## Positionspapier zum stoffbezogenen Umweltmonitoring (Teil 2 von 2)

Arbeitskreis Umweltmonitoring in der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie H. Rüdel, K. Bester, A. Eisenträger, J. Franzaring, M. Haarich, J. Köhler, W. Körner, J. Oehlmann, A. Paschke, M. Ricking, W. Schröder, Ch. Schröter-Kermani, T. Schulze, J. Schwarzbauer, N. Theobald, Th. von der Trenck, G. Wagner, G. A. Wiesmüller

#### Zusammenfassung

Dieses Positionspapier wurde Arbeitskreis vom Umweltmonitoring der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie erarbeitet. In Teil 1 werden wichtige Begriffe definiert und gesetzliche Rahmenbedingungen sowie wissenschaftliche Grundlagen beschrieben, die für die Durchführung eines Umweltmonitorings relevant sind (Mitt. Umweltchem. Ökotox. 13(2), 2007, 34). In Teil 2 werden Hinweise zur konkreten Umsetzung von Monitoringprogrammen gegeben. Das gesamte Dokument mit zusätzlichen Beispielen ist auf den Internetseiten des AK Umweltmonitoring verfügbar.

## Vorbereitung und Durchführung eines Monitoringprogramms

In den folgenden Abschnitten werden wichtige Aspekte diskutiert, die bei der Vorbereitung und Durchführung von Monitoringprogrammen zu beachten sind. Abbildung 1 zeigt die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aspekten.

#### Zielsetzung

Ziel jeden Monitorings ist die Bereitstellung von Messergebnissen aussagekräftiger Parameter für eine Bewertung als Grundlage für ein (weiteres) Handeln. Dies kann beispielsweise die Reduktion einer Belastung durch regulative Maßnahmen sein wie z.B. Emissionsminderungsmaßnahmen oder die Nutzungsbeschränkung eines Stoffes. Als Bewertungskriterien dienen je nach Zweck verschiedene Normen: Grenzwerte, Richtwerte, Zielwerte, Qualitätsziele, Umweltqualitätsnormen oder andere Vergleichswerte. In der Wasserrahmenrichtlinie sind beispielsweise Umweltqualitätsziele für eine Reihe von prioritären Stoffen enthalten, für die eine Überwachung durch die EU-Mitgliedsstaaten erforderlich ist. Die anzuwendenden Bewertungskriterien haben entscheidenden Einfluss auf die Durchführung des Monitorings, von der Entwicklung der Strategie bis hin zu einem bestimmten Vorgehen bei der Datenauswertung. In bestimmten Fällen ist eine Aussage, dass ein Messwert unter einem Grenzwert liegt, ausreichend für eine Bewertung. In anderen Fällen kann es erforderlich sein, auch Hintergrundwerte von Stoffen quantitativ zu bestimmen, um z.B. einen guten chemischen oder ökologischen Zustand zu belegen.

## Konzeptentwicklung

Am Anfang jeden Monitorings steht die Konzeptentwicklung. Fragestellung und Ziele eines konkreten Monitoring-programms sind vor Beginn der Untersuchungen klar zu definieren, da diese entscheidend beeinflussen, welche chemischen und/oder biologischen Parameter wo, wie häufig, und mit welcher Empfindlichkeit zu erfassen sind. So sind

beispielsweise in marinen Ökosystemen - mit Ausnahme von Flussmündungen und belasteten Küstenabschnitten - die Konzentrationen von Stoffen (Nähr- und Schadstoffe) sehr niedrig, während in Binnengewässern teils sehr hohe Belastungen durch anthropogene Quellen vorliegen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, ob das Monitoring Aussagen auf lokaler, regionaler oder globaler Ebene liefern soll. Während beim Monitoring von Umweltmedien insbesondere Probenahmeorte und -zeitpunkte festzulegen sind, sind beim Biomonitoring zudem entsprechend der zu untersuchenden Parameter geeignete Spezies auszuwählen. Idealerweise wird ein Monitoring integrativ angelegt (siehe Teil 1, Abschnitt "Integriertes Monitoring"). Auf diese Weise können Stoffflüsse durch Ökosysteme oder Ökosystemausschnitte abgeschätzt und im Idealfall auch Massenbilanzen aufgestellt werden.

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

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

Listen (Infos im Internet)	Beispiele aus den Listen	Internetadresse der Liste (link)
Wasserrah-	Methylquecksilber,	EU-Server
menrichtlinie	Hexachlorbenzol	
(WRRL)		
HELCOM	Diethylhexyl-	HELCOM-
(www.helcom.fi)	phthalat,	<u>Server</u>
	Hexabrombiphenyl	
OSPAR	Organozinnverbin-	OSPAR-Server
(www.ospar.org)	dungen, bromierte	
	Flammschutzmittel	

#### **Datenlage und Vorexperimente**

Auf Basis der Stoffeigenschaften sowie der verfügbaren Informationen zur Analytik und zu Effekten sind gegebenenfalls Voruntersuchungen durchzuführen, um die Nachweisbarkeit und Quantifizierbarkeit der zu analysierenden Stoffe oder Effekte in den ausgewählten Spezies oder dem zu untersuchenden Umweltmedium sicherzustellen. Außerdem kann es erforderlich sein, Voruntersuchungen zur zeitlichen und räumlichen Variabilität durchzuführen, um die Probenahmestrategie festzulegen.

Die Persistenz eines Stoffs ist für die Monitoringkonzeption bedeutsam. So ist ein Biomonitoring besonders

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

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

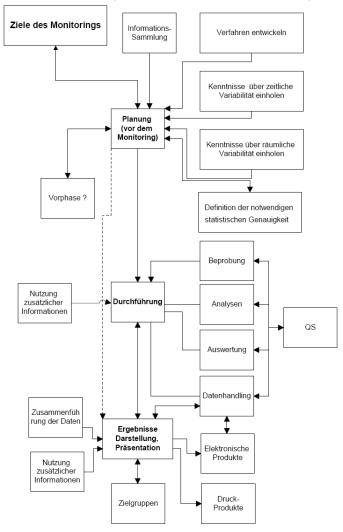


Abb.1 Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aspekten

### Pfadbetrachtungen

Wichtige Planungsgrundlagen für ein stoffbezogenes Monitoring sind Pfadbetrachtungen. Hierzu ist im Anhang ein Beispiel für eine Stoffklasse dargestellt. Bei der Pfadbetrachtung sind Informationen zu Quellen, Produktionsmengen, Anwendungsmustern, Abfallpfaden, Transformation und Metabolisierung und zum Umweltverhalten der Zielsubstanz(en) zu recherchieren. Hieraus lassen sich dann Schlüsse ziehen, welches die für ein Monitoring relevantesten

Matrices sind, wie empfindlich die einzusetzenden Methoden sein müssen und welche Transformations- oder Metabolisierungsprodukte in das Monitoring einzubeziehen sind. Insbesondere bei Stoffen, die neu in die Diskussion geraten, ist als erster Schritt eine Betrachtung der Produktionsmengen und Anwendungsmuster sinnvoll.

#### **Durchführung - Grundlegende Aspekte**

#### Probenahmeplanung

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

Für terrestrische Ökosysteme muss beispielsweise die Auswahl der Stichprobe

- nachvollziehbar und statistisch fundiert sein;
- vorhandene Flächendaten zur Landschaftsökologie (u. a. Klima, Bodenarten, aktuelle und potenzielle Vegetation, Orografie) einschließen;
- · statistisch repräsentativ sein für
  - die landschaftsökologische Struktur,
  - das Spektrum der räumlichen Dichte der Stoffexposition,
  - die Nutzungsstruktur und Anbaupraktiken,
  - die räumliche Differenzierung der z.B. gemäß Risikoanalyse für die Stoffverteilung bedeutsamen Faktoren;
- örtliche naturschutzfachliche Aspekte berücksichtigen;
- unter optimaler Anbindung an relevante Umweltbeobachtungsnetze und Naturschutzprogramme erfolgen.

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

Weitere Empfehlungen zur Erstellung von Probenahmeplänen finden sich in:

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

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

#### Probenahme

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

Die Definition der statistischen Genauigkeit hängt stark vom Monitoringziel ab, also von der Frage, in welchem Zeitraum oder mit welcher räumlichen Auflösung welche Veränderungen mit welcher statistischen Sicherheit festgestellt werden sollen. Hierbei müssen Kenntnisse über die räumliche und zeitliche Variabilität in die Abschätzung mit eingehen. Die saisonale Variabilität ist beim räumlichen Monitoring zur Bestimmung des Beprobungszeitraums wichtig. Auch beim Trendmonitoring (siehe Teil 1) ist die phänologische Entwicklung innerhalb des Probenahmezeitraums jeweils zu beachten. Gegebenenfalls sind auch verschiedene Zeitskalen bei unterschiedlichen Matrizes zu beachten (z.B. Wasser: schnelle Änderungen, akute Wirkung; Biota, Sediment: langsame Anpassungen, integrierende Effekte).

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

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

 Überwachungszweck: z.B. Räumliches Monitoring oder Trendmonitoring. Informationen über die Variabilität der Einzelproben sind erforderlich, z.B. für die statistische Auswertung zur Erstellung einer Trendkurve einschließlich der Vertrauensbereiche, Bestimmung der statistischen Aussagekraft ("Power") und Feststellung signifikanter Unterschiede zwischen verschiedenen Gebieten. Hierbei geht die Anzahl der untersuchten Proben mit ein und bestimmt die Genauigkeit der Aussage mit.

- Repräsentativität der Probe, abhängig von der Variabilität innerhalb eines Gebietes (Sediment: in der Fläche, der Schicht, im Sedimenttyp; Schwebstoffe: Jahreszeit, organischer Kohlenstoffgehalt, Korngrößenverteilung), einer Art (Biota) oder eines Wasserkörpers (Wasser: zeitlich, in Fläche und Wassertiefe, ggf. Schichtung, Salzgehalt, Temperatur).
- Integrationsgrad der Einzeluntersuchung in ein Programm, individuelle Abhängigkeiten verschiedener Parameter: Beim integrierten Monitoring kann es notwendig sein, verschiedene Untersuchungen jeweils an Individualproben durchzuführen (z.B. Erfassung von Schadstoffgehalten und enzymatische oder toxikologische Tests).
- Gewünschte/notwendige Zusatzinformationen für die Interpretation, Bewertung, Weiterentwicklung des Programms; beispielsweise die getrennte Analytik von Schwermetallen in der filtrierten Wasserprobe und im Rückstand in Abhängigkeit von der Schwebstoffcharakteristik.
- Benötigte Probenmenge für die Analytik: Abhängig von den Konzentrationen und der Nachweisstärke der zur Verfügung stehenden Methoden. Bei geringen individuellen Probenmengen kann es notwendig sein, Misch-/Poolproben zu verwenden und die damit verbundenen Informationsverluste in Kauf zu nehmen, soweit sie nicht zu einem Verfehlen des Zwecks der Untersuchung führen.
- Alterung von Proben: Proben können aufgrund längerer Probenahmezeiten (Tage bis mehrere Wochen/Monate) altern. Dies ist durch geeignete Maßnahmen (z.B. Kühlung oder Konservierung) zu vermeiden. Ist dieses nicht möglich (z.B. Alterung von Schwebstoffen bei Verwendung passiver Sammler) muss dieses bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden.

**Beispiel:** Probenahme von Dreikantmuscheln für die Umweltprobenbank (Anhang 1)

### <u>Passivsammler</u>

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

Die passive Substanzaufnahme in eine Sammelphase (z.B. ein organisches Lösungsmittel oder ein Polymermaterial) ergibt sich aufgrund eines bestehenden Gradienten des chemischen Potentials zwischen dieser Phase und dem Umweltmedium. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stofftransports ist, abhängig vom Sammlerdesign, entweder die molekulare Diffusion durch Kapillaren (Poren) oder die Permeation durch eine Membran. Die im Sammler akkumulierte Stoffmengen hängen von deren Konzentrationen

im beprobten Umweltmedium und von der Expositionszeit des Sammlers ab. Daneben beeinflussen Umgebungstemperatur und Strömungsverhältnisse die Anreicherung im Sammler. Der Einsatz von Passivsammlern wird zumeist auf ihre lineare Aufnahmephase begrenzt, um eine zeitgemittelte Umweltkonzentrationen (typischerweise über einige Tage bis Wochen) zu erhalten. Für eine Reihe von Sammlertypen stehen aus Laborkalibrierungen bereits Aufnahmeraten für ein breites Spektrum prioritärer Schadstoffe in Luft und Wasser zur Verfügung. Indem man die Sammelphase vor dem Einsatz mit <sup>2</sup>H- oder <sup>13</sup>C-markierte Referenzsubstanzen dotiert und anschließend deren Eliminierung über den Expositionszeitraum des Sammlers verfolgt, ist man in der Lage Aufnahmeraten aus Laborversuchen an die konkreten Feldbedingungen anzupassen bzw. eine in-situ Kalibrierung vorzunehmen. Zu Theorie und Praxis des Passivsammler-Einsatzes im Umweltmonitoring gibt neben einer wachsenden Zahl von Originalarbeiten bereits ein Reihe aktueller Reviews. Der weltweit erste diesbezügliche Sammelband erscheint demnächst (Greenwood et al. 2007).

**Beispiel:** Einsatz von Passivsammmlern zum zeitintegrierten Gewässermonitoring (Anhang 2)

#### Lagerung und Transport von Proben

Die Lagerung und der Transport der Proben vom Probenahmeort ins Labor muss so durchgeführt werden, dass die Probe in Hinblick auf die Untersuchungsziele unverändert erhalten bleibt. Es gibt keine einheitliche Methode zur Konservierung bzw. Lagerung von Proben. Diese sind von den Zielen des Monitorings und den gewählten Analysenmethoden abhängig. So sind z.B. tiefgefrorene Proben nicht oder nur bedingt für Biotests oder bodenphysikalische Untersuchungen (Veränderung des Gefüges) geeignet. Zugegebene Konservierungsmittel oder Stoffe, die aus den Lagergefäßen stammen (z.B. Weichmacher aus Polyethylenbeuteln), können nachfolgende Analysen stören oder verhindern. Besonders bei nicht gefrorenen Proben ist darauf zu achten, ob die Proben sich durch Transport und Lagerung entmischen.

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

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

#### Untersuchungsverfahren

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

#### Screening-Untersuchungen

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

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

Weitere Anwendungen des "non target"-Screenings sind das Aufspüren von zeitlichen Konzentrationszunahmen für bislang nicht beachtete Stoffe beim Vergleich "alter" versus "neuer" Proben oder die Untersuchung räumlich stark differierender Stoffkonzentrationen im Vergleich "belasteter" zu "unbelasteten" Proben. Wenn Stoffe beim "non target"-Screening identifiziert werden, zu denen bislang keine Informationen zu möglichen Wirkungen auf Organismen vorliegen ("emerging pollutants"), sind zur weiteren Bewertung der Ergebnisse gegebenenfalls solche Daten mit quantitativen Struktur-Aktivitätsuntersuchungen (QSAR) abzuschätzen oder entsprechende Untersuchungen zu initiieren. "Non-target"- Screening hat den Vorteil, dass eine umfassende Beschreibung der Schadstoffbelastung erfolgen kann, jedoch den Nachteil des großen Aufwands und der hohen Kosten. Daher ist eine besonders sorgfältige Wahl der Probenahmeorte, -zeitpunkte und Probenarten erforderlich.

### Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung beginnt bei der Zielformulierung und setzt sich über die Auswahl der Untersuchungsflächen, die

Probenahme und Probenbehandlung, die Messgrößen- und Methodenwahl, die Probenahme, Datenerhebung und -dokumentation bis zur Berichterstattung fort.

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

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

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

#### Datenaggregation und statistische Auswertung

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

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

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

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

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

- bestehende und geplante Beobachtungsmessnetze und Fachinformationssysteme von EU, Bund und Ländern,
- behördeninterne Fachinformationssysteme,

• Standortregister bei der zuständigen Bundesbehörde. Der Informationsfluss zwischen bestehenden stoffrelevanten

Datensammlungen und Informationssystemen sowie den einbezogenen Institutionen und Behörden sollte gewährleistet werden.

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

#### <u>Berichterstellung</u>

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

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

#### Literatur zu Teil 2

Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W. (2006): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Springer, Berlin.

Elmasri, R.; Navathe, S. B. (2003): Fundamentals of database Systems. 4th ed. Addison-Wesley, Massachusetts.

Greenwood, R.; Mills, G. A.; Vrana, B. (Hrsg.) (2007): Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring. Vol. 48 of Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Niederlande.

Klein, R.; Paulus, M. (Hrsg.)(1995): Umweltproben für die Schadstoffanalytik im Biomonitoring. G. Fischer Verlag Jena 1995.

Petkovi, D. (2003): SQL objektorientiert. Addison-Wesley, München.

Quevauviller, P. (Hrsg.)(1995): Quality Assurance in Environmental Monitoring - From Sampling to Laboratory. VCH-Publishers, Weinheim.

Wagner, G. (1995): Basic approaches and methods for quality assurance and quality control on sample collection and storage of environmental specimens. Sci. Total Environ. 176, 63-71.

#### Korrespondenzadresse

Dr. Heinz Rüdel

Leiter des Arbeitskreises Umweltmonitoring c/o Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg Tel. 02972 302 301 E-mail heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de

#### Anhang 1:

### Probenahme von Dreikantmuscheln für die Umweltprobenbank

Gerhard Wagner, Martina Bartel, Roland Klein, Mechthild Neitzke, Kathrin Nentwich, Martin Paulus, Markus Quack (Universität Trier, Institut für Biogeographie;

E-Mail: <a href="mailto:wagnerg@uni-trier.de">wagnerg@uni-trier.de</a>)

#### Hintergrund

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

#### Ziel

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

Folgende Gründe sprechen für ihre Eignung als Bioindikator:

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

#### Methoden

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

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

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

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

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

Die Probenahme für die UPB erfolgt jährlich. Da die Laichzeit durch starke physiologische Dynamik und Schwankungen der Biomasse geprägt ist, ist sie für eine reproduzierbare Probenahme nicht geeignet. Die Laichzeit der Dreikantmuscheln dauert je nach Gewässer und klimatischen Bedingungen etwa von Mai bis Ende August. Die Probenahme wird daher von Mitte September bis Ende November durchgeführt.

#### **Ergebnisse**

Die laufenden Ergebnisse der Umweltprobenbank können im Internet unter <u>www.umweltprobenbank.de</u> recherchiert und als Referenzwerte zur Bewertung der Ergebnisse räumlich und zeitlich begrenzter Untersuchungen verwendet werden.

#### Schlussfolgerungen

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

#### Literatur

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

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

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

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

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

#### Anhang 2:

Einsatz von Passivsammlern (SPMDs) zum zeitintegrierten Gewässermonitoring

A. Paschke (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ; e-mail: <a href="mailto:albrecht.paschke@ufz.de">albrecht.paschke@ufz.de</a>)

#### Hintergrund

Lipid-gefüllte Polyethylen-Membranschläuche, sog. SPMDs (Abkürzung für **S**emi**P**ermeable **M**embrane **D**evice**s**) wurden im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes als Instrument zur zeitintegrierten Erfassung der gelösten (und damit bioverfügbaren) Anteile an hydrophoben organischen Stoffen genutzt (Paschke et al. 2004).

#### **Material und Methoden**

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

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

## Ergebnisse und Diskussion

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

Standorte (einschl. SPI) nur in sehr geringen Mengen gefunden.

Tabelle A1 zeigt die mittlere Wasserkonzentration in Spittelwasser und Elbe für ausgewählte organische Schadstoffe im August 2003 an den verschiedenen Untersuchungspunkten. Die Berechnung aus den in den SPMDs akkumulierten Substanzmengen erfolgte unter Benutzung von Aufnahmeraten aus der Literatur (Huckins et al. 2000), die, wie von Vrana und Schüürmann (2002) beschrieben, mit Hilfe der zusätzlich ermittelten PRC-Abreicherung während der SPMD-Exposition an die aktuellen Feldbedingungen adjustiert wurden.

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

#### Literatur

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

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

Vrana, B.; Paschke, A.; Popp, P.; Schüürmann, G. (2001a): Use of semipermeable membrane devices (SPMDs): Determination of bioavailable, organic, waterborne contaminants in the industrial region of Bitterfeld, Saxony-Anhalt, Germany. Environ. Sci. Pollut. Res., 8, 27-34.

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

Vrana, B.; Schüürmann, G. (2002): Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics. Environ. Sci. Technol. 36, 290-296

Tabelle A1: Mittlere Wasserkonzentration in Spittelwasser und Elbe für ausgewählte organische Schadstoffe im August 2003 an den verschiedenen Standorten (berechnet aus den in SPMDs akkumulierten Substanzmengen).

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