

## Positionspapier zum stoffbezogenen Umweltmonitoring (Teil 1 von 2)

Arbeitskreis Umweltmonitoring in der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

H. Rüdél, 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 vom Arbeitskreis 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. 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.

### Hintergrund

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

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

Unter stoffbezogenem Monitoring wird hier die Untersuchung der direkten Einwirkung von Stoffen auf Ökosysteme verstanden. Nicht betrachtet werden indirekte Wirkungen von Stoffen, wie z.B. die ökologischen Folgen von Klimaveränderungen. In diesem Positionspapier werden vor allem die grundlegenden Prinzipien des Monitorings dargestellt. Die tatsächliche Umsetzung hat dann angepasst an die jeweilige Fragestellung zu erfolgen, da es beispielsweise spezifische Unterschiede zwischen Untersuchungen in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen gibt. Im Vordergrund stehen hier

somit Rahmenbedingungen, die generell zu beachten sind. Das stoffbezogene Monitoring ist integrativ auszurichten, d.h. dass Stoffgemische medienübergreifend auf den trophischen Stufen des Ökosystems untersucht werden.

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

### Ziele

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

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

Solche Ansätze dienen vor allem der Steigerung von Effizienz und Qualität des Umweltmonitorings. Entsprechend ist auch eine gleichzeitige Nutzung von Probenmaterial für verschiedene Monitoringprogramme zu prüfen. Ein Beispiel hierfür ist, dass bei Lebensmitteluntersuchungen zusätzlich auch umweltrelevante Stoffgehalte erfasst oder diese Proben zusätzlich als (Bio)Indikatoren des Zustandes der entsprechenden Biozönosen genutzt werden. In Getreideproben für die Lebensmittelüberwachung können z.B. neben den zu

überwachenden Stoffen weitere Parameter erfasst werden, die für ein Umweltmonitoring interessant sind. Weiterhin können so in Speisefischen neben Schadstoffgehalten unter anderem auch Wirkungen endokriner Stoffe untersucht werden.

## Begriffsbestimmungen

### Monitoring

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

Die zahlenmäßige (quantitative) Erfassung realer Sachverhalte ermöglicht es:

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

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

In der Umwelt- und Arbeitsmedizin versteht man unter *Biomonitoring* die Erfassung von Schadstoffen an den Aufenthaltsorten des Menschen (äußere Exposition; Umweltmonitoring) und in seinem Körper (innere Exposition; Belastungsmonitoring) sowie die Erfassung von deren Wirkungen im Körper (Effektmonitoring). Das Belastungs- und Effektmonitoring wird unter *Human-Biomonitoring*

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

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

Eine vollständige Übersicht über die in Deutschland, Europa oder weltweit existierenden Umweltbeobachtungsprogramme gibt es nicht. Ansätze zu Systematisierungen liefern Ferretti (1997, 2001) sowie die WHO (Zimmermann et al. 2000). Diese können prinzipiell zusammen mit Geoinformationssystemen (GIS) genutzt werden, um über Metadaten und ökologische Raumgliederungen Messdaten zu erschließen und eine Verknüpfung mit Daten des Human-Biomonitorings zu ermöglichen (Schröder 2003, Schröder et al. 2003). Dies sollte auf der Grundlage einer theoretisch wie praktisch begründbaren Systematik erfolgen. Für das naturwissenschaftliche Umweltmonitoring gibt es ein solches System (Ferretti 2001, Schröder et al. 2003). Es ist differenziert in eine auf wenige Standorte konzentrierte grundlagenorientierte Ökosystemforschung, eine an vielen Standorten mit geringerem Messumfang betriebene regionalisierende Umweltbeobachtung sowie ein retrospektives Monitoring in Form von Umweltprobenbanken. In der Umweltprobenbank des Bundes ist die Vernetzung von naturwissenschaftlichem Umweltmonitoring und medizinischem Human-Biomonitoring bereits institutionalisiert. Weitere aktuelle Anlässe zur Vernetzung sind das Monitoring von Umweltwirkungen gentechnisch veränderter Organismen (GVO) sowie die Beobachtung der mit steigenden

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

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

Lufttemperaturen ggf. verstärkten Ausbreitung human- und tiermedizinisch relevanter Vektoren.

## *Expositionsmonitoring*

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

## *Wirkungsmonitoring (Effektmonitoring)*

Das Wirkungsmonitoring ist der Nachweis von Wirkungen bzw. Effekten durch Schadstoffe in Umweltprouben auf biologische Systeme im Gelände oder Labor. Bei Anwendung von Toxizitätstests im Monitoring werden in Abhängigkeit von der Probenaufbereitung und der Wahl des Testsystems die bioverfügbaren Schadstoffanteile durch ihre Wirkung(en) auf die Testorganismen erfasst. Hier werden beispielsweise Bodenproben direkt in Tests mit Pflanzen oder Bodenorganismen wie Regenwürmern eingesetzt, oder es werden wässrige Extrakte in aquatischen Testsystemen getestet. Die dabei erhaltenen Daten sind bezogen auf den jeweiligen Expositionspfad zu betrachten.

In Kombination mit dem chemisch-analytischen Monitoring wird beim Wirkungsmonitoring auch eine Identifizierung der die Toxizität bewirkenden Schadstoffe angestrebt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Kombinationswirkungen auftreten können und dass in einer Umweltproube nicht alle Schadstoffe bioverfügbar sein müssen.

Richtlinien zum Wirkungsmonitoring vor Ort wurden beispielsweise von VDI-Arbeitsgruppen entwickelt (VDI-Richtlinien der Serie 3957 zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen).

Beispiel: Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altlaststandorten (Anhang 1)

## *Integriertes Monitoring*

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

## *Medienübergreifendes Monitoring*

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

## *Monitoring gemäß Wasserrahmenrichtlinie*

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

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

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

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

## **Räumliche und zeitliche Aspekte des Monitorings**

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

### *Monitoring einer räumlichen Verteilung*

Für bestimmte Fragestellungen wie beispielsweise die Identifizierung der Herkunft oder Quellen von Kontaminanten oder die Untersuchung der Verteilung und des Verbleibs von Schadstoffen ist es sinnvoll, ein Monitoring nur zeitlich begrenzt, aber in verschiedenen Regionen durchzuführen (z.B. belastete im Vergleich zu unbelasteten Gebieten). Es ist bei der Planung und Interpretation zu beachten, dass bei dieser Art der Untersuchung saisonale Einflüsse eine Rolle spielen können. Wie beim Trendmonitoring (Abschnitt 0) ist es auch für einen räumlichen Vergleich wichtig, dass - soweit verfügbar - standardisierte Verfahren eingesetzt und Methoden im Laufe der Untersuchungen konstant gehalten werden, sofern nicht z.B. stark unterschiedliche Gehalte oder andere Einflüsse Anpassungen erfordern. Dies gilt insbesondere, wenn bei größeren Programmen unterschiedliche Probenahmeteamen tätig sind oder die chemischen und biologischen Analysen in unterschiedlichen Labors erfolgen. Räumliche Vergleiche können im Gegensatz zum Trendmonitoring (Abschnitt 4.2) auch in Forschungsprojekten durchgeführt werden.

Beispiel: Räumliche Verteilung der Hexachlorcyclohexan-Isomere im Oberflächenwasser der Nordsee (Anhang 2)

### *Trendmonitoring*

Ein Trendmonitoring hat zum Ziel, die Konzentrationen der jeweilig zu untersuchenden Stoffe oder bestimmte Effekte an Organismen über einen längeren Zeitraum (Jahre bis Jahrzehnte) zu verfolgen. Insbesondere für diese Art von Untersuchungen ist es wichtig, die eingesetzten Verfahren über die gesamte Zeitspanne konstant zu halten, sofern sich die Anforderungen nicht ändern. In bestimmten Fällen ist es aber

erforderlich, die Empfindlichkeit eines Verfahrens zu verbessern oder Aufarbeitungsschritte zu optimieren, wenn beispielsweise die Konzentrationen in den zu untersuchenden Proben unter die Erfassungsgrenze der verwendeten Methode gesunken sind oder sich aus anderen Gründen das Verhältnis von Analytkonzentration zu Matrix geändert hat. Bei Verfahrensmodifikationen ist die Gleichwertigkeit der Ergebnisse z.B. durch Vergleichsmessungen nachzuweisen. Generell ist eine vorherige Validierung der eingesetzten Untersuchungsverfahren für die jeweilige Fragestellung erforderlich (siehe Teil 2, Abschnitt 5.5.5).

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

### *Retrospektives Monitoring*

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

In aquatischen Ökosystemen kann ein retrospektives Monitoring auch anhand von Sedimentkernen durchgeführt werden (Fluss-, See-, Meeressedimente), soweit die zu bestimmenden Stoffe in der Umwelt persistent und die Proben

in ungestörter Lagerung zu gewinnen sind. Kenntnisse über Sedimentationsraten oder Datierung mittels radioaktiver Tracer sind notwendige Voraussetzungen zur Interpretation der Ergebnisse. Als mögliche Störungen sind sowohl Bioturbationen, hochwasserbedingte Umlagerungen als auch anthropogene Maßnahmen zu beachten. Analog sind auch in Torfmooren gewonnene Kerne oder Eiskerne aus arktischen Regionen nutzbar, um atmosphärische Einträge retrospektiv zu verfolgen.

### **Literatur zu Teil 1**

- [1] Arndt, U., Nobel, W., Schweizer, B. (1987): Bioindikatoren. Möglichkeiten, Grenzen und neue Erkenntnisse. Ulmer, Stuttgart.
- [2] Arndt, U.; Fomin, A.; Lorenz, S. (Hrsg.) (1996): Bioindikation. Neue Entwicklungen, Nomenklatur, Synökologische Aspekte; Beiträge und Diskussion. 1. Hohenheimer Workshop zur Bioindikation am Kraftwerk Altbach-Deizisau 1995. G. Heimbach, Ostfildern.
- [3] Ferretti, M. (1997): Forest health assessment and monitoring. Issues for consideration. In: Environmental Monitoring and Assessment 48, pp. 45 – 72.
- [4] Ferretti, M. (2001): Ecosystem monitoring. From the integration between measurements to the integration between networks. - Pubblicazione del Corso di Cultura in Ecologia, Università degli studi di Padova 2001, pp. 3 - 54.
- [5] Markert, B. A. (2003): Bioindicators & biomonitors: principles, concepts and applications, Amsterdam: Elsevier, 997 S.
- [6] Schröder, W. (2003): Umweltstandards. Funktionen, Strukturen und naturwissenschaftliche Begründung. In: Fränzle, O.; Müller, F.; Schröder, W. (Hrsg.): Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. Landsberg am Lech, München, Zürich 2003; Kap. VI-1.3 (9. Erg.Lfg.), 21 S.
- [7] Schröder, W.; Schmidt, G.; Pesch, R. (2003): Harmonization of environmental monitoring. Tools for examination of methodical comparability and spatial representativity. In: Gate to Environmental and Health Sciences, July 2003, S. 1-13.
- [8] Wagner, G. (2005): Bioindikation und Biomonitoring, Kap. 1.5 in Fischer-Stabel, P. (Hrsg.): Umweltinformationssysteme, S. 51-59, H. Wichmann, Heidelberg (ISBN 3-87907-423-2).
- [9] Zimmermann, R.-D.; Wagner, G.; Fink, M. (2000): Guidelines for the Use of Biological Monitors in Air Pollution Control (Plants) – Part 1, WHO Air Hygiene Report No. 12, 70 S.

## Anhang 1:

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

T. von der Trenck (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; e-mail:

[Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de](mailto:Theo.v.d.Trenck@lubw.bwl.de))

#### Hintergrund

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

#### Ziel

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

#### Methodik

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

#### Ergebnisse und Diskussion

Untersucht wurden Grundwasserproben von vier Altablagerungen in Baden-Württemberg. Alle vier Standorte waren

ursprünglich als Kiesgruben genutzt und dann teilweise schon vor dem 1. Weltkrieg bis in die 1970er Jahre hinein mit Erdaushub, Bauschutt, Haus- und Gewerbe- bzw. Industrie-müll verfüllt worden. Keine der Deponien besitzt eine Basisabdichtung.

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

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

An drei Standorten wurde im Grundwasserabstrom eine östrogene Aktivität über der Nachweisgrenze ermittelt (Tabelle A1).

Tabelle A1: 17 $\beta$ -Östradiol Äquivalenz-Konzentrationen (EEQ) der untersuchten Grundwasserproben

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

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

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

Mit Hilfe von GC/MS-Untersuchungen wurde versucht, weitere Stoffe mit endokriner Wirkung zu identifizieren. Dazu wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit einem n-Heptan/Diethylether-Gemisch durchgeführt. Die höchste Aktivität im E-Screen-Assay wies dabei die sauer extrahierte Fraktion auf.

Als weitere möglicherweise hormonartig wirkende Stoffe konnten in dieser Fraktion Hydroxy-PCB und -PAK sowie Arzneimittelwirkstoffe nachgewiesen werden.

## Schlussfolgerungen

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

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

## Literatur/Quelle

- [1] ARCADIS (2006) Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altablagerungen und Altstandorten. ARCADIS CONSULT GMBH, Karlsruhe: Bericht vom 25. 8. 2006 im Auftrag der LUBW; Ansprechpartner: Herr F. Kern, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Tel. 0721-5600 1211, [Frieder.Kern@lubw.bwl.de](mailto:Frieder.Kern@lubw.bwl.de)
- [2] B. Kuch (2006) Hormone und hormonartige Substanzen im Grundwasser von Altablagerungen und Altstandorten. Vortrag auf der 6. Sitzung des GDCh-AK „Umweltmonitoring“ in Frankfurt am 28.11.2006; Dr. Bertram Kuch, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abteilung Hydrochemie, Bandtäle 2, 70569 Stuttgart, [Bertram.Kuch@isw.uni-stuttgart.de](mailto:Bertram.Kuch@isw.uni-stuttgart.de)

## Anhang 2:

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

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

## Hintergrund

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

## Ziel

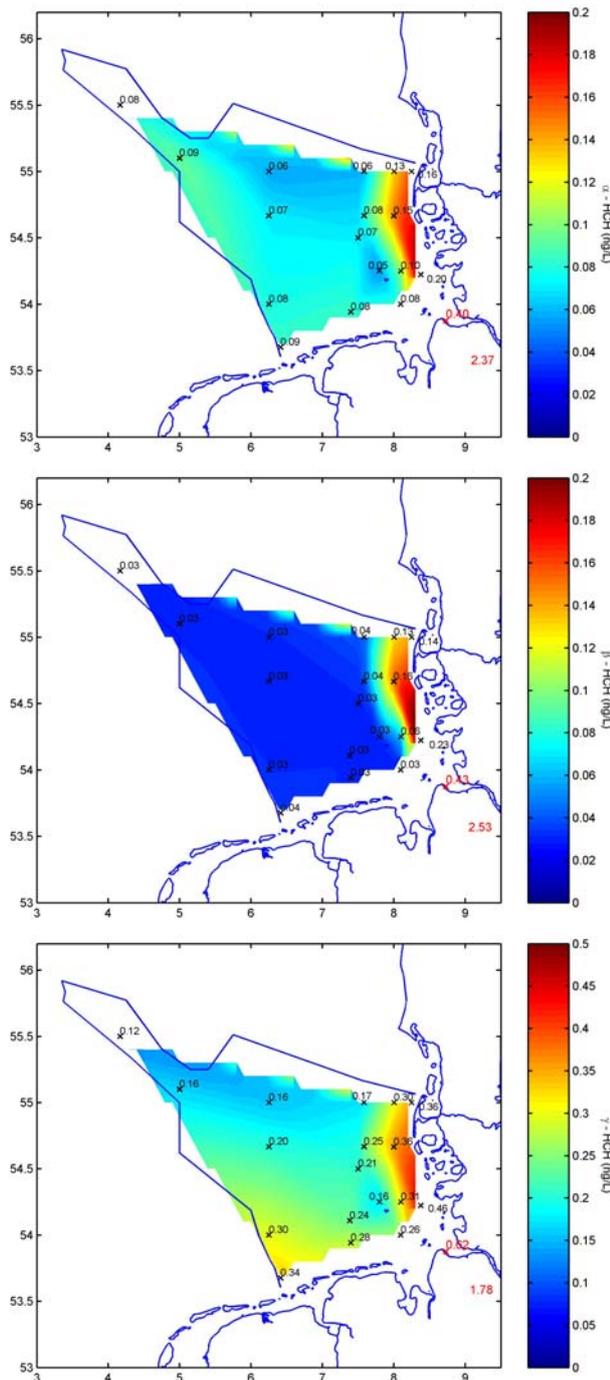
Ziel der Untersuchungen ist, die aktuelle Belastung des Meerwassers durch HCH-Isomere zu beschreiben. Weiterhin sollen Eintragsquellen, die Verteilung und der Verbleib der Schadstoffe untersucht werden.

## Methodik

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

## Ergebnisse und Diskussion

Die räumliche Verteilung der Konzentrationen von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH (Lindan) in der Deutschen Bucht ist in Abb. A1 exemplarisch für den Mai 2003 dargestellt: Für die Deutsche Bucht ist die Elbe für alle HCH-Isomere eine deutliche Belastungsquelle. Während die drei Isomere in der Elbe in etwa gleichen Konzentrationen von ca. 1,8 - 2,5 ng/L vorlagen, zeigten sie in der Deutschen Bucht sehr unterschiedliche Verteilungen, die aufgrund der unterschiedlichen Hintergrundbelastung für die einzelnen Isomere erklärt werden können.



**Abb. A1:** Verteilung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht im Mai 2003 [ng/L].

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

Das  $\gamma$ -HCH weist mit 0,1 bis 0,45 ng/L die höchste Konzentration der drei Isomere in der Deutschen Bucht auf, wobei insbesondere die erhöhten Werte am westlichen Rand der Deutschen Bucht bemerkenswert sind. Ferner zeigt sich ein deutliches Konzentrationsgefälle von Süden nach Norden, das nur graduell durch die Elbe beeinflusst wird.

Gut interpretierbar werden die Verteilungen erst bei großräumiger Betrachtung der Konzentrationen in der gesamten Nordsee, wie z. B. bei den Untersuchungen im Juli/August 2003 (Abb. A2). Besonders deutlich werden die Strukturen, wenn das Verhältnis  $\alpha$ -HCH zu  $\gamma$ -HCH betrachtet wird. In der südlichen Nordsee, am Ausgang des englischen Kanals werden für die beiden Isomere Konzentrationen von 0,02 bzw. 0,14 ng/L gefunden, also ein Verhältnis von 0,14. Ganz anders sehen die Verhältnisse am Nordrand der Nordsee aus, wo Konzentrationen von 0,089 bzw. 0,053 ng/L beobachtet werden, mit einem Verhältnis von 1,68. Die Konzentrationen des  $\alpha$ -HCH nehmen also von Süd nach Nord hin zu, während das  $\gamma$ -HCH nach Norden hin abnimmt. Erklärt werden können die höheren  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen im Norden durch Altlasten, die globale Verteilung und atmosphärische Deposition (Global Distillation). Durch letztere können auch heute noch technische Gemische, wie sie noch in einigen Entwicklungsländern verwendet werden, mit hohen  $\alpha$ -HCH Gehalten eingetragen werden.  $\gamma$ -HCH wird dagegen auch in Europa weiterhin angewendet, so dass vom europäischen Festland im Süden hin zum Norden ein abnehmender Gradient erklärbar ist. Als Folge dieser Verteilung kann also zwischen Atlantikwasser aus dem Kanal mit einem Konzentrationsverhältnis  $C_{\alpha\text{-HCH}}/C_{\gamma\text{-HCH}} < 0,5$  und aus dem Nord-Atlantik mit einem Konzentrationsverhältnis  $C_{\alpha\text{-HCH}}/C_{\gamma\text{-HCH}} > 1$  unterschieden werden (Abb. A2).

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

## Schlussfolgerungen

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

## FoBiG - Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH

Klaus Schneider, Freiburg; [klaus.schneider@fobig.de](mailto:klaus.schneider@fobig.de)

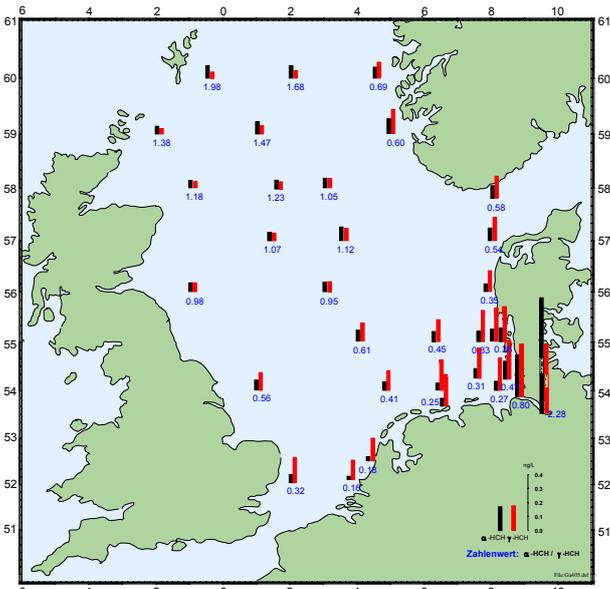
Die Zusammenstellung und Bewertung toxikologischer Daten ist in vielen Regelungsbereichen von zentraler Bedeutung. Industrieunternehmen benötigen die Daten für ihre Substanzen zur Erfüllung der gesetzlichen Anforderungen, z.B. für Pflanzenschutzmittel, für Kosmetika, für Biozide und Industriechemikalien. Das Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe (FoBiG) in Freiburg arbeitet mit seinem interdisziplinären Team von Toxikologen, Chemikern und Biologen seit über 20 Jahren an dieser Nahtstelle zwischen der Erzeugung experimenteller Daten und ihrer Anwendung für regulatorische Zwecke.

Zu den Arbeitsgebieten von FoBiG gehört die Unterstützung von Industrieunternehmen bei toxikologischen und ökotoxikologischen Fragestellungen in den Bereichen Chemikaliengesetzgebung (REACH), Zulassung von Biozidprodukten, Lebensmittelsicherheit und Sicherheit von Bedarfsgegenständen. Für Unternehmen, nationale Behörden und EU-Einrichtungen werden Stoffmonographien und toxikologische Bewertung erarbeitet, z.B. zu gefährlichen Arbeitsstoffen oder zu Chemikalien in Umweltmedien (Innenraumluft, Boden, Grundwasser). Arbeiten für das Institute for Health and Consumer Protection des Joint Research Centre der EU Kommission in Ispra betreffen die Expositionsabschätzung aus verbraucher-nahen Produkten und die Beschreibung von Alternativmethoden für Tierversuche.

Seit der Veröffentlichung des Weißbuches zur Chemikalienpolitik der Europäischen Kommission ist FoBiG an Projekten beteiligt, die die Verbesserung und optimale Ausgestaltung der neuen europäischen Chemikalienpolitik REACH zum Ziel hatten, u.a. die Praxiserprobung von REACH im SPORT-Projekt, die Diskussion der Möglichkeiten für eine expositionsgesteuerte Modifikation von Prüfanforderungen („Waiving“) und die Mitarbeit in REACH Implementation Projects.

In allen genannten Regelungsbereichen nimmt die Expositionsabschätzung (der Umwelt, des Menschen am Arbeitsplatz und beim Umgang mit Verbrauchsgütern) immer größere Bedeutung ein. In der quantitativen Gegenüberstellung mit der Chemikalienwirkung sind verlässliche Angaben zum Ausmaß der Exposition gefordert. Ein weiteres wichtiges Querschnittsthema von FoBiG ist die Weiterentwicklung von Bewertungsmethoden. Bei der Übertragung von tierexperimentellen Daten auf den Menschen, bei der Analyse von Dosis-Wirkungszusammenhängen und in anderen Bewertungsfragen besteht das Ziel, Unsicherheiten zu verringern und vorhandene Informationen optimal auszunutzen.

Weitere Informationen stehen unter [www.fobig.de](http://www.fobig.de) zur Verfügung.



**Abb. A2:** (→ [Grafik vergrößern](#)) Verteilung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im Juli/Aug. 2003 (Balken in [ng/L]) sowie die Verhältnis  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH (Zahlenwerte unter den Balken).

### Literatur/Quelle/Internet

- [1] Theobald, N., in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr.38/2005, „Nordseezustand 2003“, S. 122-128. Bericht abrufbar unter: <http://www.bsh.de/en/Products/Books/Reports/Report38/index.jsp>
- [2] Theobald, N., in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr.40/2006, „Nordseezustand 2004“, S. 143-150. Bericht abrufbar unter: <http://www.bsh.de/de/Produkte/Buecher/Berichte/Bericht40/index.jsp>
- [3] Theobald, N.; Haarich, M., et al. in: Messprogramm Meeresumwelt, 2005: Zustandsbericht 1999-2002 für Nordsee und Ostsee, Kap. 1.4; S. 72-78.

### Korrespondenzadresse

Dr. Heinz Rüdel  
Leiter des Arbeitskreises Umweltmonitoring  
c/o Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und  
Angewandte Ökologie  
Auf dem Aberg 1  
57392 Schmallenberg  
Tel. 02972 302 301  
E-Mail [heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de](mailto:heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de)