. Hier dürften dann auch Arten östlich der Darßer Schwelle auffindbar sein, welche nicht β -mesohaline Verbreitungsspektrum entsprechen. Die mittleren Salzgehaltverhältnisse der Mecklenburger Bucht sind deutlich oberhalb von 10 PSU, wobei jedoch immer wieder starke Abweichungen auftreten (Abb. 62).

4.5.3 Ermittlung des Referenzzustandes für die äußeren (Typ B3, B4) und inneren Küstengewässer Schleswig-Holsteins

4.5.3.1 Ausweisung von Referenzgewässer

Von den Gewässer bzw. Wasserkörper des Küstengewässertyp B3/B4 ist keines als anthropogen unbeeinflusstes Gewässer anzusehen. Behrendt (1999) bilanziert die Nährstoffeinträge aus den einzelnen Flussgebieten für die Ostsee und ermittelt so insgesamt für die deutsche Ostseeküste einen Nährstoffeintrag von 16270 t N/ a und 500 t P/a. in den 90ziger Jahren. Die gegenwärtigen Nährstoffbelastungen werden mit dreimal höher für Stickstoff und fünfmal höher für Phosphor gegenüber 1940 angesehen.

Aus den vorliegenden Messwerten der Außenküstenstationen lassen sich auch kaum Unterschiede in der aktuellen Nährstoffbelastung erkennen. Deutlich höhere Nährstoffkonzentrationen wurden nur an den beiden Stationen vor Usedom gemessen, welche der Eintrag der Oder kennzeichnen. Im Gegensatz zu den anderen Vergleichstationen liegen diese beiden Stationen innerhalb bzw. in unmittelbarer Nähe der 1 Seemeilenzone.

4.5.3.2 Rekonstruktion über historische Daten

Eine erste, grobe Sichtung der vorliegenden Daten besagt:

- das mehr Daten aus den westlichen Küstengewässern (insbesondere Kieler Bucht) vorliegen als aus der Mecklenburger und Pommerschen Bucht,
- das durch Reinke ca. 170 Arten vor 1900 beschrieben wurden,
- das als maximale Ausbreitungstiefe 30 m für Makroalgen an der deutschen Ostseeküste beschrieben werden,
- das aus dem Uferbereich (unterhalb 5 m) keine historischen Daten vorliegen. Dies ist vor allem dadurch bedeutsam, da die als Küstengewässer deklarierte 1 Seemeilenzone meistens einen Tiefenbereich von ca. 8 m abdeckt.
- das aus dem rezenten Datensatz nur Daten aus dem Tiefenbereich 2- 10 m existieren, weshalb keine rezente Verbreitungstiefen angegeben werden können.

Aufgrund der vorliegenden Datenlage erscheint eine kleinräumige Auswertung der Daten als nicht sinnvoll. Neben der räumlichen Betrachtung spielt die zeitliche Betrachtungsebene auch eine große Rolle. Aufgrund der hohen Variabilität beispielsweise verursacht durch Salzwasser-einbrüche aus der Nordsee), teilweise sehr hohe Exposition der Substrate nach Starkwindereignissen sowie Eiswintersituationen – erscheint es nicht sinnvoll eine Auswertung von Einzeljahren vorzunehmen. Eine erste Sichtung der Datensätze erbrachte, dass vorwiegend aus drei Zeitabschnitten über mehrere Jahre Daten erhoben wurden. Die Autorenliste ist nur auszugsweise wiedergegeben:

1886-1892	Reinke 1889, Lakowitz 1929
1952-1966	Hoffmann 1952, Schwenke 1964,1966
1985-2003	Breuer, G (1989), Vogt H & Schramm W (1991), MariLim, Meyer und Mitarbeiter – Daten aus dem Makrophytenmonitoring

4.5.4 Erfassung der rezenten Vegetation – Ist-Zustand

Die Erfassung der rezenten Makrophyten-Vegetation der Außenküste der Ostsee gemäß der WRRL wird momentan durch zwei Kartierungen vervollständigt, die sich entsprechend den aufgeworfenen Fragestellungen unterschiedlicher Methodiken bedienen.

Die Auswahl der Untersuchungsstandorte hat sich an den Ergebnissen der MariLim-Kartierungen sowie an Tiefengradienten und der möglichen Verfügbarkeit von geeignetem Besiedlungssubstrat orientiert.

4.5.4.1 Frühjahrskartierung

Für die Frühjahrskartierung wurde die klassische Vegetationsaufnahme nach Braun-Blanquet (1964) stark abgewandelt. Dadurch war es möglich sich mit Hilfe von Tauchern zeitnah ein Überblick über die Vegetationszusammensetzung entlang ausgewählter Transekte zu verschaffen. Die Kartierung erfolgte vollständig von der äußeren Begrenzung der 1-Meilen Zone bis hin zur Uferlinie, es sei denn die untere Verbreitungsgrenze der Vegetation wurde schon vorher erreicht.

4.5.4.2 Sommerkartierung

Die Sommerkartierung richtet sich streng nach der von Braun-Blanquet (1964) beschriebenen Kartierungsmethode. In zwei Tiefenbereichen, 4-6m sowie 10-12m wird die Vegetation auf

primären Hartsubstraten sowie in Seegraswiesen (nur oberer Tiefenbereich) beprobt. Vorgesehen sind jeweils 4 Parallelproben pro Standort, sofern dies für die Wiedergabe der Artenarealgröße genügt. Die Flächengröße der zu kartierenden Makrophyten wird über die Minimalarealgröße bestimmt. Unterscheiden sich im Vortest die Minimalarealgrößen zwischen den einzelnen Gebieten, so wird der größte Flächenwert für alle Gebiete zugrunde gelegt.

Die beiden Tiefenstufen wurden so gewählt, dass sie die Tiefenverbreitung von möglichen Indikator-Arten wiedergeben.

4.5.5 Ergebnisse und Diskussion der Freilanduntersuchungen, Frühjahr 2004

Aufgrund der verschiedenen topographischen Verhältnisse entlang der Deutschen Ostseeküste schwanken die maximalen Tiefen an den untersuchten Stationen an der 1 Meilen-Grenze seawärts zwischen 8 und 20m. Ausgehend von diesen Verhältnissen, würden unter Beibehaltung der 1-Meilen Grenze lediglich Flachwasserarten und Phytalgemeinschaften des oberen Littorals als Indikatoren für anthropogene Veränderungen in Frage kommen. Dies wird nach dem derzeitigen Wissenstand nicht ausreichen, um zuverlässige Bewertungskriterien für die äußeren Küstengewässer zu definieren.

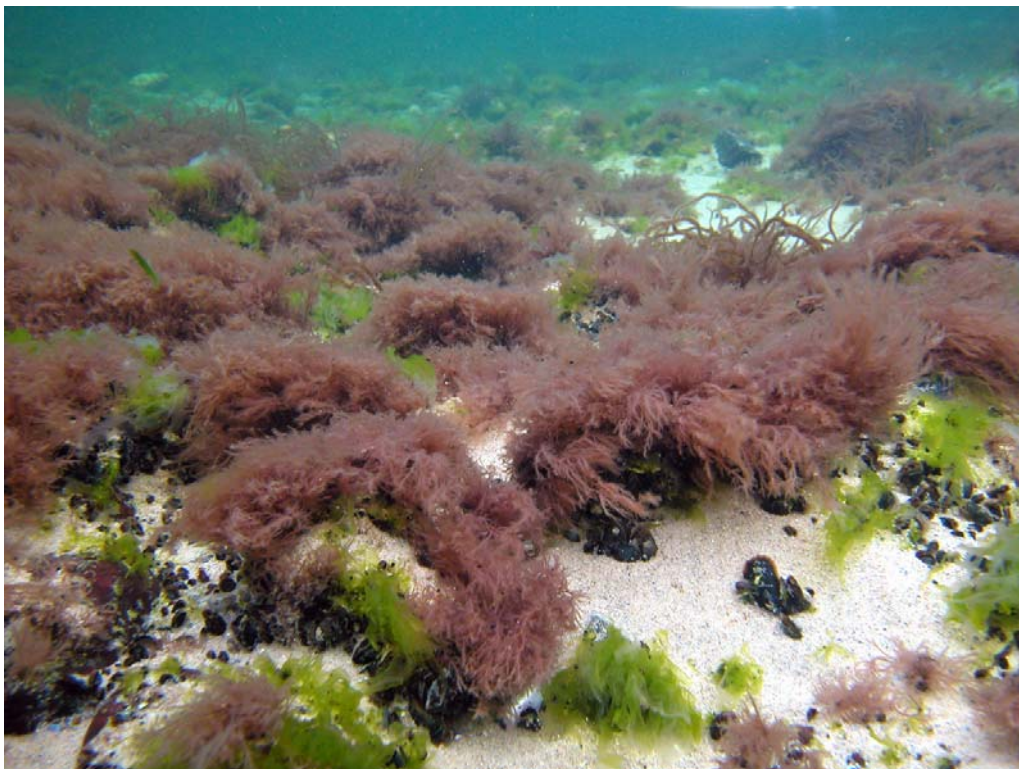


Abb. 63: Die Grünalge *Monostroma grevillei*, die Rotalge *Ceramium virgatum* sowie die Miesmuschel *Mytilus edulis* auf Steinen im Flachwasser. Standort: Boltenhagen, 1 – 2 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 64: Die Rotalge *Dumontia contorta* überwächst vollständig Steingerölle, die ebenfalls auf dem Stein siedelnden Miesmuscheln bleiben unsichtbar. Standort: Boltenhage, 2 – 4 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 65: Das Seegras *Zostera marina* zusammen mit Miesmuscheln und der Braunalge *Halosiphon tomentosus* nahe der Uferlinie. Standort: Lippe, 15.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 66: Größere Steine werden in einer Tiefe von 2 – 4 m vollständig von Miesmuscheln bedeckt. Unter den Makroalgen dominiert die Grünalge *Monostroma grevillei*, vereinzelt dazwischen stehend ist die Rotalge *Dumontia contorta* zu finden. Standort: Grömitz, 2 – 4 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 67: Die Rotalge *Dumontia contorta* auf Miesmuscheln siedelnd. Standort: Fehmarn, Staberhok, 2 – 4 m, 20.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 68: Bereits im April wird der Blasantang *Fucus vesiculosus* von der fädigen Braunalge *Pilayella littoralis* überwuchert. Links im Bild ist die Braunalge *Halosiphon tomentosus* zu sehen. Standort: Lippe, 3 m, 15.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 69: *Halosiphon tomentosus* ist im Gewässertyp III ebenso wie *Pilayella littoralis* im gesamten Flachwasserbereich von 0 – 10 m anzutreffen. Standort: Schleimünde, 07.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 70: *Delesseria sanguinea* ist die dominierende Alge unterhalb von 10 m im Gewässertyp IIIb. Östlich der Darßer Schwelle ist sie bei der Insel Rügen nur noch vereinzelt anzutreffen. Standort: Schleimünde, 07.04.2004 (Foto: D. Schories)



Abb. 71: Dichte Rotalgen-Gesellschaft in 8 m Wassertiefe mit *Delesseria sanguinea*, *Membranoptera alata*, *Phycodrys sinuosa* und *Polyides rotundus* als mögliches Anzeichen für gute Wasserqualität bei der Ortschaft Lippe, 15.04.2004 (Foto: D. Schories)

4.5.6 Ansätze zur Klassifizierung

Bevor ein erstes Klassifizierungsschema für die WRRL der Äußeren Küstengewässer über das Phytobenthos erstellt werden kann, muss der Referenzzustand und dessen natürliche Variabilität definiert werden. Die Erstellung eines Arteninventars ist dabei zwar nützlich, aber nicht ausreichend. Bereits Schwenke (1966) äußerte sich wie folgt: „*Man kann als Faustregel in etwa annehmen, dass von den Arten einer einigermaßen vollständigen Florenliste nur ungefähr die Hälfte bis ein Drittel im benthalen Vegetationsaufbau wirklich bedeutsam sind.*“

Umso mehr Gewicht bei der Klassifizierung wird daher die Präsenz einzelner Florenelemente innerhalb der Phytal-Gemeinschaften haben. Die vorhandenen historischen und rezenten Arbeiten dazu werden momentan ausgewertet. Bei dem Klassifizierungsansatz über den Aufbau der Phytal-Gemeinschaften werden langfristige natürliche Veränderungen sowie jährliche Schwankungen erklärt werden müssen. Insbesondere wird es notwendig sein, die Auswirkungen der Substrat- und Salzvariabilität auf das Phytobenthos zu beschreiben.

4.5.6.1 Substratvariabilität

Ein Phytobenthos-Monitoring ist an die Verfügbarkeit vorhandener primärer und sekundärer Substrate gebunden. Die deutschen Förde- und Boddenküstengewässer gehören vorwiegend dem flachen Sandstrand-Dünenwald-Typus mit stark eingeschränktem benthischen Vegetationsentwicklungsmöglichkeiten an (Schwenke 1966), während die Beltsee und Kieler Bucht diluviales Geröll unterschiedlicher Menge und Größe aufweist., besonders vor den Kliffs der Glazialschuttküste. Diese letzteren Standorte sind es dann auch, die beim Monitoring besonders berücksichtigt werden müssen. Die bis Ende der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts besonders intensiv betriebene Steinfischerei hat die Situation für vegetationskundliche Aufnahmen erschwert. Schätzungsweise an die 2.450.000 Steine mit einer besiedelbaren Oberfläche von 5,6 10⁶ m² sind in Schleswig-Holstein entnommen worden (Bock 2003). Die Steinfischerei hat bewirkt, dass Teilbereiche der Ostsee nicht mehr für ein Phytobenthos-Monitoring geeignet sind, da die ehemaligen Substrate fast vollständig abgefischt worden sind und neue Hartsubstrate nur allmählich wieder frei gespült werden.

Aufgrund der heterogenen Substratverhältnisse innerhalb einzelner Untersuchungsgebiete, ist die Vegetationsaufnahme entlang von Dauertransekten im Allgemeinen nicht zu empfehlen. Diese Methodik sollte nur benutzt werden um einen ersten Überblick über ein Gebiet zu bekommen und Tiefengrenzen einzelner Arten zu bestimmen. Dabei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass ein entsprechendes Substratangebot in der Tiefe vorhanden ist. Dies war bei den

Frühjahrskartierungen nicht immer der Fall. Aufgrund des historischen Datenmaterials (z. B. Reinke 1889, Lakowitz, 1929, Hoffmann 1952, Schwenke 1964, 1966) bietet sich vor allem, ein auf Makroalgen und nicht auf *Zostera* basierendes Monitoring und Klassifizierungsschema für die äußeren Küstengewässer an. Der für die Umsetzung der WRRL maßgebende Referenzzustand ist für Seegraswiesen zu Zeit noch nicht bekannt, und es ist offen, ob die Datenlage ausreichen wird, diesen hinreichend genau zu beschreiben. Voraussichtlich werden sich daher die zu erstellenden Empfehlungen für die Güteklassen vorwiegend nach den Hartsubstrat-Gemeinschaften richten, und den Seegraswiesen wird nur eine unterstützende Funktion zukommen.

Die Bewertung langfristiger Veränderungen der Phytal-Gemeinschaften setzt jährliche Datenerhebungen voraus. Die Besiedlung der Hartsubstrate unterliegt einer natürlichen Sukzession und somit auch der langfristigen Abfolge von Artengemeinschaften wie beispielsweise Veränderungen im Rotalgen-Phytal nach massiven Larvenfall der Miesmuschel *Mytilus edulis*. Unterschiedliche Substratpräferenzen von *Mytilus*-Larven (adulte *Mytilus* > *Cladophora* > *Halosiphon* > *Laminaria*) wurden im Experiment nachgewiesen (Dobretsov & Wahl 2001). Ein sporadischer Blick in das System, wie man ihn beispielsweise alle fünf Jahre tätigen könnte, kann diese natürliche Variabilitäten nicht beschreiben.

4.5.6.2 Salzvariabilität

Der unregelmäßige Austausch von Ostsee- mit Nordseewasser bedingt, dass es deutliche Artenverschiebungen zwischen einzelnen Untersuchungsjahren geben kann (Hällfors & Heikkonen 1992). Änderungen in der Zusammensetzung von Phytalgemeinschaften als auch der Wechsel der Gemeinschaften sind ein natürliches Phänomen, das bei der Umsetzung der WRRL berücksichtigt werden muss. Mit hohem Aufwand betriebene Momentaufnahmen in das System, die beispielsweise in einem festen fünf Jahresrhythmus stattfinden, stellen somit womöglich nicht das geeignete Werkzeug dar, um diese natürliche Variabilität in Güteklassen einzuordnen. Stattdessen würde ein jährliches Monitoring, wenn auch nur an wenigen Standorten durchführbar, den Vorteil haben, Sukzessionen berücksichtigen zu können. Die Datenauswertung zur Evaluierung des ökologischen Zustandes sollte an die Perioden der Salzwassereinbrüche gekoppelt werden. Dadurch werden dann Datensätze über gleiche Zeiträume miteinander verglichen (Abb. 72). Die EU-WRRL ermöglicht auch durch ihre Vorgaben eine Betrachtung von 5 - 6 Jahren für eine Bewertung eines Wasserkörpers und schreibt keine jährliche Einschätzung vor.

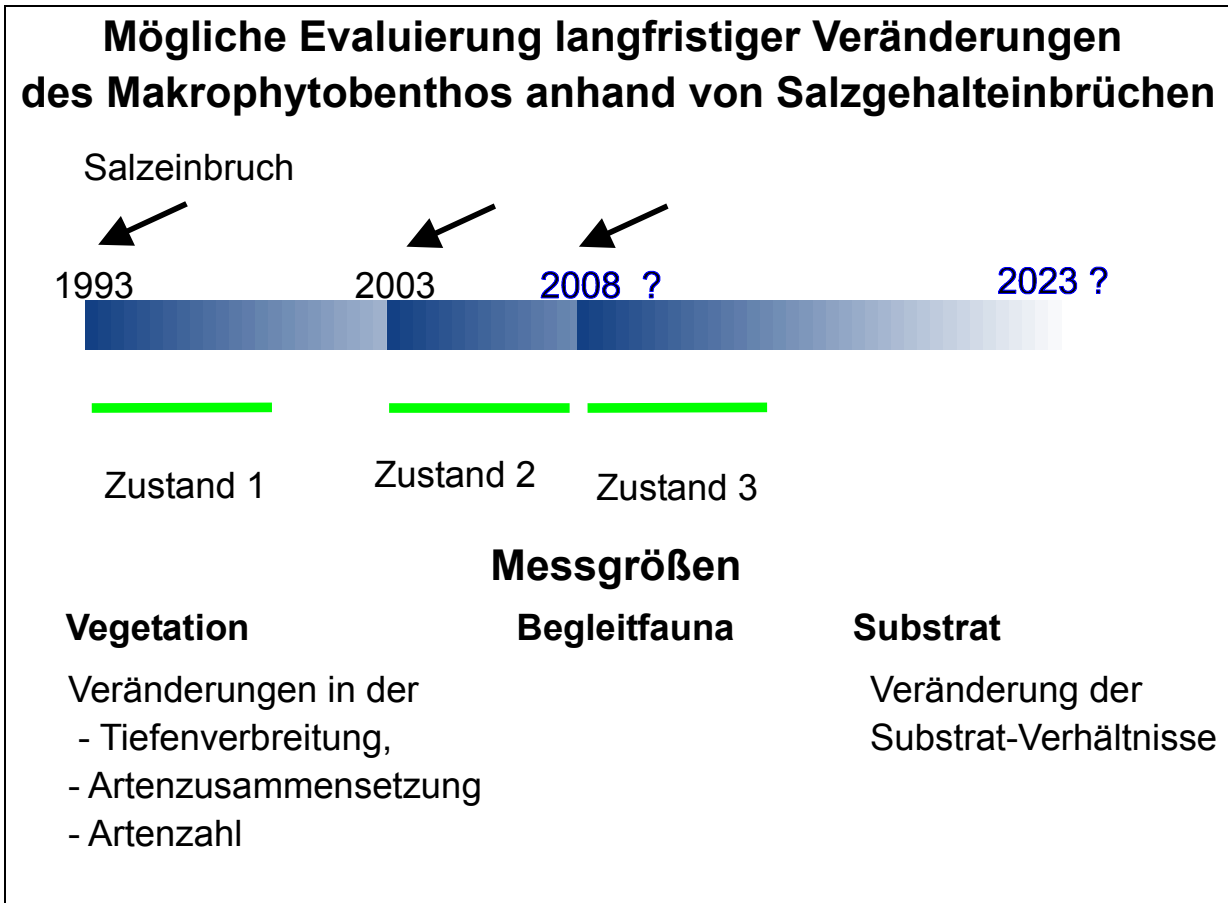


Abb. 72: Monitoring-Schema und mögliche Messgrößen zur Evaluierung langfristiger Veränderungen von Gebieten gemäß den Vorgaben der WRRL

4.5.7 Zusammenfassung

Im Rahmen eines aktuellen Forschungsvorhabens für das LAWA wird ein Klassifizierungsansatz für die äußeren Küstengewässer der Ostsee sowie die inneren Küstengewässer von Schleswig-Holstein erstellt. Die Basis dafür bilden die Analysen verfügbarer historischer und rezenter Daten sowie eigene Felduntersuchungen. Der nachfolgende Bericht ist eine veränderte Kurzfassung des Zwischenberichtes, der von den Autoren für das LAWA im Juni 2004 erstellt wurde.

Im Frühjahr 2004 wurden insgesamt 16 Standorte beprobt. Prämisse dieser Erhebung war es, die Verteilung der Florenelemente entlang von Tiefengradienten innerhalb der 1 Meilenzone zu erfassen. Diese ersten Ergebnisse belegen, dass unter Beibehaltung der in den WRRL vorgesehenen 1-Meilen Grenze lediglich Flachwasserarten und Phytal-Gemeinschaften des oberen Littorals als Indikatoren für anthropogene Veränderungen in Frage kommen. Dies wird nach dem derzeitigen Wissenstand nicht ausreichen, um zuverlässige Bewertungskriterien für die äußeren Küstengewässer zu definieren. Aus diesem Grund wird die Empfehlung gegeben eine Bewertung

unabhängig der 1-Meilenzone durchzuführen und sich an definierte Tiefenbereiche zu orientieren. Aufgrund der Datenlage und dem derzeitigen Kenntnisstand bietet sich insbesondere eine genaue Betrachtung von Hartsubstraten an. Als zweiter Ansatz wird für Weichböden eine Betrachtung über Seegrasswiesen verfolgt, wobei hier die derzeitige historische Datenlage noch keine Rückschlüsse über einen Erfolg versprechenden Ansatz liefern. Bei der Erarbeitung eines Klassifizierungsansatzes für die Phytal-Gemeinschaften werden langfristige natürliche Veränderungen sowie jährliche Schwankungen – insbesondere Substrat- und Salzvariabilität – zu berücksichtigen sein. Aus diesem Grund erscheint ein jährliches Monitoring unbedingt erforderlich. Die Bewertung selbst sollte sich aber an einem Betrachtungszeitraum von 5 - 6 Jahren orientieren und an Perioden von Salzwassereintrüben in die Ostsee gekoppelt werden.

4.5.8 Literatur

Behrendt, H.; Bach, M.; Huber, P.; Kornmilch, M.; Opitz, D.; Pagenkopf, W.G.; Schmoll, O.; Scholz, G.; Schweikart, U. & Uebe, R. (1999):

Nährstoffbilanzierung der Flußgebiete Deutschlands. Texte des Umweltbundesamtes, Berlin, 288 Seiten.

Bock, G. (2003)

Quantifizierung und Lokalisation der entnommenen Hartsubstrate vor der Ostseeküste Schleswig-Holsteins. Projektbericht erstellt für das Landesamt für Natur und Umwelt, S.-H. 33 Seiten.

Bostroem, C.; Bonsdorff, E.; Kangas, P. & Norkko, A. (2002):

Long-term changes of a brackish water (*Zostera marina* L.) community indicate effects of coastal eutrophication. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 55(5): 795 - 804.

Braun-Blanquet, J. (1964):

Pflanzensoziologie. Springer Verlag, 864 Seiten.

Breuer, G. (1989):

Vegetationsstruktur, Biomasse und Produktivität der sublitoralen Rotalgengemeinschaften der Restsedimentgebiete in der Kieler Kiel, Univ., Diss., 247 Seiten.

Caspers, H. (1959):

Vorschläge einer Brackwassernomenklatur ("The Venice System"). *Internat. Rev. ges. Hydrobiol.* 44(2): 313 - 315.

Dahlke, S. (2003):

Studie zur Ermittlung von Hintergrundwerten bzw. der natürlichen Variabilität von chemischen und biologischen Messgrößen im Meeresmonitoring, Teilprojekt Ostsee. Forschungsbericht im Auftrage des Umweltbundesamt, 175 Seiten.

Den Hartog, C. (1987):

'Wasting disease' and other dynamic phenomena in *Zostera* beds. *Aquat. Bot.* 27: 3 - 14.

Den Hartog, C. (1994):

Suffocation of a littoral *Zostera* bed by *Enteromorpha radiata*. Aquat. Bot. 47: 21 – 28.

Dobretsov, S. & Wahl, M. (2001):

Recruitment preferences of blue mussel spat (*Mytilus edulis*) for different substrata and microhabitats in the White Sea (Russia). Hydrobiologia 445: 27 - 35.

Eriksson, B. K.; Johansson, G. & Snoeijs, P. (1998):

Long-term changes in the sublittoral zonation of brown algae in the southern Bothnian Sea. Eur. J. Phycol. 33: 241 - 249.

Feldner, J. (1977):

Ökologische und produktionsbiologische Untersuchungen am Seegrass *Zostera marina* L. in der Kieler Bucht (Westliche Ostsee). Reports Sonderforschungsbereich 95, Univ. Kiel 30.

Gosselck, F.; Bönisch, R.; Brosda, K.; Hübner, J.; Meißner, K. & Sordyl, H. (2003):

Gemeinsame Charakterisierung der deutschen Nord- und Ostsee-Küstengewässer vor dem Hintergrund internationaler Vereinbarungen, Teil B Ostsee. BMBF Forschungsbericht, 63 Seiten.

Gründel, E. (1975):

Qualitative und quantitative Untersuchungen an einem Ökosystem „*Zostera*-Wiese“ vor Surendorf (Kieler Bucht, westliche Ostsee) Diplomarbeit, Universität Kiel.

Hällfors, G. & Heikkonen, K. (1992):

Chorda tomentosa Lyngbye in Finnish coastal waters. Acta Phytogeogr. Suec. 78: 79 - 84.

Hoffmann, C. (1952):

Über das Vorkommen und die Menge industriell verwertbarer Algen an der Ostseeküste Schleswig-Holsteins. Kieler Meeresforschung 9: 5 - 14.

Jäger, G. (1966):

Zur Ökologie der Seegrasswiesen (*Zostera marina*) in der Kieler Bucht. Staatsexamen, Universität Kiel.

Johansson, G., Eriksson, B. K.; Pedersen, M. & Snoeijs, P. (1998):

Long-term changes of macroalgal vegetation in the Skagerrak area. Hydrobiologia 385: 121 - 138.

Kautsky, N., Kautsky, H., Kautsky, U. & Waern, M. (1986):

Decreased depth penetration of *Fucus vesiculosus* (L.) since the 1940's indicates eutrophication of the Baltic Sea. Marine Ecology Progress Series 28: 1 - 8.

Lakowitz, K. (1929):

Die Algenflora der gesamten Ostsee (ausschl. Diatomeen). Danzig, Herausgegeben vom Westpreußischen Botanisch-Zoologischen Verein mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, 474 Seiten.

Lotze, H. K.; Schramm, W.; Schories, D. & Worm, B. (1999):

Control of macroalgal blooms at early developmental stages: *Pilayella littoralis* versus *Enteromorpha* spp. Oecologia 119: 46 - 54.

Petersen, H. E. (1934):

Studies on a parasitic fungus in the Eelgrass, *Zostera marina* L. Botanisk Tidskrift 43: 1 - 9.

Rasmussen, E. (1977):

The wasting disease of eelgrass (*Zostera marina* L.) and its effect on environmental factors and fauna. In: Seagrass Ecosystems: A Scientific Perspective. M. Dekker, New York: 1 - 51.

Reinke, J. (1889):

Algenflora der westlichen Ostsee deutschen Antheils. Eine systematisch-pflanzengeographische Studie. Kiel: Schmidt & Klaunig.

Rieling, T., Schubert, M. & Schubert, H. (2004):

Entwicklung eines Monitoringschemas für die Außenbereiche der deutschen Ostseeküste – Makrophytobenthos. Forschungsbericht der Universität Rostock im Auftrag des LANU und LUNG, 35 Seiten.

Rietema, H. (1993):

Ecotypic differences between Baltic and North Sea populations of *Delesseria sanguinea* and *Membranoptera alata*. Bot. Mar. 36: 15-21.

Rönnberg, O.; Lehto, J. & Haahtela, I. (1985):

Changes in the occurrence of *Fucus vesiculosus* L. in the Archipelago Sea SW. Finland. Annales Bot Fennici 22: 231-244.

Schubert, H.; Blümel, C.; Eggert, A.; Rieling, T.; Schubert, M. & Selig, U. (2003):

Entwicklung von leitbildorientierten Bewertungsgrundlagen für innere Küstengewässer der deutschen Ostseeküste nach der EU-WRRL. BMB+F Forschungsbericht FKZ 0330014, Rostock. (www.biologie.uni-rostock.de/oekologie/archives/Endbericht_ELBO.pdf)

Schwenke, H. (1964):

Vegetation und Vegetationsbedingungen in der westl. Ostsee (Kieler Bucht). Kieler Meeresforschungen 20: 157-168.

Schwenke, H. (1966):

Untersuchungen zur Marinen Vegetationskunde I. Über den Aufbau der marinen Benthosvegetation im Westteil der Kieler Bucht (westl. Ostsee). Kieler Meeresforschungen 22: 163-170.

Vogt, H. & Schramm, W. (1991):

Conspicuous decline of *Fucus* in Kiel Bay (Western Baltic): what are the causes? Marine Ecology Progress Series 69:189-194.

Worm, B. & Reusch, T. B. H. (2000:)

Do nutrient availability and plant density limit seagrass colonization in the Baltic Sea? Marine Ecology Progress Series 200: 159-166.

4.6 Bewertungsansätze für die inneren Küstengewässer der Ostsee anhand der biologischen Qualitätskomponente Großalgen-Angiospermen, U. Selig, C. Blümel, M. Schubert und H. Schubert, Universität Rostock, AG Aquatische Ökologie

Die in diesem Beitrag vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des BMB-F-Verbundprojektes ELBO (FKZ 0330014). Der gesamte Forschungsbericht – Schubert et al. (2003) – ist unter www.biologie.uni-rostock.de/oekologie/archives/Endbericht_ELBO.pdf erhältlich.

Problemstellung

Mit der Umsetzung der EU-WRRL soll bis 2015 für alle Oberflächengewässer der sehr gute ökologische Zustand erreicht werden. Neben den Fließgewässer und den Seen umfassen die Oberflächengewässer auch die Übergangs- und Küstengewässer, welche nach den Vorgaben der EU-WRRL beurteilt werden müssen. Während für limnische Gewässer bereits deutschlandweite, verbindliche Bewertungsverfahren existieren, so gibt es ein solches Bewertungsverfahren für die Übergangs- und Küstengewässer nicht. In Mecklenburg-Vorpommern erfolgt derzeit die Bewertung nach einer Vorgabe des Landesamtes für Umwelt und Geologie (GEWÄSSERGÜTEBERICHT LUNG MV 1991), welche auf einen TGL-Entwurf der DDR basiert. Als biologische Komponente wird das Phytoplankton anhand seiner Biomasse einbezogen. Ziel des BMB-F-Verbundprojektes ELBO (FKZ 0330014) war es, für die Übergangsgewässer/ inneren Küstengewässer der südlichen Ostsee eine ökologische Bewertungsgrundlage für die biologischen Qualitätskomponenten „Großalgen/Angiospermen“ (im Folgenden als „Makrophyten“ zusammengefasst) und „Phytoplankton“ zu erstellen. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse zur Komponente Makrophyten vorgestellt. Die Ergebnisse zum Phytoplankton sind im Abschnitt 4.7 dargestellt.

Typisierung der Küstengewässer der Ostsee

Für die Küstengewässer der deutschen Ostseeküste wurde von den beiden angrenzenden Bundesländern Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern ein gemeinsamer Typisierungsentwurf vorgelegt. Dieser wurde durch die zuständigen Behörden – LANU SH und LUNG MV – erarbeitet. Ausgangsbasis dafür bildete die Vorgabe der EU-WRRL, speziell die für „System B“ vorgegebenen Kriterien und Parameter. Hier erfolgt die Einteilung zunächst nach dem Salzgehalt entsprechend dem „Venice-System“ (CASPER 1959) in oligohaline, mesohaline und polyhaline Gewässer. Unterteilungskriterien sind das Auftreten saisonaler Sprungschichten sowie die Unterteilung in β - und α - oligo- bzw. mesohaline Gewässer. Nach dieser Einteilung werden 4 Typen mit 6 Untertypen der Küstengewässer an der deutschen Ostseeküste festgelegt. Die in Tab. 14 aufgeführten weiteren Parameter kennzeichnen die Gewässertypen hinsichtlich ihrer

Exposition, Sedimentbeschaffenheit, Besiedlungscharakteristik und bezüglich des Wasseraustausches mit der Ostsee.

Tab. 14: Vorschlag zur Typisierung der Küstengewässer an der deutschen Ostseeküste – Entwurf des LUNG MV und LANU SH

Typ B1 oligohaline innere Küstengewässer		Typ B2 mesohaline innere Küstengewässer		Typ B3 mesohaline äußere Küstengewässer ohne saisonale Sprungschicht		Typ B4 mixohaline äußere Küstengewässer mit saisonaler Sprungschicht
Untertyp B1a	Untertyp B1b	Untertyp B2a	Untertyp B2b	Untertyp B3a	Untertyp B3b	
β-oligohalin	α-oligohalin	β-mesohalin	α-mesohalin	β-mesohalin	α-mesohalin	meso-polyhalin
0,5–3 PSU	3–5 PSU	5-10 PSU	10-18 PSU	5-10 PSU	10-18 PSU	10-30 PSU
(nur in MV vorhanden)		(in SH+MV vorhanden)		(in SH+MV vorhanden)		(nur in SH vorhanden)
<u>Wassertiefe:</u> < 30 m <u>Tideregime:</u> Mikrotidal <u>Exposition:</u> geschützte Buchten		<u>Wassertiefe:</u> < 30 m <u>Tideregime:</u> Mikrotidal <u>Exposition:</u> geschützte Buchten		<u>Wassertiefe:</u> < 30 m <u>Tideregime:</u> Mikrotidal <u>Exposition:</u> exponiert		<u>Wassertiefe:</u> < 30 m <u>Tideregime:</u> Mikrotidal <u>Exposition:</u> (mäßig) exponiert
<u>Wasseraustausch:</u> gering		<u>Wasseraustausch:</u> mäßig - gut		<u>Wasseraustausch:</u> sehr gut		<u>Wasseraustausch:</u> saisonal gering
<u>Sediment:</u> Schlack, Sand		<u>Sediment:</u> Sand, Schlack		<u>Sediment:</u> Sand (teilweise mit Kies und Steinen), Till u. org. Sed.		<u>Sediment:</u> Schlack, Mischsedimente
<u>Besiedlung:</u> überwiegend limnische Organismen;		<u>Besiedlung:</u> reduzierte marine Besiedlung; häufige Algenblüten		<u>Besiedlung:</u> ausgeprägte marine Besiedlung; jahreszeitliche Algenblüten		<u>Besiedlung:</u> teilweise reduzierte marine Besiedlung; jahreszeitliche Algenblüten

Referenzzustand/ Historisches Leitbild

Zur Analyse der historischen Verbreitung der Makrophyten (1750 bis heute) wurden die Herbarien der Universitäten Greifswald, Berlin (FU), Rostock und Hamburg sowie des Müritz-Museums Waren und des Meeresmuseums Stralsund ausgewertet. Wasserpflanzenbelege aus der Zeit von 1750 bis 2000 konnten Fundstellen an der deutschen Ostseeküste zugeordnet werden. Dabei musste aufgrund der umfangreichen Belege eine Beschränkung auf die Characeen und die höheren Pflanzen (Spermatophyten) erfolgen. Deren Belege wurden nachbestimmt und gegebenenfalls revidiert. Für die inneren Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns konnten damit insgesamt 80 Taxa submerser Makrophyten in Form historischer Belege nachgewiesen werden (BLÜMEL et al. 2002). Zusätzlich wurden Literaturangaben zu Fundorten im Unter-

suchungsgebiet ausgewertet. Insgesamt konnten auf diese Weise 2869 Nachweise von Makrophyten-Standorten in den Küstengebieten von Mecklenburg-Vorpommern zugeordnet werden. Aufgrund der vorliegenden Daten lassen sich 13 Pflanzengemeinschaften für die inneren Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns rekonstruieren.

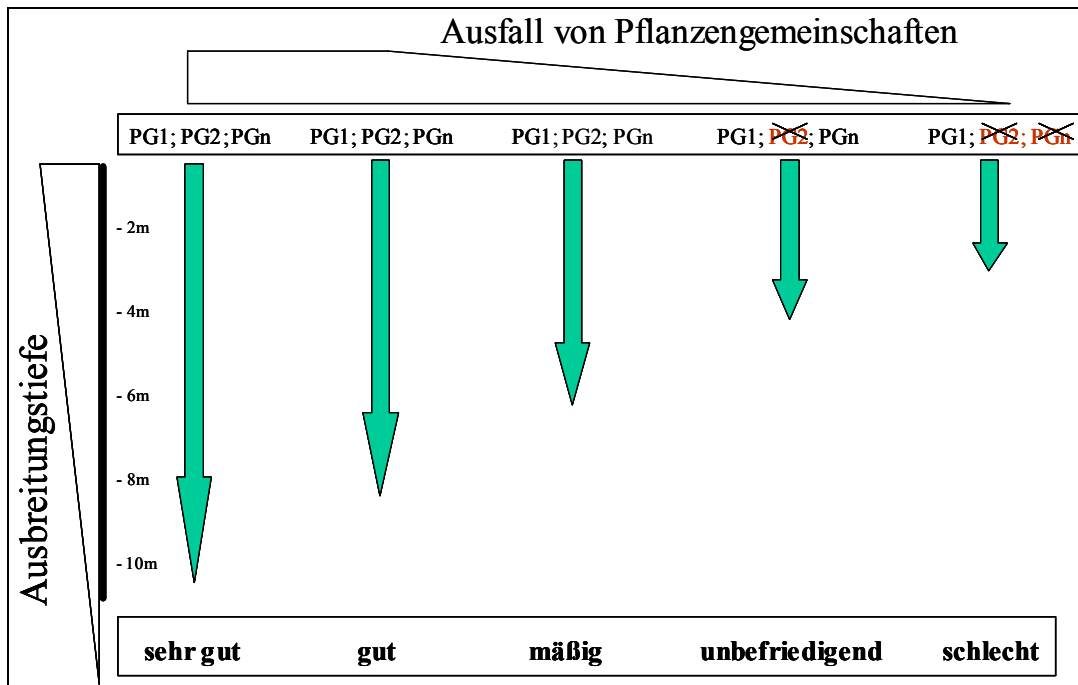


Abb. 73: Schematische Darstellung des Klassifizierungsansatzes für Makrophyten nach den zwei Prämissen Verschiebung der unteren Verbreitungsgrenze sowie Ausfall von Pflanzengemeinschaften (PG - Pflanzengemeinschaft).

Aus den historischen Makrophytenbefunden können keine oder nur sehr wenige Aussagen über die pristinen (historischen) unteren Verbreitungsgrenzen der Makrophyten getroffen werden. In den Herbarien und historischen Literaturangaben fehlen i. d. R. Angaben zur Sammelteufe bzw. Tiefenverbreitungen der Arten. Daher war es notwendig, für diese Fragestellung ein Modell zur Bestimmung der pristinen unteren Verbreitungsgrenzen der Makrophyten zu entwickeln (DOMIN et al. 2004). Mit Hilfe dieses Modells wurde versucht aus den maximal erreichbaren Lichteindringtiefen die historischen Lichtbedingungen, d.h. die pristinen Lichtattenuationskoeffizienten der einzelnen Gewässer abzuschätzen und dann, unter Heranziehung von Oberflächen-Tageslichtdosen eines Referenzjahres und artspezifischen Lichtansprüchen, die pristinen unteren Verbreitungsgrenzen der Makrophyten zu rekonstruieren. Auf dieser Datenbasis wurde für die inneren Küstengewässer MV die unteren pristinen Verbreitungsgrenzen für alle Pflanzengemeinschaften definiert.

Istzustand

Die Untersuchung der Vegetation in den inneren Küstengewässern erfolgte über die Beprobung von Transekten in den Jahren 1999-2000. Während der Geländearbeiten wurden insgesamt 41 Transekte mit insgesamt 453 Aufnahmeflächen beprobt. Dabei wurden die Vegetation (Artenniveau) in der Tiefenausbreitung und der Bedeckungsgrad erfasst. Aus den aktuellen Vegetationsaufnahmen kann geschlussfolgert werden:

1. Alle historisch beschriebenen Pflanzengemeinschaften wurden gefunden.
2. Drei weitere Pflanzengemeinschaften wurden beschrieben, welche zum Teil sich durch den Auswahl von einzelnen Pflanzen von den historisch beschriebenen Pflanzengemeinschaften unterscheiden.
3. Es wurden Unterschiede (Rückgang) bei der unteren Verbreitungsgrenzen in den einzelnen Gewässern gegenüber dem beschriebenen historischen Leitbild vorgefunden.
4. Auf Grundlage der vorgefundenen Daten ist eine Erweiterung bzw. Überarbeitung zur Licht-, Salz und Substrattoleranz der Pflanzengemeinschaften notwendig.

Klassifizierungsansatz

Um die von der EU-Wasserreichlinie geforderten 5 Bewertungsklassen aufstellen zu können, ist es notwendig bestimmte Kriterien für deren Abgrenzung aufzustellen. Dazu wurden zwei Prämissen aufgestellt, welche die Veränderung der submersen Vegetation beschreiben können (Abb. 73):

1. Die Abweichung des aktuellen Zustandes vom Referenzzustand ist mit einer Verringerung der unteren Verbreitungsgrenze verbunden.
2. Die Abweichung des aktuellen Zustandes vom Referenzzustand ist mit dem sukzessiven Ausfall von Pflanzengemeinschaften verbunden.

Durch die Verknüpfung dieser beiden Prämissen – Verschiebung der unteren Verbreitungsgrenzen sowie Ausfall von Pflanzengemeinschaften – wurde ein 5-stufiger Klassifizierungsansatz aufgestellt. Die fünf Stufen werden wie folgt definiert:

- *Referenzzustand: sehr guter ökologischer Zustand*

Alle in einem Gewässer unter naturnahen Bedingungen vorkommenden Makrophyten bzw. deren Gemeinschaften sind vorhanden. Die untere Makrophytengrenze stimmt mit der aus den Hintergrundwerten möglichen Besiedlungsgrenze überein.

- *guter ökologischer Zustand*

Alle Makrophyten bzw. deren Gemeinschaften aus dem Referenzzustand sind vorhanden, aber in tiefen Gewässerbereichen tritt ein vegetationsloser Bereich auf (Verschiebung der unteren Makrophytengrenze).

- *mäßiger ökologischer Zustand*

Alle in einem Gewässer unter naturnahen Bedingungen vorkommenden Makrophyten bzw. deren Gemeinschaften sind vorhanden, aber die unteren Makrophytengrenze verschiebt sich gravierender und der vegetationsfreie Bereich erhöht sich drastisch. Ein Ausfall von Arten findet jedoch auch hier noch nicht statt.

- *unbefriedigender ökologischer Zustand*

Ausfall der ersten Pflanzengemeinschaften (z. B. durch Ausfall von *Chara spec.*, *Tolypella nidifica*) bei weiter fortschreitender Verringerung der unteren Verbreitungsgrenze aller Pflanzengemeinschaften.

- *schlechter ökologischer Zustand*

Bei weiterer Verringerung der unteren Makrophytengrenze kommt es zum Ausfall weiterer Arten und deren Gemeinschaften. *Myriophyllum spicatum* und *Potamogeton pectinatus* sind die einzigen Spermatophyten die noch vorgefunden werden.

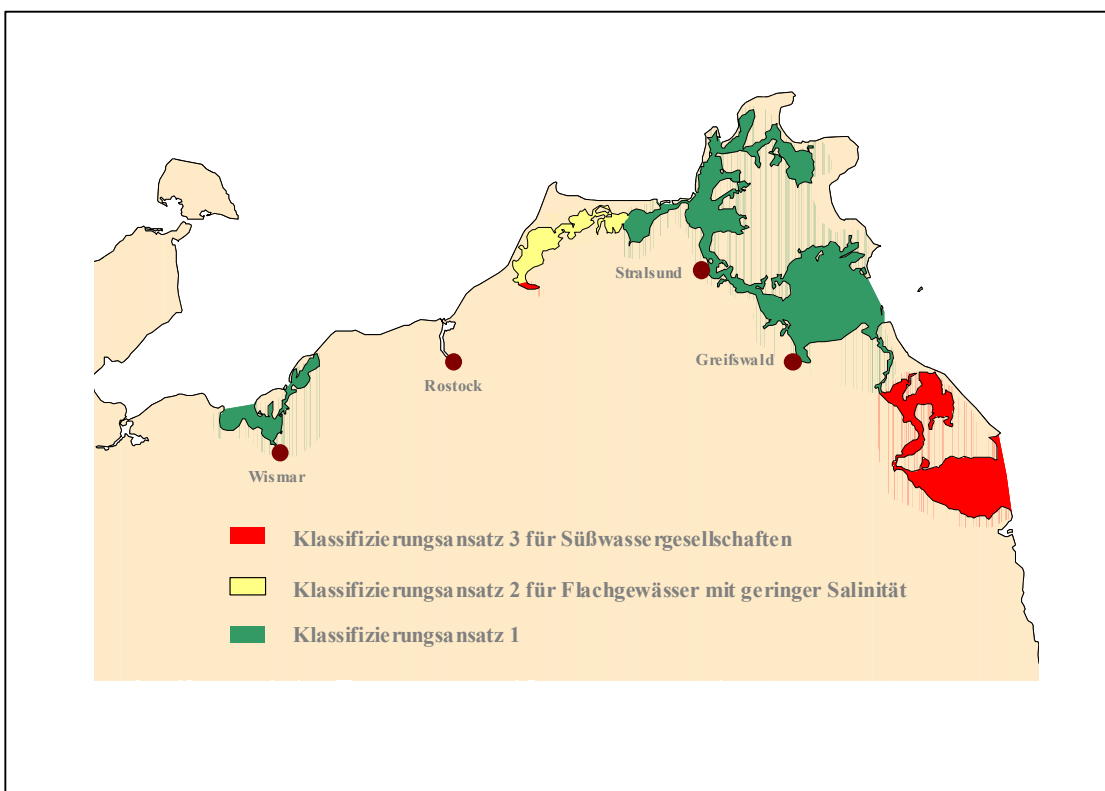


Abb. 74: Klassifizierungsansätze für die Boddengewässer Mecklenburg-Vorpommerns und ihre Anwendungsgebiete.

Dieser vorgestellte Ansatz kann aber nicht problemlos für alle Gewässer angewendet werden, weil:

- in flachen Gewässern mit Salinitäten über 8 PSU – wie dem Salzhaff - die berechnete untere Verbreitungsgrenze des Referenzzustandes unterhalb der maximalen Gewässertiefe liegt, weshalb diese Gewässer bereits im guten bzw. mäßigen Zustand vollständig mit submerser Vegetation bedeckt sein müssen.
- für flachen Boddengewässern mit Salinitäten unter 8 PSU ist eine Unterscheidung von 5 Zuständen nicht möglich ist, da die natürlichen Wasserstandsschwankungen teilweise größer sind als die errechneten Verschiebungen der unteren Verbreitungsgrenzen.
- in Boddengewässern mit Salinitäten unter 3 PSU aktuell keine halobionten Arten gefunden wurden, weshalb die Vegetation der limnischen Standgewässer stark ähnelt. Ein Klassifizierungsansatz basierend auf der Salztoleranz ist deshalb nicht möglich.

Aufgrund der aufgeführten Probleme ist eine einheitliche Klassifizierung für alle inneren Küstengewässer anhand des oben angeführten Schemas nicht möglich. Für die Boddengewässer Mecklenburg-Vorpommerns sind daher, in Abhängigkeit von den Salinitäts- und Tiefenverhältnissen, drei Klassifizierungsansätze notwendig (Abb. 74):

- Ansatz für die mesohalinen inneren Küstengewässer – hier ist ein fünfstufiger Ansatz möglich!
- Ansatz für die oligohalinen inneren Küstengewässer – hier kann aufgrund der morphologischen Gegebenheiten nur ein dreistufiger Ansatz praxisrelevant entwickelt werden
- Ansatz für innere Küstengewässer < 3 PSU mit Süßwassergesellschaften – hier muss die limnische Ansatz von SCHAUMBURG et al. (2003) getestet werden

Klassifizierungsansatz für die mesohaline innere Küstengewässer

Nach diesem Ansatz können die Boddengewässer der Wismarbucht, des Grabow (Darß-Zingster Boddenkette), die Nordrügenschens- und der Greifswalder Bodden klassifiziert werden.

Exemplarisch soll dieser Ansatz am Beispiel des Großen Jasmunder Bodden vorgestellt werden. Mit einer Salinität von 7,6 PSU und einer maximalen Tiefe von 10 m sind die Bedingungen für die Anwendung dieses Ansatzes gegeben. Die Datenlage zur historischen Tiefenverbreitung ist sehr gering. Aufgrund von Herbarbelegen aus dem 19. Jahrhundert von *Chara tomentosa*, *C. liljebladii* und *C. horrida* kann auf das Vorhandensein der Bodden-Großarmleuchteralgen-Gemeinschaft geschlossen werden. Ebenfalls aus diesem Zeitraum sind *C. aspera* und *C. baltica* in Herbarien belegt, so dass auch das Vorkommen der Bodden-Kleinarmleuchteralgen-Gemeinschaft belegbar ist. TRAHMS (1940) gibt *Zostera marina* und *Tolypella nidifica* an, welche die Characeen-*Zostera marina*-Gemeinschaft belegen. Darüber hinaus erwähnt er *Chara*-Arten in 4 – 6 m Wassertiefe. Durch das gemeinsame Vorkommen von Characeen und *Ruppia cirrhosa* kann auf das Vorkommen der Characeen-*Ruppia cirrhosa*-Gemeinschaft geschlossen werden. Ebenfalls durch TRAHMS (1940) belegt sind *Chaetomorpha linum*-Driftmatten, epilithische

Grün- und Rotalgen, Darmtang- und *Fucus vesiculosus*-Bestände, *Myriophyllum spicatum* und *Potamogeton pectinatus*.

Entsprechend dem historischen Unterwasserlichtklima ergibt sich folgende Zonierung des Referenzzustandes (Tab. 15).

Tab. 15: Historisches Unterwasserlicht im Großen Jasmunder Bodden

Relative Lichteindringtiefen [% des Oberflächenlichtes]	85 %	40 %	10 %	1 %	0,1 %
Wassertiefe [m]	0,2	1,4	3,7	7,0	10,0

Sowohl im Referenzzustand (Tab. 16) als auch im guten, mäßigen, unbefriedigenden und schlechten ökologischen Zustand unterscheiden sich die Hartsubstrate von den Weichsubstraten hinsichtlich der auf ihnen vorgefunden Pflanzengemeinschaften. Alle Pflanzengemeinschaften sind historisch belegt. Die untere Makrophytengrenze (uMg = 1 %-Tiefe) wird bei 7 m Wassertiefe erreicht. Darunter ist ein Vorkommen z. B. epilithischer Rotalgen nicht per se auszuschließen (z. B. in Form von driftendem Material), jedoch nicht relevant für die Klassifizierung. Auf den Weichsubstraten tritt ein natürlich vegetationsfreier Bereich in der Tiefenregion auf.

Im guten ökologischen Zustand (Tab. 17) sind im Großen Jasmunder Bodden alle potentiell vorkommenden Arten und deren Gemeinschaften vorhanden. Es kommt jedoch zu einer Verschiebung der unteren Makrophytengrenze. Dadurch wird die von der Vegetation bedeckte Fläche von 92 % auf 40 % verringert.

Der mäßige ökologische Zustand ist im Großen Jasmunder Bodden durch eine weitere Verringerung der unteren Makrophytengrenze gekennzeichnet. Sie zeigen den aktuellen Zustand des Gewässers. Obwohl noch alle Arten und deren Gemeinschaften vorhanden sind, ist die vegetationsbedeckte Fläche deutlich reduziert und beträgt nur noch 25 %.

Neben einer weiteren Verringerung der unteren Makrophytengrenze kommt es im unbefriedigenden ökologischen Zustand (Tab. 18) zum Ausfall von ersten Pflanzengemeinschaften. Dies betrifft zunächst die Armleuchteralgengemeinschaften. Darüber hinaus wird der Bereich, in dem noch 85 % des Oberflächenlichtes eintreffen, so schmal, dass die für diesen Bereich typischen Darmtang-Bestände verschwinden. Verbunden mit der Verringerung der unteren Makrophytengrenze sinkt auch die von Vegetation besiedelte Fläche auf 20 %.

Im schlechten ökologischen Zustand wird der Große Jasmunder Bodden nur noch von wenigen euryöken Pflanzengemeinschaften besiedelt. Durch die Verringerung der unteren Makrophytengrenze auf 0,5 m wird der Anteil der vegetationsbedeckten Fläche weiter verringert.

Tab. 16: Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften im Referenzzustand (sehr guter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, Die historischen Unterwasserlichtbedingungen wurden nach “pristinigen Lichtmodell“ berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.

Nordrügensche Boddens – Großer Jasmunder Bodden							
Stammeigenschaften		Vegetationsbedeckung: (92) > 90%		uMg: 7,0 m		Salinität: (7,6) 5 - 8 PSU	
	Schlick	sandiger Schlick	schlickiger Sand	Sand	Kies	Geröll	Block
100% 0 m	vegetationsfrei				<ul style="list-style-type: none"> Darmtang-G. (<i>Enteromorpha</i>, <i>Monostroma</i>, <i>Ulva</i>, <i>Ulvaria</i>, <i>Ulvopsis</i>) epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
85% 0,2 m					<ul style="list-style-type: none"> <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
85% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Ruppia cirrhosa</i>-G. 				<ul style="list-style-type: none"> <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) 		
40% 1,4 m	<ul style="list-style-type: none"> <i>Myriophyllum spicatum</i> <i>Potamogeton pectinatus</i> 				<ul style="list-style-type: none"> <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
40% 1,4 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Ruppia cirrhosa</i>-G. Characeen-<i>Zostera marina</i>-G. 						
10% 3,7 m	<ul style="list-style-type: none"> <i>Myriophyllum spicatum</i> <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
10% 3,7 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Zostera marina</i>-G. 						
1% 7,0 m	<ul style="list-style-type: none"> <i>Myriophyllum spicatum</i> <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
1% 7,0 m	vegetationsfrei				<ul style="list-style-type: none"> epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) 		
0,1% 10 m	vegetationsfrei						

Tab. 17: Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften –1 (guter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodelles“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.

Nordrügensche Bodden – Großer Jasmunder Bodden							
Zustandseigensch. –1		Vegetationsbedeckung: 40 %		uMg: 4,5 m		Salinität: (7,6) 5 - 8 PSU	
	Schlick	sandiger Schlick	schlickiger Sand	Sand	Kies	Geröll	Block
100% 0 m	vegetationsfrei				<ul style="list-style-type: none"> Darmtang-G. (<i>Enteromorpha</i>, <i>Monostroma</i>, <i>Ulva</i>, <i>Ulvaria</i>, <i>Ulvopsis</i>) epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
85% 0,2 m					<ul style="list-style-type: none"> <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
85% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Ruppia cirrhosa</i>-G. 						
40% 0,9 m	<ul style="list-style-type: none"> <i>Myriophyllum spicatum</i> <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
40% 0,9 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Ruppia cirrhosa</i>-G. Characeen-<i>Zostera marina</i>-G. <i>Myriophyllum spicatum</i> <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
10% 2,2 m	<ul style="list-style-type: none"> Boddengroßarmleuchteralgen-G. Boddenkleinarmleuchteralgen-G. <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten Characeen-<i>Zostera marina</i>-G. 						
1% 4,5 m	<ul style="list-style-type: none"> <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten 						
1% 4,5 m	vegetationsfrei				<ul style="list-style-type: none"> epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) 		
0,1% 6,8 m							

Tab. 18: Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften – 3 (unbefriedigender ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodell“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.

Nordrügische Boddens – Großer Jasmunder Boddens							
Zustandseigensch. –3		Vegetationsbedeckung: 20 %		uMg: 1,2 m		Salinität: (7,6) 5 - 8 PSU	
	Schlick	sandiger Schlick	schlickiger Sand	Sand	Kies	Geröll	Block
100% 0 m							
85% 0 m							
85% 0 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Ruppia cirrhosa</i>-G. • <i>Myriophyllum spicatum</i> • <i>Potamogeton pectinatus</i> 				<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) • epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) • <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
40% 0,2 m							
40% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Ruppia cirrhosa</i>-G. • <i>Zostera marina</i>-G. • <i>Myriophyllum spicatum</i> • <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
10% 0,6 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Zostera marina</i>-G. • <i>Myriophyllum spicatum</i> • <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
10% 0,6 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Zostera marina</i>-G. • <i>Myriophyllum spicatum</i> • <i>Potamogeton pectinatus</i> 						
1% 1,2 m							
1% 1,2 m	vegetationsfrei					<ul style="list-style-type: none"> • epilithische Rotalgen (<i>Ahnfeltia</i>, <i>Ceramium</i>, <i>Furcellaria</i>, <i>Polysiphonia</i>) 	
0,1% 1,8 m							

Tab. 19: Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften –4 (schlechter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodell“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.

Nordrügische Boddens – Großer Jasmunder Boddens							
Zustandseigensch. –4		Vegetationsbedeckung: 15%		uMg: 0,5 m		Salinität: (7,6) 5 - 8 PSU	
	Schlick	sandiger Schlick	schlickiger Sand	Sand	Kies	Geröll	Block
100% 0 m							
85% 0 m							
85% 0 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Myriophyllum-Potamogeton</i> B. 				<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • epilithische Grünalgen (<i>Cladophora</i>) • <i>Fucus vesiculosus</i>-B. 		
40% 0,4 m							
40% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Myriophyllum-Potamogeton</i> B. 						
10% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Myriophyllum-Potamogeton</i> B. 						
10% 0,2 m	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Chaetomorpha</i>-Driftmatten • <i>Myriophyllum-Potamogeton</i> B. 						
1% 0,5 m							
1% 0,5 m	vegetationsfrei						
0,1% 0,7 m							

Literatur

Blümel, C.; Domin, A.; Krause, J. C.; Schubert, M.; Schiewer, U. & Schubert, H. (2002):
Der historische Makrophytenbewuchs der inneren Gewässer der deutschen Ostseeküste.
Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 10: 5-111.

Caspers, H. (1959):
Vorschläge einer Brackwassernomenklatur ("The Venice System"). Internat. Rev. ges.
Hydrobiol. 44 (2): 313-315.

Domin, A.; Schubert, H.; Krause, J. C. & Schiewer, U. (2004):
Description of pristine ecophysiological and historical data. Hydrobiologia 514: 29-39.

Gewässergütebericht (1991/1992):
Mecklenburg/Vorpommern, Methoden, Meßprogramme, Daten

Schaumburg, J.; Schranz, C.; Stelzer, D.; Meilinger, P. & Schneider, S. (2003):
Erarbeitung eines ökologischen Bewertungsverfahrens für Fließgewässer und Seen im
Teilbereich Makrophyten und Phytobenthos zur Umsetzung der EG-
Wasserrahmenrichtlinie. Vorläufiger Endbericht des BMBF Projektes PHYLIB,
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft.

Schubert, H.; Blümel, C.; Eggert, A.; Rieling, T.; Schubert, M. & Selig, U. (2003):
Entwicklung von leitbildorientierten Bewertungsgrundlagen für innere Küstengewässer der
deutschen Ostseeküste nach der EU-WRRL. – BMB+F Forschungsbericht FKZ 0330014,
Rostock.

Trahms, O. K. (1940):
Beiträge zur Ökologie küstennaher Brackwässer. 2. Die Bodenfauna und Bodenflora des
Großen Jasmunder Boddens. Arch. Hydrobiol. 36: 1-35.

4.7 Ökologische Bewertung innerer Küstengewässer auf Basis phytoplanktischer Degradationsindikatoren, S. Sagert, T. Rieling, H. Schubert; Universität Rostock, AG Aquatische Ökologie

Die in diesem Beitrag vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des BMB-F Verbundprojektes
ELBO (FKZ 0330014) sowie eines durch das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie
– Mecklenburg Vorpommern (LUNG-MV) geförderten Projektes. Der vollständige Forschungs-
bericht ist unter www.biologie.uni-rostock.de/oekologie/archives/Endbericht_ELBO.pdf erhält-
lich, Schubert et al. (2003).

4.7.1 Einleitung

Das Phytoplankton eignet sich aufgrund seiner hohen Wachstumsraten sehr gut, um sowohl
externe, als auch interne Nährstoffeinträge schnell anzuzeigen. Es reagiert unmittelbar mit Bio-
massezuwachs und der Veränderung seiner taxonomischen Zusammensetzung.

In der EU-WRRL wird zur Klassifizierung und Bewertung der Küstengewässer die Betrachtung der Abundanz, der Biomasse und der taxonomischen Struktur des Phytoplanktons empfohlen. Diese umfassende Herangehensweise zur Bewertung von Gewässersystemen stellte sich für die hochvariablen Küstengewässer im Detail als sehr komplex dar. Im Gegensatz zu Seen oder Flüssen ist das ästuarine Plankton durch das Vorkommen sowohl mariner als auch limnischer Arten geprägt. Weiterhin lassen sich die saisonalen Zyklen, wie sie aus der limnologischen und meeresbiologischen Forschung bekannt sind, nur bedingt auf die Küstengewässer übertragen. Im Mittelpunkt der Analyse des Datensatzes stand daher zunächst die Identifikation von geeigneten Indikatoren, die zur Abgrenzung der unterschiedlich stark degradierten Gewässer geeignet sind. Auf der Basis dieser Degradationsindikatoren wurden Klassengrenzen definiert, die es ermöglichten ein phytoplanktonbasiertes Küstengewässerbewertungssystem gemäß den Anforderungen der EU-WRRL (Richtlinie 2000/60/EG 2000) zu erstellen.

4.7.2 Datengrundlage

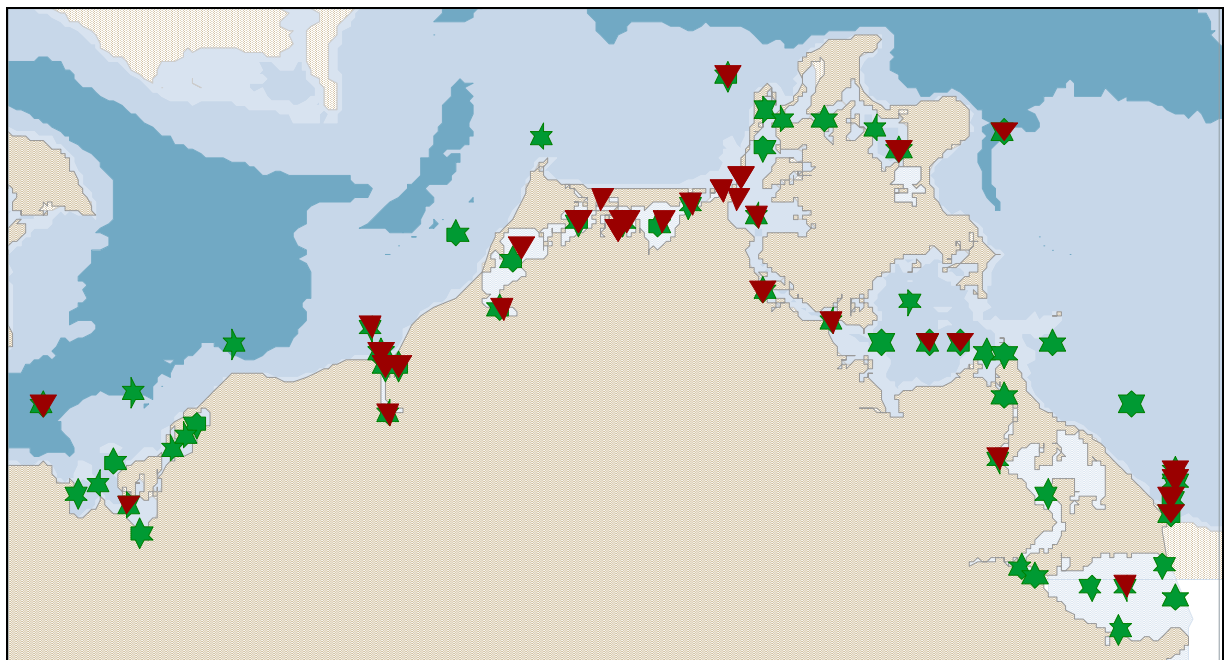


Abb. 75: Monitoringstationen des LUNG (Mecklenburg-Vorpommern). Rot: Phytoplankton-Stationen, Grün: Stationen des physikalisch-chemischen Monitorings

Für die Entwicklung des Bewertungssystems wurden Datensätze des LUNG-MV herangezogen. Insgesamt standen 2985 Datensätze (535 Taxa, bzw. Zählkategorien) mit Werten zur Abundanz, dem Biovolumen und abiotischen Begleitparametern (Secchi-Tiefe, Temperatur, Salinität, Chlorophyll, Gelbstoffe, gelöste und partikuläre Makronährstoffe) zur Verfügung (Abb. 75).

4.7.3 Typisierung

Nach Aufarbeitung der Datenmatrix sollte anhand von Clusteranalysen langjähriger Salzgehaltsmessungen eine Einordnung der untersuchten Stationen in das vorgeschlagene Typisierungsschema des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie (Abb. 76) erfolgen. Die nachfolgenden Analysen auf Basis dieser Typisierung zeigten jedoch für die Qualitätskomponente Phytoplankton, dass diese diskrete Typisierung einzelner Stationen nicht vorgenommen werden konnte, da die Probenahmestationen eine sehr hohe hydrographische Variabilität aufweisen, die sich unter anderem in der Salzgehaltsvariabilität der Stationen widerspiegelt. (Abb. 77).

Oligohaline innere B I MV		Mesohaline innere B II MV und SH		Mesohaline äußere B III MV und SH	
1a 0.5-3 PSU	1b 3-5 PSU	2a 5-10 PSU	2b 10-18 PSU	3a 5-10 PSU	3b 10-18 PSU
überwiegend limnische Arten Stettiner Haff Innere DZBK		reduzierte marine Besiedlung häufige Algenblüten Strelasund Wismarbucht		ausgeprägte marine Besiedlung jahreszeitliche Algenblüten Pommersche Bucht, Westliche Ostsee, Mecklenburger Bucht	

Abb. 76: Typisierungsentwurf der Küstengewässer der Deutschen Ostsee (Quelle: LUNG Mecklenburg-Vorpommern). Gekürzt; ohne mixohalinen Typ

In Abhängigkeit von Ein- und Ausstromsituationen kommt es im küstennahen Bereich bzw. inneren Küstengewässern zu „pendelnden“ Wasserkörpern, die in sehr kurzen Wechsellagen entweder limnisch oder marin geprägte Phytoplanktonzusammensetzungen aufweisen können. Dieser Tatsache wurde mit einer stationsunabhängigen kontinuierlichen Typisierung der Proben auf der Basis des Salzgehaltes Rechnung getragen. Bei der Festschreibung der Salinitätsgrenzen für die kontinuierliche Typisierung und die darauf aufbauende Datenanalyse standen sich zwei Anforderungen gegenüber. Zum einen sollte die Spanne der Salinität, die einen Gewässertyp eingrenzt, möglichst eng sein, um den physiologischen Einfluss von Salinitätsschwankungen auf die Entwicklung bestimmter Phytoplanktongemeinschaften zu reduzieren. Zum anderen muss die Salinitätsspanne eine genügend hohe Anzahl von Datensätzen beinhalten, die eine statistisch signifikante Abgrenzung von Proben unterschiedlicher Degradation ermöglicht. Bei der Definition der Typgrenzen wurde daher versucht, einen Kompromiss zwischen einer möglichst ge-

ringen Spannweite des Salzgehaltes und einer möglichst hohen Anzahl von Datensätzen zu erreichen. Des Weiteren wurde der bereits bestehenden stationären Typisierung der Gewässer nach dem „Venice“-System Rechnung getragen, die die Grundlage für die Einordnung der Küstengewässer in Mecklenburg-Vorpommern und Schleswig Holstein bildet. Für eine kontinuierliche Typisierung wurden in Anlehnung an den Typisierungsvorschlag des LUNG die in Tab. 20 angegebenen Typengrenzen vorgeschlagen (Salinitätsgrenzen).

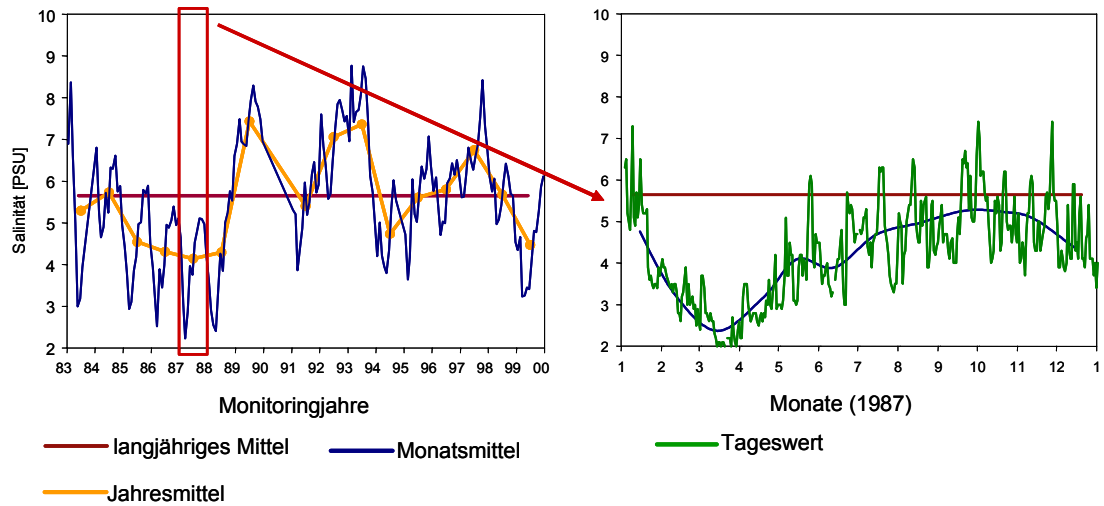


Abb. 77: Salinitätsvariabilität am Beispiel des Datensatzes "Zingster Strom" (tägliche Messungen der Biologischen Station – Universität Rostock).

Tab. 20: Vorschlag zur kontinuierlichen Typisierung von Wasserkörpern der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns und Anzahl der vorhandenen Datensätze innerhalb der einzelnen Typen.

Salinität [PSU]	0 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 18
Datensätze gesamt	143	67	983	375
Datensätze des Frühjahrsaspekts (Chl a-Maximum)	17	25	89	43

Um den Einfluss der saisonalen Variabilität auf die Klassifizierung der Phytoplanktonparameter auszuschließen, muss die Betrachtung der Daten auf einen vergleichbaren Zeithorizont fokussiert werden. Als sinnvoller Klassifizierungszeitraum für eine Beschreibung der Degradation der Küstengewässer wurde der Zeitraum der Phytoplanktonblüte im Frühjahr herangezogen. Im Gegensatz zu späteren Phytoplanktonevents wird die Frühjahresentwicklung des Phytoplanktons nicht durch bereits eingetragene, regenerierte Nährstoffe getragen, sondern spiegelt den akuten Belastungsgrad des Gewässers mit anorganischen Nährstoffen wider.

Durch die Fokussierung der Auswertung auf einen begrenzten zeitlichen Horizont konnte zudem eine sehr starke Verringerung der sukzessionsbedingten Variabilität der Phytoplanktonparameter erzielt werden. Dieses Ergebnis war von zentraler Bedeutung für die Entwicklung des Bewertungsansatzes (Rieling et al. 2003). Die Definition der Frühjahresblüte erfolgte anhand der Bestimmung des Chlorophyllmaximums im Untersuchungszeitraum Februar bis Juni. Für die weiteren Analysen stand im Folgenden ein saisonal und hydrographisch normierter Datensatz zur Verfügung, der jedoch nur im Gewässertyp 5 – 10 PSU eine ausreichende Anzahl an Datensätzen bot (Tab. 20).

4.7.4 Methoden der Datenanalyse

Für die Klassifizierung wurde versucht, Phytoplanktonparameter zu identifizieren, die eine Degradation im Sinne einer Eutrophierung des Gewässers anzeigen. Da im bearbeiteten Datensatz der Großteil der Beprobungen dem b-mesohalinen Milieu zugeordnet werden konnte, wurde die Extraktion der Trophieindikatoren aus statistischen Gründen zunächst für diesen Gewässertyps vorgenommen. Hierzu wurde die Gesamtmatrix der Phytoplanktonparameter (u. a. Biomasse einzelner Taxa, Artzahlen, prozentuale Anteile verschiedener Taxa, Abundanz- bzw. Biomasseverhältnisse einzelner Taxa und Taxagruppen) mit akzeptierten Trophieindikatoren (Sichttiefe, Biomasse, Chlorophyll, TN, TP) korreliert. Um eine mögliche Beeinflussung des Ergebnisses durch die Streuung der Messwerte zu verhindern, wurden die einzelnen Trophieindikatoren mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (PCA, principal component analysis) zu einem gemeinsamen Degradationsvektor verschnitten. Tab. 21 zeigt, dass die Varianz der unterschiedlichen Indikatoren bereits durch einen Faktor der Hauptkomponentenanalyse zu 68 % erklärt werden kann und somit der künstliche Degradationsfaktor das Eutrophierungsszenario der einzelnen Trophieparameter gut abgebildet.

Tab. 21: Eigenwerte und prozentualer Anteil der erfassten Variabilität für Faktoren der Hauptkomponentenanalyse auf Basis der Chlorophyll- und Sichttiefedaten sowie der Daten der partikulären Nährstoffe (F1-F4 Faktoren der PCA). Wasserkörper 5 - 10 PSU.

No.	Eigenvalue	Individual %	Cumulative %	Scree Plot
F1	2,716	68	68	
F2	0,649	16	84	
F3	0,365	9	93	
F4	0,267	7	100	

Vergleicht man die Korrelationskoeffizienten (Faktorenladungen) der einzelnen Trophieparameter mit dem Degradationsfaktor wird deutlich, dass die erste Hauptkomponente gut mit den Chlorophyll a-Konzentrationen und den partikulären Nährstoffen korreliert (Tab. 22). Da die Secchi-Tiefe insbesondere im küstennahen Bereich neben der Chlorophyll-Konzentration auch durch Resuspensions- oder den Eintragsprozesse beeinflusst wird, sind die geringeren Korrelationen zum Degradationsfaktor hydrographisch bedingt.

Tab. 22: Faktorenladungen der einzelnen Trophieparameter auf die vier Faktoren der Hauptkomponentenanalyse. Wasserkörper 5-10 PSU.

Variables	F1	F2	F3	F4
Chl a	0,651	0,348	0,000	0,000
Secchi	0,290	0,005	0,004	0,699
TP	0,561	0,004	0,432	0,000
TN	0,953	0,046	0,000	0,000

Der durch die Hauptkomponentenanalyse erzeugte Degradationsfaktor drückt sich mathematisch in einer Zahlenreihe aus (Faktorenwerte) und lässt sich so gut zu den Phytoplanktonparametern in Beziehung setzen. Anhand der Korrelation zum Degradationsfaktor lassen sich dann Phytoplanktonparameter extrahieren, die einen hohen Indikatorwert für den Grad der Eutrophierung der Küstengewässer besitzen. Betrachtet man die Ergebnisse dieser Analyse zeigt sich, dass von der Gesamtheit der Phytoplanktonparameter 14 Parameter signifikant positiv bzw. negativ mit dem Degradationsfaktor korreliert waren (Tab. 23).

Tab. 23: Korrelationskoeffizienten (R) der Spearman Rangkorrelationen zwischen einzelnen Phytoplanktonparametern und dem errechneten Degradationsfaktor während der Frühjahrsblüte im Wasserkörper 5 - 10 PSU. Alle Korrelationen sind signifikant bei (P < 0,005)

R	Phytoplanktonparameter	R	Phytoplanktonparameter
- 0,24	Anteil Diatomeen	0,34	BM <i>Monoraphidium contortum</i>
0,26	BM Diatomeen > 10 µm	0,34	BM Cryptophyceen
0,26	BM Diatomeen < 10 µm	0,35	BM <i>Woronichinia compacta</i>
0,26	BM Chlorophyceen > 10 µm	0,36	BM Chlorophyceen < 10 µm
0,28	Anzahl Cyanobakterien	0,42	Anteil Chlorophyceen
0,30	Anzahl Chlorophyceen	0,44	BM <i>Chroomonas spec.</i>
0,30	BM Dinophyceen	0,75	Gesamtbiomasse

Da trotz der signifikanten Korrelation mit dem Degradationsfaktor prinzipiell noch weitere Korrelationen zum saisonalen Verlauf und zur Hydrographie möglich waren, wurden die Daten auf verbleibende Korrelationen zur Temperatur (Marker für saisonale Variabilität) und zum Salzgehalt (Marker für Hydrographische Variabilität) getestet. Hierzu wurde das Verfahren der Kanonischen Korrespondenzanalyse (CCA, canonical correspondence analysis) angewendet, in dem die Planktonparameter gemeinsam mit den Steuerfaktoren in einem Koordinatensystem ordniert werden (TER BRAAK & SMILAUER 2002). Dabei gibt der lotrechte Abstand des Parametersymbols von dem entsprechenden Steuerfaktor die Stärke des Zusammenhangs (Ladung) zwischen dem Indikator und dem Faktor wieder. Folgt man Abb. 78, zeigen die meisten Indikatoren eine hohe Ladung auf den Degradationsvektor. So ist beispielsweise die Gesamtbio-masse sehr gut mit dem Degradationsvektor korreliert. Andere Parameter korrelieren jedoch nicht exklusiv mit der Degradation sondern lassen sich auch auf die Variabilität der Salinität oder der Temperatur zurückführen (Artzahl der Cyanobakterien bzw. der Chlorophyteen).

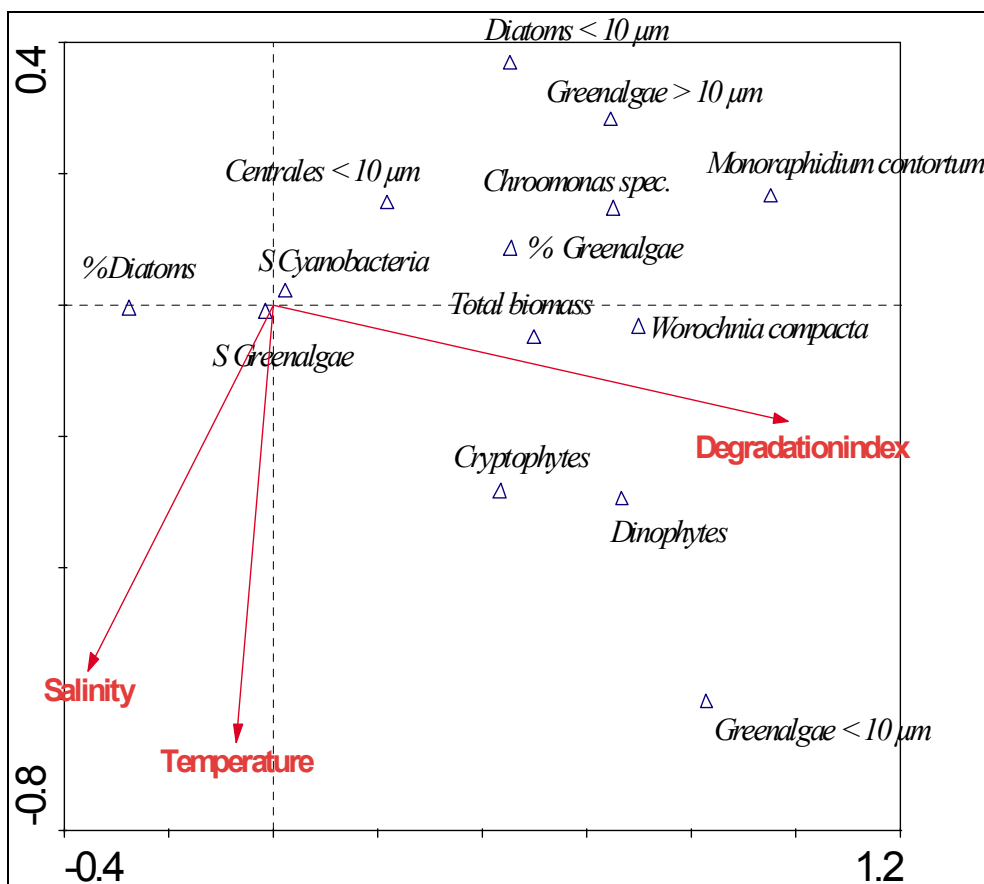


Abb. 78: Ergebnis der kanonischen Korrespondenzanalyse zwischen potentiellen Trophieindikatoren und abiotischen Parametern (Salinität, Temperatur; Degradationsfaktor); S = Anzahl der entsprechenden Taxa; % = Prozentualer Anteil an der Gesamtbio-masse. Wasserkörper 5 - 10 PSU.

Für die Entwicklung des Bewertungsschemas wurden nur diejenigen Parameter für die weiteren Analysen genutzt, die eine eindeutige Beziehung zum Degradationsfaktor aufwiesen. Hierzu wurde eine erneute Clusteranalyse auf der Basis der ermittelten Trophieindikatoren durchgeführt (Abb. 79). Anhand der Analyse ließen sich drei Cluster aus dem Datensatz ableiten, die drei verschiedene ökologische Zustände widerspiegeln. Diese ökologischen Zustände wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten für die Entwicklung des Bewertungsschemas genutzt.

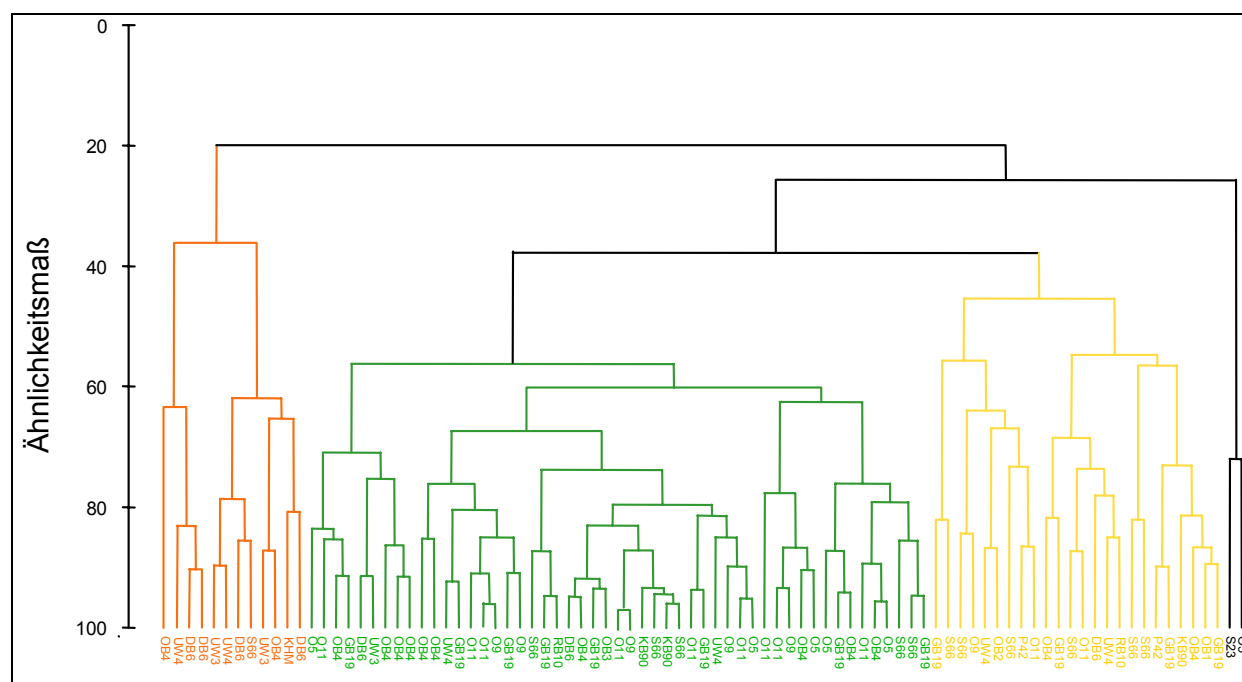


Abb. 79: Ergebnis der Clusteranalyse (Root transformation, Bray Curtis, Complete Linkage) der Frühjahrsproben im Wasserkörper 5-10 PSU auf der Basis der extrahierten und getesteten Trophieindikatoren. Die verschiedenen Cluster sind farblich codiert und charakterisieren unterschiedliche Degradationszustände eines Gewässertyps.

4.7.5 Entwurf eines Bewertungsschemas für den Wasserkörper BIIa

Für ein Bewertungsschema müssen Klassengrenzen definiert werden, um die Monitoringdaten einordnen zu können. Für den vorliegenden Ansatz wurden die Klassengrenzen aus dem 75. oder 90. Perzentil der Rohdaten der einzelnen Cluster (1-3) bestimmt. Die Grenzen für die Bewertungsklassen sind in Tab. 24 angegeben.

Die EU-WRRL fordert eine Einordnung der ökologischen Klassen vor dem Hintergrund historischer Referenzbedingungen. Für das vorliegende Klassifizierungssystem stellt sich konkret die Frage, ob das gefundene Cluster 1 diesem Referenzzustand entspricht, oder ob sich ein „besserer“ historischer Zustand postulieren und absichern lässt. Die im Zuge der Referenzierung des Bewertungssystems durchgeführten Literaturrecherchen zeigten, dass die historische Datengrundlage für das Phytoplankton sehr beschränkt ist. Insbesondere Daten zum Biovolumen ver-

schiedener Phytoplanktongruppen sind nicht vorhanden. Dies liegt im Wesentlichen am Fehlen geeigneter Untersuchungsmethoden zur Biomassebestimmung. So wurde die heute standardisierte Methode der Phytoplanktonbiomassebestimmung im Umkehrmikroskop erst 1958 von UTERMÖHL festgeschrieben. Zum zweiten lag zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Intension von planktologischen Arbeiten im Wesentlichen in der möglichst vollständigen taxonomischen Erfassung floristischer Gemeinschaften in Gewässern und weniger in der Bilanzierung von Stoffkreisläufen.

Tab. 24: Klassifizierungsschema für drei ökologische Zustände auf der Basis signifikant trophiekorrelierter Phytoplanktonparameter. Wasserkörper 5-10 PSU.

Parameter	Cluster I	Cluster II	Cluster III
Biovolumen [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	1 - 5	5 - 10	10 - 30
Chlorophyceen [%]	5 - 10	10 - 30	30 - 60
Diatomeen [%]	30 - 80	10 - 30	5 - 10
Dinoflagellaten [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	1 - 2,5	2,5 - 5	5 - 30
Chlorophyceen $<10 \mu\text{m}$ [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	0,2 - 0,5	0,5 - 1	1 - 10
Worochnia compacta [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	0,5 - 1	1 - 2	2 - 5,
Secchi-Tiefe [m]	4 - 6	1,5 - 4	0,8 - 1,5
Chlorophyll a [$\mu\text{g l}^{-1}$]	10 - 20	20 - 50	50 - 120

Aufgrund dessen ist eine Übertragung der historischen Daten auf das erstellte Klassifizierungsschema problematisch. Das Klassifizierungssystem wurde daher bis zum jetzigen Zeitpunkt an historischen Sichttiefen referenziert, die sich aus den pristinen Lichtbedingungen ableiten. Hierzu wurde aus den maximalen Verbreitungstiefen bestimmter Makrophytenarten anhand der Lichtansprüche dieser Arten die Lichteindringtiefe in das besiedelte Gewässer errechnet. Folgt man SEIFERT (1938) bzw. BLÜMEL et al. (2002) müssen bei mittleren Salinitäten (5 - 10 PSU: Greifswalder Bodden, Großer Jasmunder Bodden) zu Beginn des 20. Jh. während der Vegetationsperiode Sichttiefen von 7 - 11 Metern vorgelegen haben. Berücksichtigt man die in der historischen Literatur geschilderten hohen Biomasseentwicklungen von Cyanobakterien während des Sommers, ist davon auszugehen, dass die Sichttiefen während des Frühjahres noch oberhalb dieser Werte lagen. Dies bedeutet, dass die rezenten Lichteindringtiefen im Wasserkörper 5-10 PSU (3-5 m) wesentlich geringer sind als die historisch belegten Tiefen. Im Hinblick auf die Referenzierung des Klassifizierungssystems lässt sich somit ein weiterer „besserer“ ökologischer Zustand des Wasserkörpers postulieren und historisch belegen. Unter Einbeziehung eines weiteren stark degradierten Zustandes ergibt sich demnach folgendes Bewertungsschema für den

Küstenwasserkörper 5-10 PSU entsprechend den Richtlinien der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Tab. 25):

Tab. 25: Bewertungsschema für den Küstenwasserkörper 5-10 PSU entsprechend den Richtlinien der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie.

Parameter	Sehr gut	Gut	Mäßig	Unbefriedigend	Schlecht
Biovolumen [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	< 1	1 - 5	5 – 10	10 - 30	> 30
Chlorophyceen [%]	< 5	5 - 10	10 – 30	30 - 60	> 60
Diatomeen [%]	> 80	30 - 80	10 – 30	5 - 10	< 5
Dinoflagellaten [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	< 1	1 - 2,5	2,5 – 5	5 - 30	> 30
Chlorophyceen <10 μm [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	< 0,2	0,2 - 0,5	0,5 – 1	1 - 10	> 10
<i>Worochnia compacta</i> [$\text{mm}^3 \text{l}^{-1}$]	< 0,5	0,5 - 1	1 – 2	2 - 5	> 5
Secchi-Tiefe [m]	> 6	4 - 6	1,5 – 4	0,8 - 1,5	< 0,8
Chlorophyll a [$\mu\text{g l}^{-1}$]	< 10	10 - 20	20 – 50	50 - 120	> 120

Für die praktische Anwendbarkeit des Schemas stellte sich nun die Frage, ob alle Bewertungsparameter gleichwertig herangezogen werden können, oder ob einzelne Parameter stärker gewichtet werden müssen. Auf Grund der unterschiedlich starken Korrelation der einzelnen Parameter mit dem Degradationsfaktor (Tab. 23) wurde zunächst folgende Wichtung der Parameter empfohlen (SCHUBERT ET AL. 2004):

Biomasse	* 3
Prozentualer Anteil der Chlorophyceenbiomasse	* 2
Biomasse der Chlorophyceen < 10 μm	* 1,5
Prozentualer Anteil der Dinophyceenbiomasse	* 1
Prozentualer Anteil der Diatomeenbiomasse	* 1
Biomasse <i>Worochnia compacta</i>	* 0,5

Die endgültige Bewertung des Gewässers ergibt sich aus dem Mittelwert der gewichteten Einzelergebnisse. Der Grad der Wichtung sollte in der folgenden Erprobungsphase des Bewertungssystems auf seine Praktikabilität hin überprüft werden.

4.7.6 Literatur

- Blümel, C.; Domin, A.; Krause, J. C.; Schubert, M.; Schiewer, U. & Schubert, H. (2002):**
Der historische Makrophytenbewuchs der inneren Gewässer der deutschen Ostseeküste.
Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 10: 5 - 111.
- EG-RICHTLINIE (2000):**
RICHTLINIE 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober
2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich
der Wasserpolitik. Veröffentlicht am 22.12.2000. Amtsbl. d. Europ. Gem. L 327/1
- Rieling, T.; Sagert, S.; Bahnwart, M.; Selig, U. & Schubert, H. (2003):**
Definition of seasonal phytoplankton events for analysis of long term data from coastal
waters of the southern Baltic Sea with respect to the requirements of the European Water
Framework Directive. In: Brebbia C.A., Almora D. & D. Sales, Water Pollution VII,
Modelling, Measuring and Prediction, WIT Press, 103 - 114.
- Schubert, H.; Blümel, C.; Eggert, A.; Rieling, T.; Schubert, M.; Selig, U. (2004):**
Forschungsbericht zum BMBF Projekt ELBO: Entwicklung von leitbildorientierten
Bewertungsgrundlagen für innere Küstengewässer der deutschen Ostseeküste nach der EU-
WRRL (Förderkennzeichen. 0330014), Universität Rostock
- Seifert, R. (1938):**
Die Bodenfauna des Greifswalder Boddens. Ein Beitrag zur Ökologie der
Brackwasserfauna. - Z. Morph. Ökol. Tiere 34: 221-271.
- Ter Braak, C. J. F. & Smilauer, P. (2002):**
CANOCO Reference Manual and CanoDraw for Windows User`s guide: Software for
Canonical Community Ordination (version 4.5). Microcomputer Power (Ithaca, NY, USA),
500 pp.
- Utermöhl, H. (1958):**
Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Mitt. Int. Verh.
Limnol. 9: 38.

5 Teilnehmerverzeichnis

Name	Einrichtung/Anschrift	Tel./Fax/E-Mail
Backhausen, Ina	Bundesamt für Naturschutz, INA – Insel Vilm <i>18581 Putbus</i>	Tel.: 038301/86162 Fax: 038301/86150 E-Mail: ina.backhausen@bfn-vilm.de
Bladt, Angret	Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt <i>18059 Rostock</i> Thierfelder Str. 18	Tel.: 0381/4035-850 Fax: 0381/4035-540 E-Mail: a.bladt@lvl.mvnet.de
Dürselen, Claus-Dieter	AquaEcology <i>26129 Oldenburg</i> Marie-Curie-Str. 1	Tel.: 0441/36116-250 Fax: 0441/36116-255 E-Mail: duerselen@aquaecology.de
Fürhaupter, Karin	MARILIM <i>24148 Kiel</i> Wischofstr. 1-3, Geb. 11	Tel.: 0431/72070-82 Fax: 0431/72070-85 E-Mail: fuerhaupter@marilim.de
Gaul, Horst	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie <i>22589 Hamburg</i> Wuestland 2	Tel.: 040/3190-3310 Fax: 040/3190-5033 E-Mail: horst.gaul@bsh.de
Gerwinski, Wolfgang	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie <i>22589 Hamburg</i> Wüstland 2	Tel.: 040/3190-3366 Fax: 040/3190-5033 E-Mail: wolfgang.gerwinski@bsh.de
Gluschke, Michael	Umweltbundesamt <i>14193 Berlin</i> Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2566 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: michael.gluschke@uba.de

Name	Einrichtung/Anschrift	Tel./Fax/E-Mail
Haarich, Michael	Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Fischereiökologie <i>20539 Hamburg</i> Marckmannstr. 129 B	Tel.: 040/42817-612 Fax: 040/42817-600 E-Mail: michael.haarich@ifo.bfa-fisch.de
Hanslik, Michael	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie <i>26548 Norderney</i> An der Mühle 5	Tel.: 04932/916-162 Fax: 04932/1394 E-Mail: michael.hanslik@NLOE.Niedersachsen.de
Janisch, Silvia	Alfred Wegener Institut Bremerhaven <i>27498 Helgoland</i> Kurpromenade	Tel.: 04725/819-240 Fax: 04725/819-283 E-Mail: s.janisch@awi-bremerhaven.de
Kammann, Ulrike	Bundesforschungsanstalt für Fischerei <i>22767 Hamburg</i> Palmaille 9	Tel.: 040/38905-198 Fax: 040/38905-261 E-Mail: ulrike.kammann@ifo.bfa-fisch.de
Köster, Philipp	Institut für Ostseeforschung Warnemünde <i>18119 Warnemünde</i> Seestr. 15	Tel.: 0381/1214620 Fax: E-Mail: philipp.koester@io-warnemuende.de
Latuhihin, Max	Rijksinstituut voor Kust en Zee <i>2518 Ax Den Haag</i> Kortenaerkade 1	Tel.: 03170/3114-529 Fax: 03170/3114-321 E-Mail: m.j.latuhihin@rikz.rws.minvenw.nl
Lepom, Peter	Umweltbundesamt <i>14193 Berlin</i> Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2689 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: peter.lepom@uba.de
Mollenhauer, Leni	LUNG Güstrow <i>18434 Stralsund</i> Badenstr. 18	Tel.: 03831/696-710 Fax: 03831/696-233 E-Mail: leni.mollenhauer@lung.mv-regierung.de

Name	Einrichtung/Anschrift	Tel./Fax/E-Mail
Müller, Josef	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie 57392 Schmalleberg Auf dem Aberg 1	Tel.: 02972/302-216 Fax: 02972/302-319 E-Mail: josef.mueller@ime.fraunhofer.de
Reincke, Torsten	MARILIM 24148 Kiel Wischofstr. 1-3, Geb. 11	Tel.: 0431/72070-83 Fax: 0431/72070-85 E-Mail: reincke@marilim.de
Riedel-Lorjé, Jeannette- Cornelie	Institut für Frischwasser- und Abwasserbiologie 22765 Hamburg Rainvilleterasse 9	Tel.: 040/396288 Fax: 040/3905466 E-Mail: riedel-lorje@t-online.de
Sabel, Martin	LUNG Güstrow 18434 Stralsund Badenstr. 18	Tel.: 03831/696-717 Fax: 03831/696-233 E-Mail: martin.sabel@lung.mv-regierung.de
Sagert, Sigrid	Universität Rostock 18051 Rostock Albert-Einstein-Str. 3	Tel.: 0381/498-6087 Fax: 0381/498-6072 E-Mail: sigrid.sagert@biologie.uni-rostock.de
Schilling, Petra	Umweltbundesamt 14193 Berlin Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2647 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: petra.schilling@uba.de
Schmidt, Eva	Umweltbundesamt 14193 Berlin Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2030 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: eva.schmidt@uba.de
Schmolke, Stefan	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie 20359 Hamburg Bernhard-Nocht-Str. 78	Tel.: 040/3190-3335 Fax: 040/3190-5033 E-Mail: stefan.schmolke@bsh.de

Name	Einrichtung/Anschrift	Tel./Fax/E-Mail
Schöppe, Christine	LUNG Güstrow <i>18434 Stralsund</i> Badenstr. 18	Tel.: 03831/696-710 Fax: 03831/696-233 E-Mail: christine.schoeppe@lung.mv-regierung.de
Schories, Dirk	Universität Rostock <i>18051 Rostock</i> Albert-Einstein-Str. 3	Tel.: 0381/498-6087 Fax: 0381/498-6072 E-Mail: dirk.schories@biologie.uni-rostock.de
Schubert, Birgit	Bundesanstalt für Gewässerkunde <i>56068 Koblenz</i> Am Mainzer Tor 1	Tel.: 0261/1306-5312 Fax: 0261/1306-5363 E-Mail: schubert@bafg.de
Schwarzbach, Wiebke	Umweltbundesamt <i>14193 Berlin</i> Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2809 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: wiebke.schwarzbach@uba.de
Selig, Uwe	Universität Rostock <i>18051 Rostock</i> Albert-Einstein-Str. 3	Tel.: 0381/498-6087 Fax: 0381/498-6072 E-Mail: uwe.selig@biologie.uni-rostock.de
Wasmund, Norbert	Institut für Ostseeforschung Warnemünde <i>18119 Warnemünde</i> Seestr. 15	Tel.: 0381/5197-212 Fax: 0381/5197-440 E-Mail: norbert.wasmund@io-warnemuende.de
Wellnitz, Jörg	Umweltbundesamt <i>14193 Berlin</i> Bismarckplatz 1	Tel.: 030/8903-2047 Fax: 030/8903-2965 E-Mail: joerg.wellnitz@uba.de

6 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ergebnisse des Ringversuchs zur Sedimentsiebung für die Fraktionen < 20 µm und < 63 µm	8
Tab. 2:	Untersuchte Organozinn-Kationen nach DIN 38407-F13 (rot) und verwendete interne Standards (blau)	24
Tab. 3:	Untersuchte Organozinn-Kationen (rot) und interne Standards (blau) nach modifizierter BSH-Methode	28
Tab. 4:	Kalkulation von Gesamtbiomassen mittels HELCOM-Daten und neu ermittelten Regressionen für Pseudocalanus spp.....	46
Tab. 5:	Kalkulation von Gesamtbiomassen mittels HELCOM-Daten und neu ermittelten Regressionen für Acartia bifilosa	47
Tab. 6:	Probenahmegebiete	69
Tab. 7:	Übersicht der existierenden Normverfahren zur Bestimmung von prioritären Stoffen nach WRRL in Wasser.....	77
Tab. 8:	Pestizidkonzentrationen in der Elbe (Stade, Mai 2003).....	81
Tab. 9:	Durchschnittskonzentrationen ausgewählter Pestizide in verschiedenen Regionen der Nordsee (2003).....	85
Tab. 10:	Überarbeitete Hintergrundkonzentrationen (BC) und alte, im QSR 2000 verwendete BRC. Zusätzlich sind zum Vergleich Erdkrustenwerte, Werte aus dem ICES Datenbestand und EACs angegeben (ICES/WGMS 2004).....	92
Tab. 11:	Vorgeschlagene Hintergrundkonzentrationen (Background Concentration BC) und Testkonzentrationen (Background Assessment Concentration BAC) sowie Variationskoeffizient (CV%) aus dem UK Monitoring Datensatz (ICES/WGMS 2004) Notes: 1)To use these BAC values, individual sediment results has to be normalised to 50 g/kg AL or 50 mg/kg Li content, using the OSPAR normalisation guideline 2) The BAC is NOT a background concentration and should only be used in connection with the statistical test devised by the ICES_WGSAEM.....	95
Tab. 12:	Vor- und Nachteile der jährlichen Beprobung entlang von Dauertransekten	98
Tab. 13:	Vor- und Nachteile der flächenmäßigen Erfassung aller Lebensräume eines Gebietes in 3 – 5jährigem Abstand.....	99
Tab. 14:	Vorschlag zur Typisierung der Küstengewässer an der deutschen Ostseeküste – Entwurf des LUNG MV und LANU SH.....	117
Tab. 15:	Historisches Unterwasserlicht im Großen Jasmunder Boddens.....	122
Tab. 16:	Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften im Referenzzustand (sehr guter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, Die historischen Unterwasserlichtbedingungen wurden nach „pristinen Lichtmodell“ berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.....	123
Tab. 17:	Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften –1 (guter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodelles“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.	124
Tab. 18:	Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften – 3 (unbefriedigender ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodell“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.....	125
Tab. 19:	Verbreitung der submersen Makrophytengemeinschaften in den Zustandseigenschaften –4 (schlechter ökologischer Zustand) des Großen Jasmunder Boddens, anhand des „pristinen Lichtmodell“ wurden die unteren Verbreitungsgrenzen berechnet. uMg – untere Makrophytengrenze.....	125

Tab. 20: Vorschlag zur kontinuierlichen Typisierung von Wasserkörpern der Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns und Anzahl der vorhandenen Datensätze innerhalb der einzelnen Typen.	129
Tab. 21: Eigenwerte und prozentualer Anteil der erfassten Variabilität für Faktoren der Hauptkomponentenanalyse auf Basis der Chlorophyll- und Sichttiefedaten sowie der Daten der partikulären Nährstoffe (F1-F4 Faktoren der PCA). Wasserkörper 5 - 10 PSU.	130
Tab. 22: Faktorenladungen der einzelnen Trophieparameter auf die vier Faktoren der Hauptkomponentenanalyse. Wasserkörper 5-10 PSU.....	131
Tab. 23: Korrelationskoeffizienten (R) der Spearman Rangkorrelationen zwischen einzelnen Phytoplanktonparametern und dem errechneten Degradationsfaktor während der Frühjahrsblüte im Wasserkörper 5 - 10 PSU. Alle Korrelationen sind signifikant bei (P < 0,005)	131
Tab. 24: Klassifizierungsschema für drei ökologische Zustände auf der Basis signifikant trophie-korrelierter Phytoplanktonparameter. Wasserkörper 5-10 PSU.	134
Tab. 25: Bewertungsschema für den Küstenwasserkörper 5-10 PSU entsprechend den Richtlinien der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie.....	135

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Massenbilanz für das Sediment C.....	9
Abb. 2:	Relative Standardabweichungen für die Metallbestimmung in den Sedimentfraktion < 20 µm und in einem zertifizierten Referenzmaterial (CRM).....	9
Abb. 3:	Ergänzung der Technischen Vertragsbedingungen 2002	11
Abb. 4:	Ablaufplan für den Abschluss von Rahmenverträgen.....	14
Abb. 5:	Inhalt der Fragebögen zur Auswahl der Interessenten für das Ausschreibungsverfahren.....	15
Abb. 6:	Hauptdefizite bei der AQS für organische Schadstoffe und Organozinnverbindungen.....	15
Abb. 7:	Gestaltung der Rahmenverträge mit einer Laufzeit von 3 Jahren	16
Abb. 8:	Heterogene Datenhaltung.....	18
Abb. 9:	Datenbank als Integrationsplattform.....	19
Abb. 10:	Datenbank als Integrationsplattform – Umsetzung	19
Abb. 11:	Möglichkeiten der zentralen Qualitätssicherung	20
Abb. 12:	Nachweisgrenzen im BLMP für Metalle im Sediment.....	21
Abb. 13:	Ethylierung eine trialkylierten Organozinn-Kations (TBT)	24
Abb. 14:	Fragmente des Tributylzinn mit typischen Isotopenverhältnissen bei der Messung mit GC/MS im EI-Modus	25
Abb. 15:	Tributylzinn (TBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002.....	28
Abb. 16:	Dibutylzinn (DBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002.....	29
Abb. 17:	Monobutylzinn (MBT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002	29
Abb. 18:	Triphenylzinn (TPhT) im Wasser der Deutschen Bucht 1999-2002	30
Abb. 19:	Tributylzinn (TBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002	30
Abb. 20:	Dibutylzinn (DBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002.....	31
Abb. 21:	Monobutylzinn (MBT) im Wasser der Ostsee 1999-2002.....	31
Abb. 22:	Triphenylzinn (TPhT) im Wasser der Ostsee 1999-2002.....	32
Abb. 23	Zusammengefasste Chlorophyll a-Daten aus natürlichen Proben und 3 Kulturalgen des Experiments vom Juli 1996, normiert auf den höchsten Wert als 100 %.....	35
Abb. 24:	Chlorophyll a-Konzentrationen (mit Standardabweichung) aus dem Experiment von März 2002 von 3 Stationen der südlichen Ostsee. Testung unterschiedlicher Filtrations-, Lagerungs- und Extraktionsbedingungen. Alle Filter homogenisiert.	35
Abb. 25:	Berechnete Kohlenstoffbiomasse pro Zellvolumen für eine kleine (<i>Skeletonema costatum</i>) und eine große Diatomeen Art (<i>Odontella sinensis</i>) nach den Angaben verschiedener Autoren.....	40
Abb. 26:	Gesamte Diatomeenbiomasse in einer Probe kalkuliert nach den Angaben unterschiedlicher Autoren.	41
Abb. 27:	Zusammenhang zwischen Chlorophyll und abgeschätzter Biomasse nach EPPLEY et al. (1979) für alle 24 Stationen.	41
Abb. 28:	Kohlenstoff zu Chlorophyll Verhältnis für alle Proben. Die Biomasse wurde für alle taxonomischen Gruppen nach EPPLEY et al. (1979) abgeschätzt.....	42
Abb. 29:	Entwicklungsstadien (Nauplius bis Adultus) von <i>Pseudocalanus</i> spp. und <i>Acartia bifilosa</i> . Individuen nach Prosomenlänge sowie -breite vermessen.....	45
Abb. 30:	Länge-Biomasse-Regression für <i>Acartia</i> spp.....	46
Abb. 31:	Korrelation von Phosphat und Salzgehalt, Mittelwert und 95%-Wert bei S = 30	49

Abb. 32: Räumliche und zeitliche Verteilung von HCH. Der Verlauf der 2 ng/l-Isoplethen zeigt an, wie γ -HCH langsam aus der Ostsee ausgeschwemmt wird.	51
Abb. 33: Stationsnetz der Deutschen Bucht.....	52
Abb. 34: Mittlerer Phosphatjahresgang mit Standard Abweichung vor Warnemünde/Heiligendamm von 1988 - 2004. Wöchentliche Messungen.....	53
Abb. 35: Mittlerer Nitratjahresgang mit Standard Abweichung vor Warnemünde/Heiligendamm von 1988 - 2004. Wöchentliche Messungen.	54
Abb. 36: Tiefenprofil im östlichen Gotland Becken (2nd Grid, 7. – 8. August 1997, G. Nausch IOW).....	55
Abb. 37: Vergleich Sonde-Labor: Leitfähigkeit (Fehlerbalken 2 %)	57
Abb. 38: Vergleich Sonde-Labor: pH-Wert (Fehlerbalken 2 %).....	57
Abb. 39: Vergleich Sonde-Labor: Sauerstoff (Fehlerbalken 5 %).....	58
Abb. 40: Vergleich Sonde-Labor: Chlorophyll.....	58
Abb. 41: Standorte des Binnen- und Küstenbereiches in M-V für das Monitoring zur Rückstandsanalyse von Fischen	60
Abb. 42: Hg-Gehalte in den Fischarten Blei, Plötze, Barsch in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Vergleich der Untersuchungen 1985 bis 1989 mit den Ergebnissen 1995 bis 2003 (mg Hg/ kg Frischsubstanz)	61
Abb. 43: DDT-Gehalte in Aalen aus ausgewählten Seen und Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns, Ergebnisse 1995 bis 2003 (mg DDT/kg Fettanteil).....	62
Abb. 44: Probenahmestationen im August/September 2003	65
Abb. 45: Gehalte an 1-Hydroxypyren [ng/ml], in Kliesen-Galle, Mediane und Quartile.	66
Abb. 46: MDS-ordination of phytoplankton presence/absence data with three levels of aggregation (Note that year 2001 is not incorporated in the third analysis).....	73
Abb. 47: Hierarchical clustering of 8 data matrices, reflecting the relation between all phytoplankton species abundance values, a subset of species values (Selection) and information about Abiotic parameters, Chlorophyll-a and Analysts.	74
Abb. 48: MDS-ordination of the presence/absence of macrozoobenthos genera.	75
Abb. 49: HPLC-MS-MS-Chromatogramm (MRM Spuren) polyfluorierter organischer Verbindungen in einer Wasserprobe aus der Deutschen Bucht.....	81
Abb. 50: Verteilung von Triazinen (ng/l) im Oberflächenwasser der Nordsee (5 m), August 2003.....	83
Abb. 51: Verteilung von Phenylharnstoff-Herbiziden (ng/l) im Oberflächenwasser der Nordsee (5 m), August 2003	84
Abb. 52: Verteilung von Diuron (ng/l) im Oberflächenwasser der westlichen Ostsee (5 m)	86
Abb. 53: Verteilung von Isoproturon (ng/l) im Oberflächenwasser der westlichen Ostsee (5 m)	86
Abb. 54: Konzentrationen (ng/l) verschiedener Pestizide im Jahresverlauf in der Elbe (2003).....	87
Abb. 55: Verteilung ausgewählter Pestizide im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2003 (ng/l)	88
Abb. 56: Verteilung von TBT im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht in ng/l.....	88
Abb. 57: Verteilung polyfluorierter organischer Verbindungen im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2003 (ng/l).....	89
Abb. 58: OSPAR Konventionsgebiet, und OSPAR Regionen	91
Abb. 59: Darstellung des Brown- (links) und des Green-Test (rechts). Die Punkte in der Mitte der Balken zeigen die mittlere Konzentration und die Balken den Vertrauensbereich des Mittelwertes (Fryer 2004).....	94
Abb. 60: Modifizierter Green-Test. (BC) Background Concentration, (BAC) Background Assessment Concentration (Fryer 2004).	94

Abb. 61: links: Mittlere Quecksilbergehalte in der Feinkornfraktion (< 20 µm) des Oberflächensediments mit 95 %-Vertrauensbereich des Mittelwertes, gruppiert nach Stationen. Zusätzlich ist der BAC-Wert als rote Linie angegeben. rechts: Räumliche Zuordnung der Stationsbezeichnungen.....	96
Abb. 62: Salzgehaltsschwankungen an ausgewählten Stationen; zusammengestellt aus Daten der Cruise-Reports des Institutes für Ostseeforschung, Warnemünde; http://www.io-warnemuende.de/projects/monitoring/	102
Abb. 63: Die Grünalge <i>Monostroma grevillei</i> , die Rotalge <i>Ceramium virgatum</i> sowie die Miesmuschel <i>Mytilus edulis</i> auf Steinen im Flachwasser. Standort: Boltenhagen, 1 – 2 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories).....	105
Abb. 64: Die Rotalge <i>Dumontia contorta</i> überwächst vollständig Steingerölle, die ebenfalls auf dem Stein siedelnden Miesmuscheln bleiben unsichtbar. Standort: Boltenhage, 2 – 4 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories).....	106
Abb. 65: Das Seegras <i>Zostera marina</i> zusammen mit Miesmuscheln und der Braunalge <i>Halosiphon tomentosus</i> nahe der Uferlinie. Standort: Lippe, 15.04.2004 (Foto: D. Schories).....	106
Abb. 66: Größere Steine werden in einer Tiefe von 2 – 4 m vollständig von Miesmuscheln bedeckt. Unter den Makroalgen dominiert die Grünalge <i>Monostroma grevillei</i> , vereinzelt dazwischen stehend ist die Rotalge <i>Dumontia contorta</i> zu finden. Standort: Grömitz, 2 – 4 m, 26.04.2004 (Foto: D. Schories)	107
Abb. 67: Die Rotalge <i>Dumontia contorta</i> auf Miesmuscheln siedelnd. Standort: Fehmarn, Staberhok, 2 – 4 m, 20.04.2004 (Foto: D. Schories).....	107
Abb. 68: Bereits im April wird der Blasentang <i>Fucus vesiculosus</i> von der fädigen Braunalge <i>Pilayella littoralis</i> überwuchert. Links im Bild ist die Braunalge <i>Halosiphon tomentosus</i> zu sehen. Standort: Lippe, 3 m, 15.04.2004 (Foto: D. Schories).....	108
Abb. 69: <i>Halosiphon tomentosus</i> ist im Gewässertyp III ebenso wie <i>Pilayella littoralis</i> im gesamten Flachwasserbereich von 0 – 10 m anzutreffen. Standort: Schleimünde, 07.04.2004 (Foto: D. Schories).....	108
Abb. 70: <i>Delesseria sanguinea</i> ist die dominierende Alge unterhalb von 10 m im Gewässertyp IIIb. Östlich der Darßer Schwelle ist sie bei der Insel Rügen nur noch vereinzelt anzutreffen. Standort: Schleimünde, 07.04.2004 (Foto: D. Schories).....	109
Abb. 71: Dichte Rotalgen-Gesellschaft in 8 m Wassertiefe mit <i>Delesseria sanguinea</i> , <i>Membranoptera alata</i> , <i>Phycodrys sinuosa</i> und <i>Polyides rotundus</i> als mögliches Anzeichen für gute Wasserqualität bei der Ortschaft Lippe, 15.04.2004 (Foto: D. Schories).....	109
Abb. 72: Monitoring-Schema und mögliche Messgrößen zur Evaluierung langfristiger Veränderungen von Gebieten gemäß den Vorgaben der WRRL	112
Abb. 73: Schematische Darstellung des Klassifizierungsansatzes für Makrophyten nach den zwei Prämissen Verschiebung der unteren Verbreitungsgrenze sowie Ausfall von Pflanzengemeinschaften (PG - Pflanzengemeinschaft).....	118
Abb. 74: Klassifizierungsansätze für die Boddengewässer Mecklenburg-Vorpommerns und ihre Anwendungsgebiete.....	120
Abb. 75: Monitoringstationen des LUNG (Mecklenburg-Vorpommern). Rot: Phytoplankton-Stationen, Grün: Stationen des physikalisch-chemischen Monitorings	127
Abb. 76: Typisierungsentwurf der Küstengewässer der Deutschen Ostsee (Quelle: LUNG Mecklenburg-Vorpommern). Gekürzt; ohne mixohalinen Typ.....	128
Abb. 77: Salinitätsvariabilität am Beispiel des Datensatzes "Zingster Strom" (tägliche Messungen der Biologischen Station – Universität Rostock).....	129
Abb. 78: Ergebnis der kanonischen Korrespondenzanalyse zwischen potentiellen Trophieindikatoren und abiotischen Parametern (Salinität, Temperatur; Degradationsfaktor); S = Anzahl der entsprechenden Taxa; % = Prozentualer Anteil an der Gesamtbiomasse. Wasserkörper 5 - 10 PSU.....	132
Abb. 79: Ergebnis der Clusteranalyse (Root transformation, Bray Curtis, Complete Linkage) der Frühjahrbeobachtungen im Wasserkörper 5-10 PSU auf der Basis der extrahierten und getesteten	

Trophieindikatoren. Die verschiedenen Cluster sind farblich codiert und charakterisieren unterschiedliche Degradationszustände eines Gewässertyps.....133