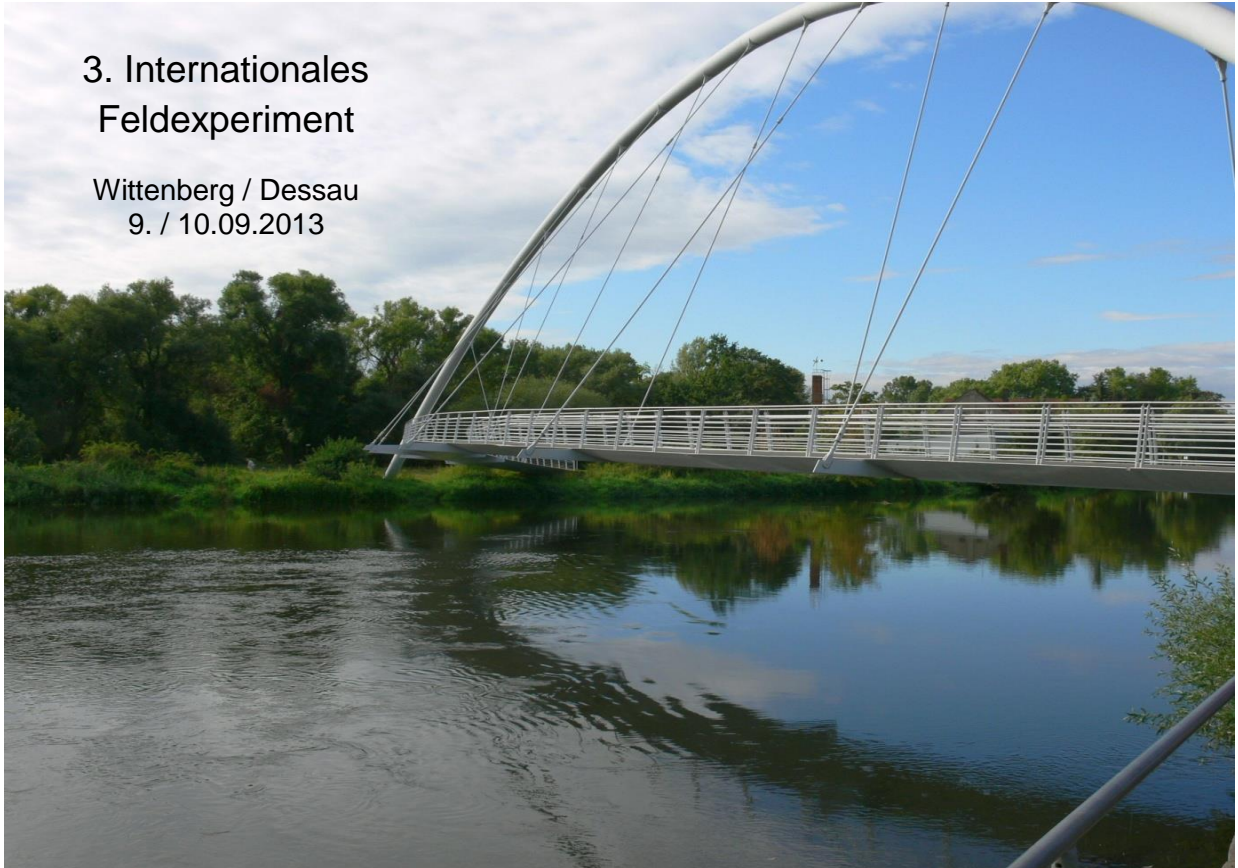


3. Internationales Feldexperiment

Wittenberg / Dessau
9. / 10.09.2013



Bericht über die Durchführung und Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen 2013

Stand 23.09. 2014

Bearbeiter:

Holger Rauch – Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt

Dr. Angelika Mleinek – Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt

Dr. Markus Paul – Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Sachsen

1. Einführung

Zur Umsetzung der Anforderungen der EU-WRRL wird ein Monitoringsprogramm im internationalen Einzugsgebiet der Elbe durchgeführt. Um die Daten zur Bewertung des Zustandes der Fließgewässer in diesem Einzugsgebiet umfassend nutzen zu können, ist es erforderlich, dass die von den zuständigen Laboren gewonnenen Ergebnisse von guter Qualität und vergleichbar sind.

Die Elbelabore müssen deshalb gemäß Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 ihre Kompetenz nachweisen. Dies erfolgt durch die Umsetzung interner und externer Qualitätssicherungsmaßnahmen. Von besonderer Bedeutung dabei sind Maßnahmen, bei denen Ring- bzw. Vergleichsuntersuchungen an realen Proben mit elbespezifischer Matrix in elbetypischen Konzentrationsbereichen durchgeführt werden. Deshalb werden in 2-jährigem Abstand Feldexperimente geplant. Neben der Untersuchung im Labor werden dabei die Arbeitsschritte bei der Probenahme, Probenkonservierung, Probenaufbereitung und beim Probentransport mit erfasst. Die Teilnahme an den Feldexperimenten stellt somit eine umfassende Eignungsprüfung der Elbelabore dar.

Das 3. gemeinsame Feldexperiment fand in der Zeit vom 09. – 10. September 2013 an der Mulde in Dessau statt. Nach der Durchführung des ersten Feldexperiments 2009 an der Elbe in Magdeburg und des zweiten Feldexperiments 2011 an der Elbe in Valy wurde 2013 erstmals ein bedeutender Nebenfluss der Elbe ausgewählt.

Die Mulde ist bezüglich Abflussmenge der viertgrößte Nebenfluss der Elbe. Die Quellflüsse Zwickauer und Freiburger Mulde entspringen im Erzgebirge und vereinigen sich südöstlich von Leipzig zur Mulde. Der mittlere Abfluss bei Mündung der Mulde in die Elbe bei Dessau-Roßlau beträgt ca. 70 m³/s. Die Mulde ist ein sehr schnell fließender Fluss. Die Gewässerqualität der Mulde wird durch Altlasten beeinflusst. Dabei spielen die Sedimente und die Mobilisierung der darin gebundenen Schadstoffe eine besondere Rolle. Dies betrifft insbesondere den Eintrag von Schwermetallen durch den historischen Bergbau im Erzgebirge und durch Sumpfungswässer aus dem mitteldeutschen Braunkohlenabbau. Spezifische organische Stoffgruppen der ehemaligen chemischen Industrie im Raum Bitterfeld-Wolfen werden ebenfalls eingetragen.

2. Durchführung des Feldexperiments

Das 3. gemeinsame Feldexperiment wurde vom Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft des Landes Sachsen-Anhalt organisiert. Für das Experiment wurde eine Messstelle ausgewählt, welche sich unmittelbar oberhalb der Gütestation der Mulde in Dessau-Roßlau befindet. Somit war ein Vergleich der Daten der Stichprobe mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Messungen und der Wochen- bzw. Monatsmischproben der Gütestation möglich.

Am ersten Tag wurde traditionsgemäß ein Workshop durchgeführt, bei dem über die Ergebnisse des letzten Feldexperiments in Tschechien (Herr Medek – Povodí Labe, s. p.) und über notwendige QS-Maßnahmen im Zusammenhang mit der Durchführung der Probenahme (Frau Wohnout - IHU Hamburg) referiert wurde. Aus aktuellem Anlass hat Herr Weiland vom LHW Sachsen-Anhalt über Ergebnisse des Messprogramms Extreme beim Hochwasser Juni 2013 in Sachsen-Anhalt berichtet.

Am zweiten Tag fand zu Beginn ein Erfahrungsaustausch zu den Probenahmefahrzeugen und zur Probenahmeausrüstung statt. Um 11:00 Uhr startete die gemeinsame Probenahme auf der Fußgängerbrücke über der Mulde. Die Plätze der Probenahmeteams wurden im Rahmen des Workshops verlost. Die Los-Nummer entsprach dem Standort auf der Brücke und ist identisch mit dem Laborcode.



Foto 1: Beginn der Probenahme

Die Teams haben die Messungen der vor-Ort-Parameter entweder noch direkt auf der Brücke oder unmittelbar nach Transport in die Probenahmefahrzeuge vorgenommen. Die Proben wurden teilweise filtriert, konserviert und auf die entsprechenden Probenflaschen verteilt und für den Rücktransport in die Labore, je nach technischer Ausstattung, gekühlt.

Vom Veranstalter wurde außerdem eine gefriergetrocknete Probe von schwebstoffbürtigen Sedimenten übergeben.

Am 3. Feldexperiment haben insgesamt 12 Probenahmeteams teilgenommen. Die 5 tschechischen und 7 deutschen Teams repräsentieren die Länderlabore, die an der Erfüllung des internationalen Messprogramms Elbe (IMP Elbe) beteiligt sind. Eine weitere Wasserprobe wurde innerhalb des Bundeslandes Niedersachsen dem NLWKN übergeben. Außerdem wurden Proben von schwebstoffbürtigen Sedimenten 3 weiteren Laboren auf der deutschen Seite zur Verfügung gestellt.

3. Auswahl Untersuchungsprogramm

Das Untersuchungsspektrum wurde auf der Grundlage des IMP Elbe 2013 ausgewählt. In den Wasserproben wurden die vor-Ort-Parameter, Nährstoffe, Salze, Elemente gesamt und gelöst sowie spezifische organische Stoffgruppen bestimmt.

In Vorbereitung des IMP Elbe 2014 wurden zusätzlich einige neue Stoffe wie Gabapentin und Atenolol aus der Gruppe der Arzneistoffe ausgewählt. Für die Untersuchung einer Feststoffprobe wurde schwebstoffbürtiges Sediment aus dem Sedimentationskasten der Gütestation Mulde/Dessau genutzt. Von dieser Probe wurden ebenfalls spezifische organische Stoffgruppen sowie die Elemente aus der $< 20 \mu\text{m}$ -Fraktion untersucht.

Zusätzlich zum vereinbarten chemischen Messprogramm haben die Probenahmeteams in Abstimmung mit den Biologen eine Phytoplanktonprobe entnommen. Diese Proben wurden in den Ländern den Biologen zur taxonomischen Untersuchung übergeben.

Für die Probenaufbereitung und analytische Untersuchung wurden die Methoden eingesetzt, die im Rahmen der Untersuchung der Parameter gemäß IMP Elbe genutzt werden. Die Methoden und Bestimmungsgrenzen sind auf der Internetseite der IKSE veröffentlicht.

4. Auswertung Chemie

Für die Untersuchung der Proben standen den Laboren ca. 8 Wochen zur Verfügung. Die eingegangenen Ergebnisse wurden zusammengefasst und zunächst einer einfachen „Sichtkontrolle“ unterworfen. Offensichtlich nicht plausible Ergebnisse wurden hinterfragt. Die Nachfragen führten zu Korrekturen. Die Fehler lagen dabei in der Nichtbeachtung der vorgegeben Maßeinheit und in der Verwechslung von Parametern.

Bei der Untersuchung der Wasserproben war die Bestimmung von 84 Einzelparametern und bei der Untersuchung des schwebstoffbürtigen Sediments von 64 Einzelparametern möglich.

Zur Auswertung wurden einfache statistische Verfahren verwendet. Dabei wurden erfasst:

Anzahl über BG	Anzahl der Werte über Bestimmungsgrenze
Anzahl Gesamt	Anzahl der insgesamt vorliegenden Analyseergebnisse
Min	Minimalwert der Werte über Bestimmungsgrenze
Max	Maximalwert der Werte über Bestimmungsgrenze
MW	Mittelwert der Werte über Bestimmungsgrenze
Median	Median der Werte über Bestimmungsgrenze
RSD	relative Standardabweichung in %

Die Berechnungen von Mittelwert, Median und RSD wurden nur durchgeführt, wenn mindestens 6 Messwerte über der Bestimmungsgrenze lagen. Werte unterhalb der BG wurden für Berechnungen nicht berücksichtigt. Für Parameter mit 2 bis 5 Messwerten wurden in den Tabellen neben der Anzahl der Werte nur die Minimal- und Maximalwerte angegeben. Ein Ausreißertest wurde nicht durchgeführt. Auffällige Ergebnisse wurden gekennzeichnet. Die RSD wurde mit und ohne auffällige Werte berechnet. Zur abschließenden Einschätzung wurden die RSD ohne auffällige Werte verwendet.

Die Untersuchungsergebnisse, die statistischen Berechnungen und die Grafiken sind in der als Anlage 1 beigefügten Excel-Tabelle zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden mit der jeweils von den Laboren übermittelten Anzahl an signifikanten Stellen in diese Datei übernommen. In der Excel-Tabelle sind die Parameter mit einer guten Übereinstimmung grün und die mit einer größeren Abweichung orange gekennzeichnet. Wenn nicht mindestens 6 Werte zur statistischen Bearbeitung vorlagen, wurden die Parameter nicht farblich markiert.

Als Erfolgskriterien für die Bewertung der Ergebnisse wurden die RSD mit folgenden Grenzen verwendet:

für anorganische Parameter	$\leq 20\%$
für organische Parameter	$\leq 40\%$

Die Anzahl der bestimmten Parameter war von den analytischen Möglichkeiten der Labore abhängig. Bei der Wasserprobe haben 2 und bei der Probe von schwebstoffbürtigen Sedimenten 3 Labore alle Parameter untersucht. Allerdings liegen für keinen Parameter bei Proben von Wasser und schwebstoffbürtigen Sedimenten Messwerte von allen Laboren vor. Insgesamt wurden 755 Messwerte in der Matrix Wasser und 687 Messwerte in der Matrix Schwebstoffbür-

tige Sedimente gewonnen. Beim Wasser wurden 11 Ergebnisse als auffällig und beim schwebstoffbürtigen Sediment 18 als auffällig gekennzeichnet.

5. Ergebnisse Chemie

Matrix Wasser

An den Untersuchungen haben sich 13 Labore beteiligt.

Im Rahmen der Bewertung der Ergebnisse der Proben, insbesondere der Vor-Ort-Parameter, wurden keine signifikante Inhomogenität und kein Konzentrationstrend im Querprofil der Mulde festgestellt.

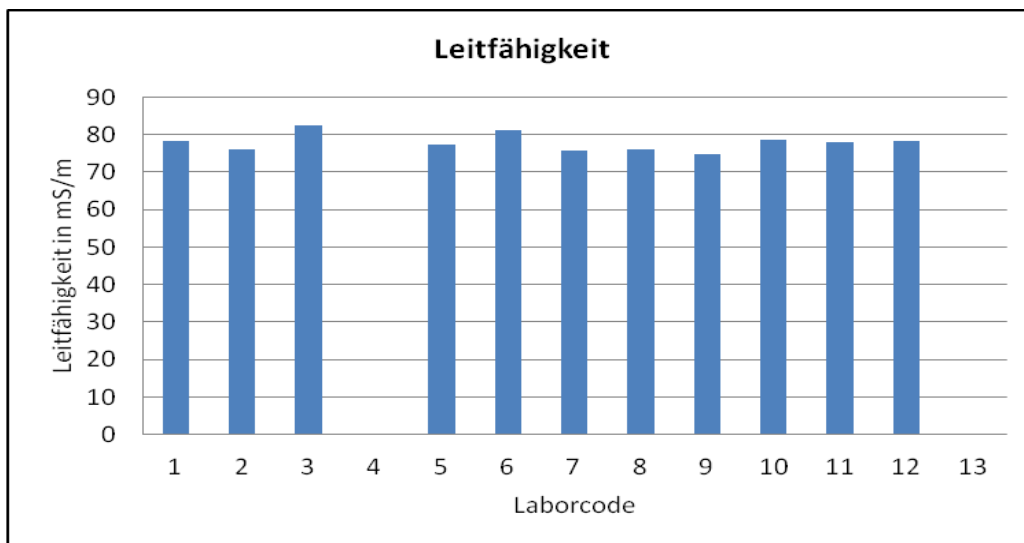


Abb.1: Querprofil der Ergebnisse der Bestimmung der Leitfähigkeit

Vor-Ort-Parameter

Die RSD für die Parameter Wassertemperatur, Sauerstoff, Leitfähigkeit und pH-Wert liegen zwischen 1,2 und 4,3 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erfassung der Vor-Ort-Parameter zuverlässig und mit einer geringen Messunsicherheit umgesetzt wird.

Salze

Bei den Parametern Chlorid, Sulfat, Na, K, Ca und Mg schwanken die RSD zwischen 2,6 und 10,3 % und sind als gut einzuschätzen. Dem Parameter Cyanid sollte beim Feldexperiment besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da bei diesem Parameter in der Vergangenheit Abweichungen am Grenzprofil in Schmilka auftraten. Diesen Parameter haben 6 Labore bestimmt. Es gab keine Auffälligkeiten. Die deutschen Teilnehmer haben keine Befunde ermittelt. Ihre BG`s schwanken zwischen < 1 und < 3 $\mu\text{g/l}$. Ein tschechisches Labor hat einen Wert von 1 $\mu\text{g/l}$ ermittelt. Die Werte sind somit vergleichbar.

Nährstoffe

Die RSD für SiO_2 (4,8 %), Nitrit-Stickstoff (9,7 %), Nitrat-Stickstoff (6,1 %) und Ammonium-Stickstoff (15,2 %) sind als gut zu betrachten. Der Parameter o-Phosphat ist etwas kritischer einzuschätzen. Mit 23,8 % liegt die RSD etwas über dem vorgegebenen Limit von 20 %. Bei den Parametern Stickstoff-gesamt (37,6 %) und Phosphor-gesamt (60,7 %) tritt jeweils ein auffälliger Wert auf. Wenn man diese Werte eliminiert, betragen die relativen Standardabweichungen $< 20\%$ und liegen somit im vorgegebenen Bereich.

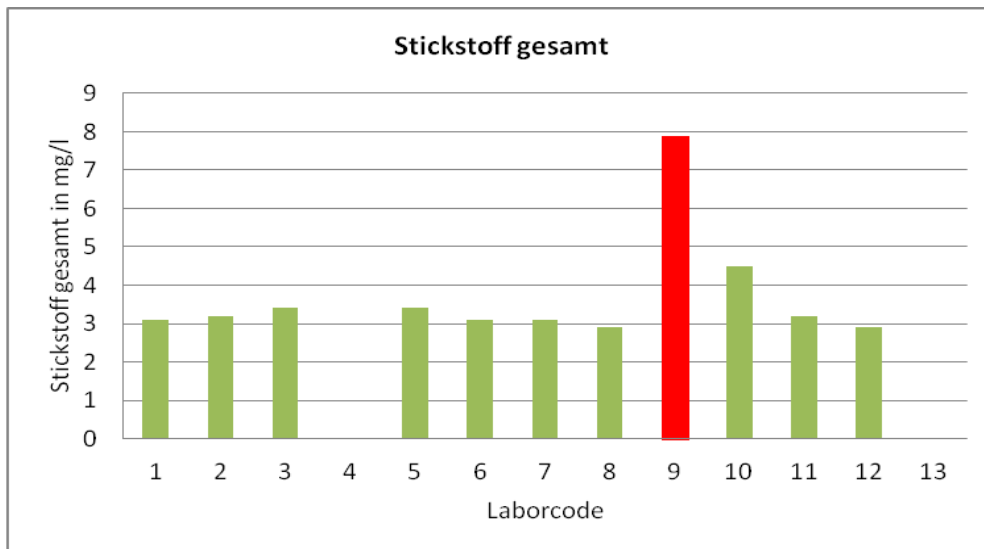


Abb. 2: Ergebnisse des Parameters Stickstoff-gesamt im Wasser

Elemente

Die Bestimmung der Elemente erfolgte als „gesamt“ (säurelöslicher Anteil) und „gelöst“. Die Labore haben die Filtration überwiegend vor Ort durchgeführt.

Bei den Parametern Hg und Be_{gesamt} liegen nur 2 Messwerte vor. Alle anderen Ergebnisse_{gesamt} und _{gelöst} sind < BG. Beim Chrom liegen ebenfalls weniger als 6 Messwerte vor. Bei Chrom_{gesamt} gibt es 4 Werte. Davon ist einer nicht plausibel. Die anderen Werte liegen in einem vergleichbaren Bereich.

Bei den Parametern Zn, Mn Cd, Ni, Pb, As, U, B, Co, Ba_{gesamt} lagen ausreichend Befunde vor und es wurden RSD < 20 % erreicht.

Betrachtet man bei den gleichen Parametern die gelöste Phase, so wurde auch für Mn, Cd, Ni, U, B und Ba ebenfalls eine gute RSD < 20 % erzielt. Bei Zn und As lagen die RSD in der gelösten Phase etwas höher als 20 %. Für Pb und Co lagen nicht genug Werte zur Bestimmung der RSD vor. Die Messwertschwankungen zwischen Minimum und Maximum liegen im tolerierbaren Bereich.

Beim Kupfer und Eisen_{gesamt} und _{gelöst} treten hohe Schwankungen auf. Die RSD liegen teilweise wesentlich höher als 20 %. Hier sollten die Labore an der Qualifizierung der Probenahme und Analytik arbeiten.

Beim Vanadium tritt für die Phasen_{gesamt} und _{gelöst} jeweils ein auffälliger Wert auf. Bei dessen Eliminierung liegt dann die relative Standardabweichung für Vanadium_{gesamt} < 20 % und Vanadium_{gelöst} gering über 20 %.

Beim Ag_{gesamt} und _{gelöst} gibt es auch weniger als 6 Messwerte. Bei einem Labor treten nicht plausible Werte für die Phasen _{gesamt} und _{gelöst} auf. Werden diese eliminiert, so schwanken die Werte bei Ag_{gesamt} zwischen 8 und 34 ng/l. Für die gelöste Phase sind nach Eliminierung des auffälligen Wertes alle Ergebnisse < BG. Die BG für Ag stellt auf der deutschen Seite ein Problem dar. Bei einer UQN von 0,02 µg/l müssten als BG < 0,006 µg/l erreicht werden. Dies ist bis jetzt 2 Laboren gelungen. Auf der tschechischen Seite stellt die BG kein Problem dar, da hier eine UQN von 3,4 µg/l gilt.

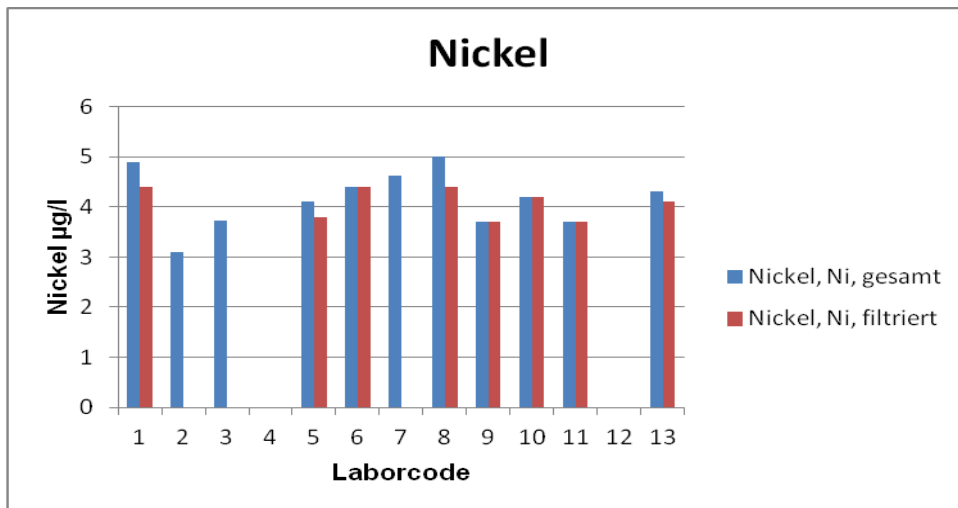


Abb. 3: Ergebnisse Ni gesamt und filtriert

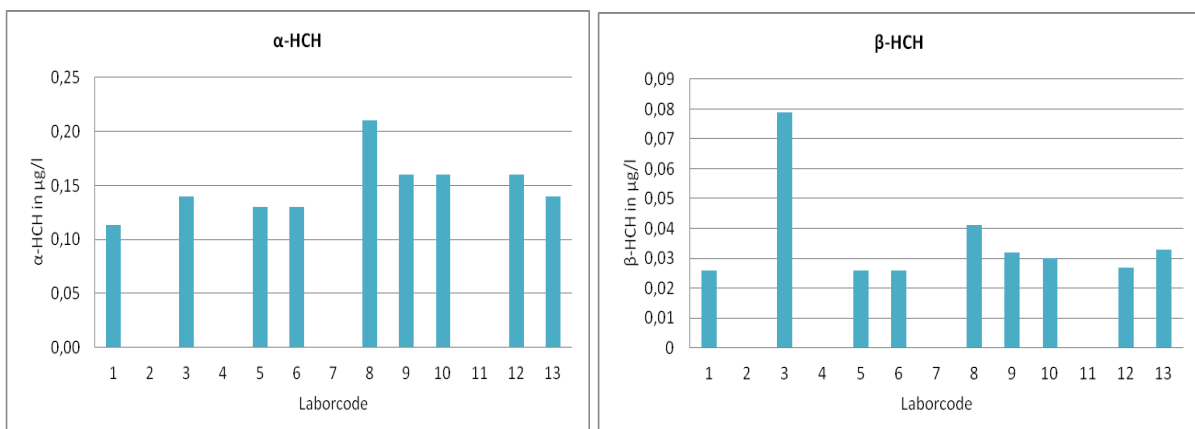
Insgesamt ist einzuschätzen, dass die RSD bei den Elementen $_{gesamt}$ zwischen 1,2 % (Co) und 37,9 % (Cu) und bei den Elementen $_{gelöst}$ zwischen 4,3 % (U) und 43,7 % (Cu) schwanken. Bei den Elementen $_{gesamt}$ beträgt die durchschnittliche RSD 13,6 % und bei den Elementen $_{gelöst}$ 18,2 %. Zwischen den beiden Phasen bestehen keine relevanten Unterschiede bei den RSD, so dass die Filtration als erhebliche Fehlerquelle auszuschließen ist. Die Differenzen bei den einzelnen Elementen sind auch auf die verschiedenen Konzentrationsniveaus in der natürlichen Probe der Mulde zurück zu führen. Bei einigen Elementen sind außerdem die Datensätze sehr klein.

Der jeweilige Vergleich zwischen gesamt und gelöst für die einzelnen Elemente ist mit einer Ausnahme (Ba) plausibel. Die Differenzen hängen von der Wasserlöslichkeit der Elemente ab und sind mit früheren Ergebnissen vergleichbar.

Chlorierte Pestizide

Die DDX sind in der Mulde nicht relevant. Bis auf einen Einzelbefund beim p,p'-DDD waren alle Messwerte < BG.

Die HCH's treten in der Mulde in messbaren Konzentrationen auf. Die höchsten Konzentrationen wurden beim α -HCH gefunden. Die RSD mit 17,7 % ist bei diesem Parameter als sehr gut zu bewerten ist. Bei den Einzelstoffen β -, γ - und δ -HCH sind die Konzentrationen geringer und die RSD werden größer (32,5 % beim γ -HCH und 38,2 % beim δ -HCH). Beim β -HCH liegt die RSD mit 45,1 % über dem vorgegebenen Rahmen.


 Abb. 4: Ergebnisse von α - und β -HCH im Wasser

Stickstoffhaltige Pestizide und Biozide

Für die Parameter Atrazin, Simazin, Diuron und Isoproturon liegen jeweils weniger als 6 Messwerte vor. Die Schwankungen der 5 Messwerte beim Simazin zwischen 7 und 11 ng/l stellen ein gutes Ergebnis dar. Bentazon wurde von allen Laboren, die den Parameter bestimmt haben, nachgewiesen. Die relative Standardabweichung beträgt 57,2 %. Lässt man einen auffällig hohen Analysenwert außer Betracht, beträgt die RSD 17,2%

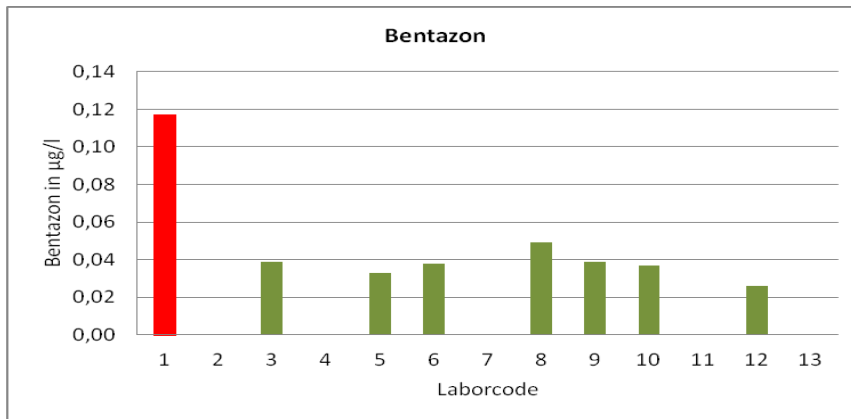


Abb. 5: Ergebnisse Bentazon im Wasser

Zinnorganische Verbindungen

Von den 5 möglichen Einzelverbindungen war nur Dibutylzinn (43,9 %) statistisch auswertbar. Beim Monobutylzinn schwankten die 5 Messwerte zwischen 15 und 140 ng/l und beim Tributylzinn zwischen 0,5 bis 2 ng/l. Für Tributylzinn ist eine UQN von 0,2 ng/l vorgegeben. Als BG sollten 0,06 ng/l erreicht werden. Die Werte in der Mulde sind > als die UQN. Prinzipiell stellt das Erreichen der erforderlichen BG hohe analytische Anforderungen, die nicht von jedem Labor erfüllt werden können (kostenintensive Analysentechnik).

Arzneistoffe

Gabapentin und Amidotrizoensäure wurden nur von 3 Laboren bestimmt. Für Gabapentin traten relativ hohe Positivbefunde auf. Die Werte für Amidotrizoensäure waren sehr gut vergleichbar. Atenolol wurde von 5 Laboren untersucht, wobei alle Messwerte < BG lagen.

Bei Ibuprofen, Diclofenac, Iopamidol und Iopromid haben von 8 Teilnehmern 5 Werte > BG ermittelt. Die Schwankungen liegen bei Ibuprofen zwischen 10 und 23 ng/l, bei Diclofenac zwischen 27 und 40 ng/l, bei Iopamidol zwischen 52 und 80 ng/l und bei Iopromid zwischen 24 und 92 ng/l. Die Analysenergebnisse sind somit als gut vergleichbar einzuschätzen. Die RSD für die Einzelstoffe Carbamazepin mit 13,1 %, Sulfamethoxazol mit 30,7 % und Metoprolol mit 19,1 % sind ebenfalls als sehr gut einzuschätzen. Die Untersuchung der Arzneistoffe liefert, soweit die Stoffe eingearbeitet sind und die erforderlichen niedrigen BG erreicht werden, plausible Daten.

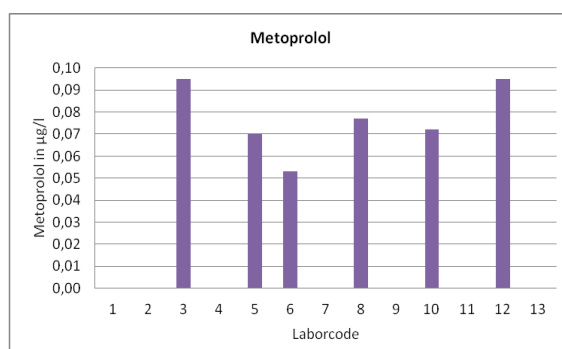
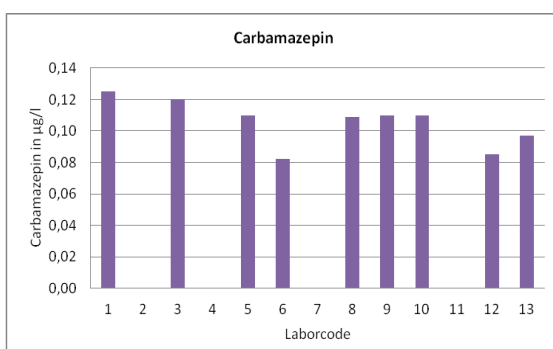


Abb. 6: Ergebnisse ausgewählter Arzneistoffe

Matrix schwebstoffbürtiges Sediment

Die zu untersuchende Probe wurde vom LHW vorbereitet. Es wurden Probenrückstände von gefriergetrockneten Monatsmischproben der Gütestation Mulde/Dessau nochmals in Wasser aufgeschwemmt, homogenisiert und erneut gefriergetrocknet. Diese Probe wurde auf die Probenflaschen verteilt. Insgesamt haben sich 16 Labore an den Untersuchungen beteiligt. Die Homogenität der verteilten Probe von schwebstoffbürtigen Sedimenten wurde vorab geprüft. Von jeder Probenahme flasche wurde ein Teil entnommen und im Labor des LHW auf den Parameter TOC untersucht. Anhand der in Abb. 7 dargestellten Ergebnisse wurde die Probe als homogen eingeschätzt.

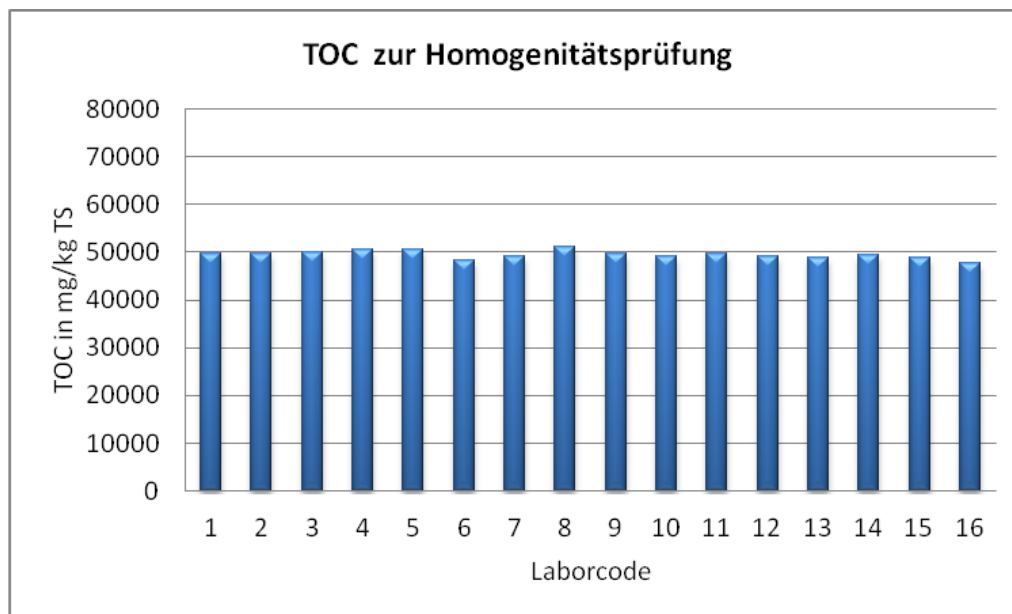


Abb. 7: Ergebnis der Homogenitätsprüfung der 16 zur Verfügung gestellten Proben

Die organischen Stoffe wurden in der Gesamtfaktion (< 2mm) und die Elemente in der < 20 µm Fraktion untersucht. Außerdem wurde von den Laboren zur Charakterisierung der Probe von schwebstoffbürtigen Sedimenten die Anteile der < 63 µm- und < 20 µm-Fractionen bestimmt.

Anteil der Fraktionen < 63 µm und < 20 µm und sowie Gehalt an TOC

Die Bestimmung der < 63 µm-Fraktion unterliegt geringeren Schwankungen. Die RSD beträgt bei der Bestimmung des Anteils der < 63 µm-Fraktion 8,7 %.

Wenn man bei der < 20 µm-Fraktion einen auffälligen Wert eliminiert, liegt die RSD bei 21,6 %.

Der TOC wurde in der Gesamtfaktion (RSD = 13,9 %) und in der Fraktion < 20 µm (RSD = 10,5%) untersucht. Es liegt eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse vor.

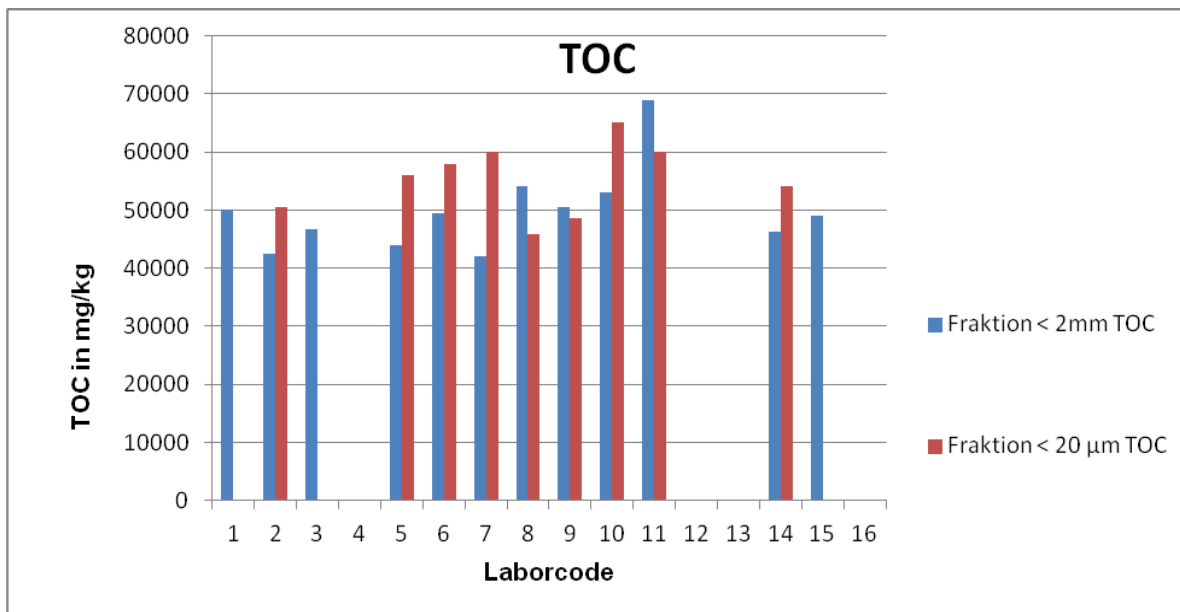


Abb. 8 Gehalt an TOC in der Probe von schwebstoffbütigen Sedimenten Gesamtfraction (< 2mm) und Fraktion < 20 µm

Organische Stoffgruppen in der Gesamtfraction < 2mm

Organischen Verbindungen wurden u.a. im Rahmen einer Vergleichsmessung an einem Elbsediment 2012 im Rahmen der IKSE untersucht. Einige Ergebnisse aus diesem Vergleich werden für die Bewertung der Daten des 3. Feldexperiments mit herangezogen.

Trichlorbenzene

10 Teilnehmer haben diese Parametergruppe untersucht. Für jede Einzelverbindung lagen mindestens 6 Messwerte > BG vor. Die erreichten RSD sind bei 1,2,3-Trichlorbenzen 30,7 %, bei 1,3,5-Trichlorbenzen 21,6 % und bei 1,2,4-Trichlorbenzen 52,5 %. Werden bei letzterem 2 auffällige Ergebnisse eliminiert, verringert sich die RSD auf 21,4 %. Auffällig sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den Laboren. 6 Labore haben deutliche Befunde gemessen und die anderen Labore haben wesentlich geringere Konzentrationen ausgewiesen.

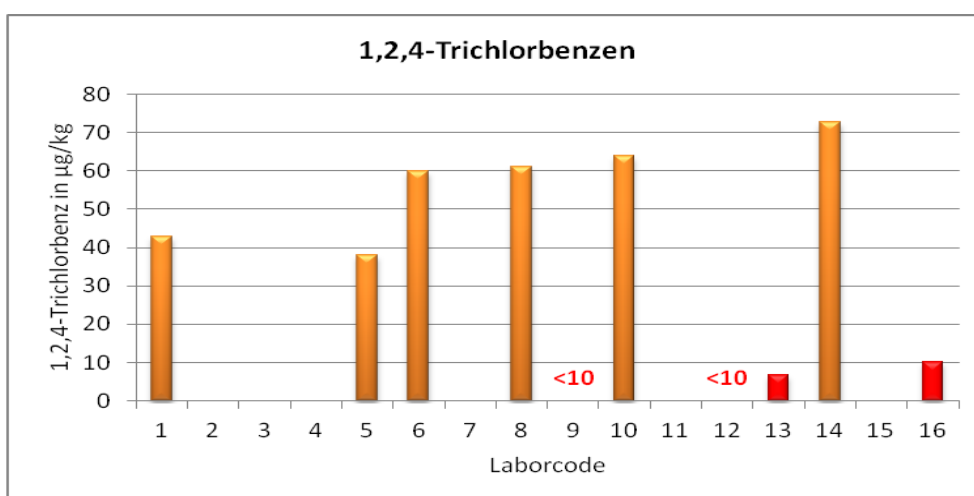


Abb. 9: Ergebnisse 1,2,4.Trichlorbenzene

Chlorierte Pestizide

Die Ergebnisse der 12 Labore, die diese Parametergruppe bestimmt haben, streuen beim PCB (RSD 39,5 %) und HCB (RSD 35,7 %) relativ stark, liegen aber trotzdem unter dem vorgegebenen Limit.

Wie beim Wasser, ist auch im Feststoff bei den HCH-Verbindungen die RSD beim β -HCH am höchsten (52,5 %). Wird der Maximalwert eliminiert, verringert sich die RSD auf 28,3 %. Bei den anderen Isomeren bewegen sich die RSD zwischen 24,8 % und 31,6 % und sind als gut einzuschätzen.

Bei den DDX schwanken die RSD zwischen 29,9 % und 53 %. Nicht zufriedenstellend ist die RSD von p,p'-DDT mit einer RSD von 53 %.

Die Analytik der chlorierten Pestizide hat sich in den letzten Jahren kontinuierlich verbessert. Dies zeigt sich u.a. beim Vergleich der Ergebnisse zwischen der Untersuchung an dem Elbsediment 2012 und dem Feldexperiment 2013.

Stoffgruppe	Durchschnitt RSD in % Elbsediment 2012	Durchschnitt RSD in % Feldexperiment 2013
PCB	78,4	39,3
HCB	37,8	35,7
HCH's	52,6	34,3
DDX	43,8	37,0

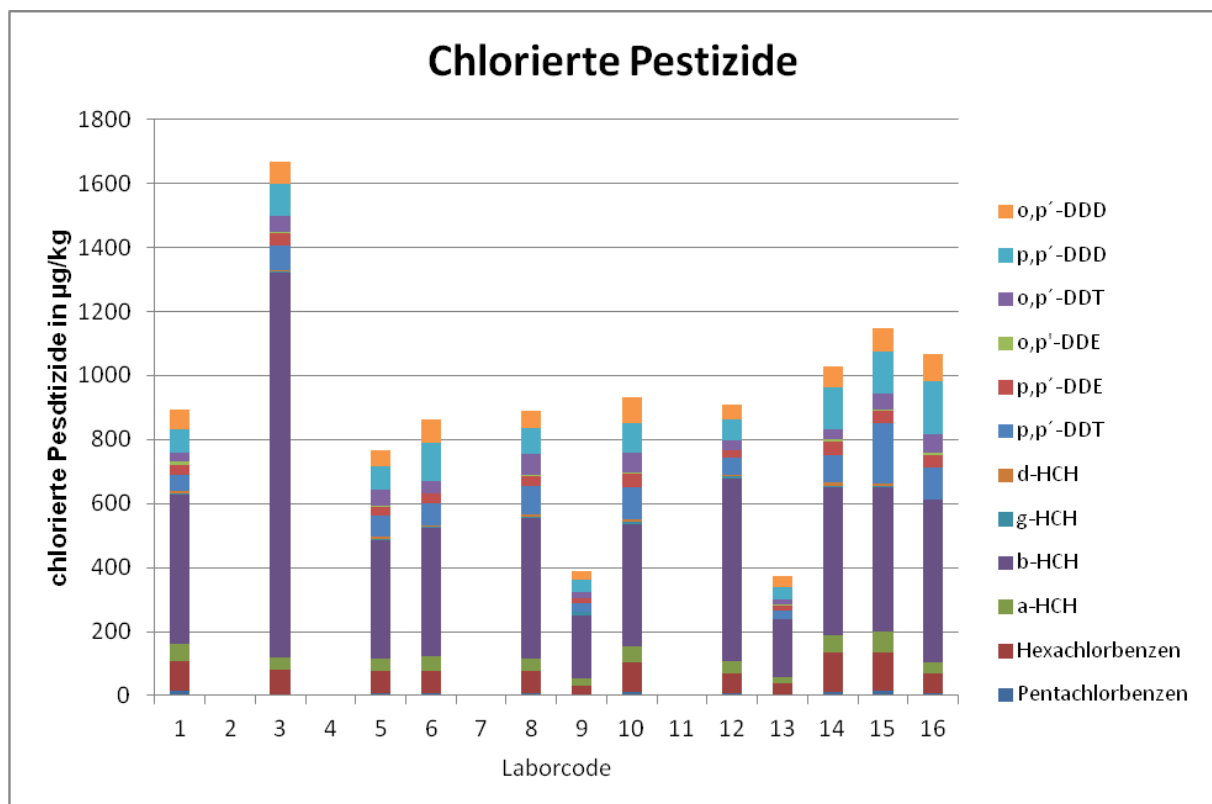


Abb. 10: Ergebnisse chlorierte Pestizide

Polychlorierte Biphenyle

12 Labore haben diese Parametergruppe untersucht. Diese Parametergruppe wird mit sehr unterschiedlicher Qualität bestimmt. Bei den PCB's 28, 52, 101 und 118 schwanken die Ergebnisse stark. Die RSD liegen dementsprechend zwischen 57,4 % und 99,8 % und sind somit nicht zufriedenstellend.

Bei den PCB's 138, 153 und 180 sehen die Ergebnisse wesentlich besser aus. Hier bewegen sich die RSD zwischen 27,5 und 34,4 %. Im Vergleich zu den Untersuchungen 2012 (durchschnittliche RSD 55,5 %) liegt die durchschnittliche RSD 2013 RSD bei 58,5% und ist somit etwas schlechter. Bei den PCB's muss an einer weiteren Verbesserung der Analytik gearbeitet werden.

PAK

11 Labore haben die PAK untersucht. Die Qualität der Analytik der PAK ist konstant geblieben. Bei 12 der 15 untersuchten Einzelverbindungen lag die RSD < 40 %. Der Schwankungsbereich für alle Einzelverbindungen liegt zwischen 9,7 bis 72,0 %. Über dem vorgegebenen Limit von 40 % lagen die RSD bei Acenaphthen, Fluoren und Anthracen. Der Durchschnitt der RSD für die 15 Einzelparameter beträgt 30,4 %. Im Jahr 2012 betrug die Schwankungsbreite 20,0 % bis 61,8 %. Die durchschnittliche RSD lag bei 36,0 %.

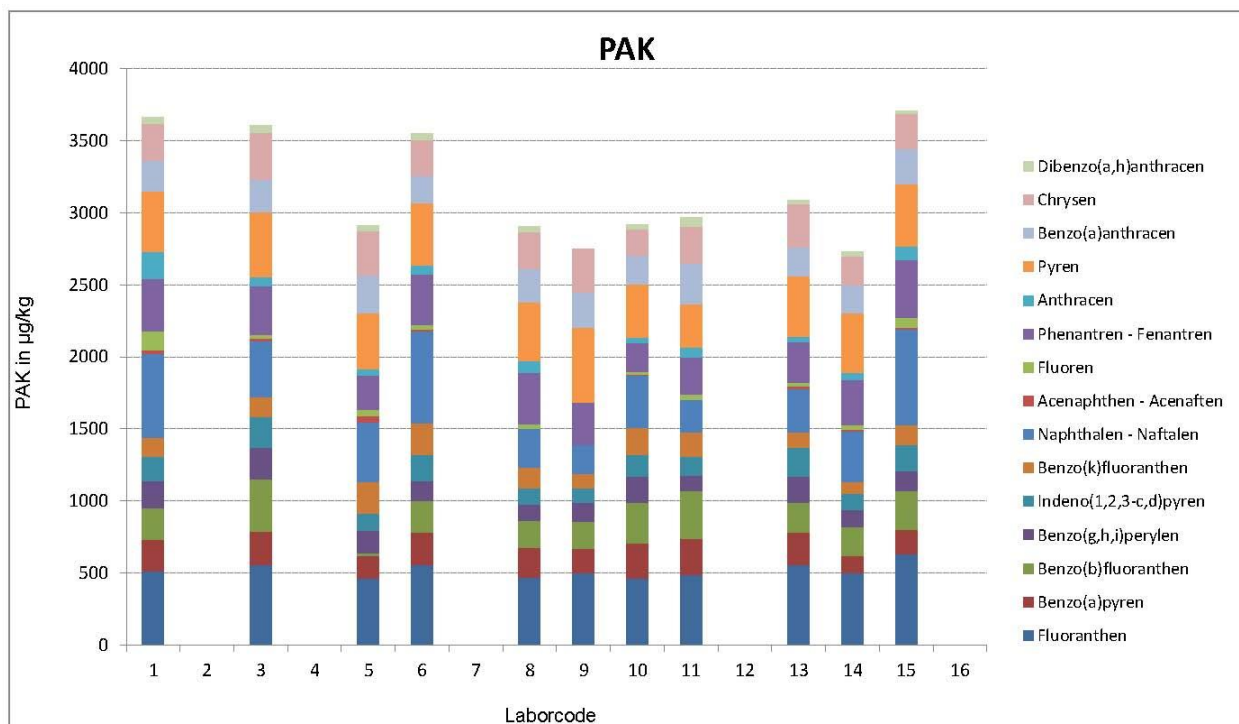


Abb. 11: Ergebnisse der PAK

Zinnorganische Verbindungen

Das Triphenylzinn haben 8 Labore untersucht. Diese Verbindung ist im Schwebstoff der Mulde nicht relevant. Mit einer Ausnahme lagen die Ergebnisse < BG, die zwischen 4 und 0,5 µg/kg lag. Der eine Messwert von 13 µg/kg wurde als auffälliger Wert betrachtet und eliminiert. Bei Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn wurden von den Teilnehmern (in Abhängigkeit von den Einzelverbindungen 7-9 Teilnehmer) Messwerte ermittelt. Die RSD von Tributylzinn liegt mit 26,0 % sehr gut. Die Ergebnisse der anderen Einzelverbindungen schwanken stark. Die RSD liegen dementsprechend zwischen 49,2 und 58,8 %.

Der Durchschnitt der RSD bei der Vergleichsuntersuchung 2012 lag bei den 4 oben genannten Verbindungen bei 55,3 % und beim Feldexperiment 2013 bei 47,0 %. Es sollte weiter an der Verbesserung der Analytik gearbeitet werden.

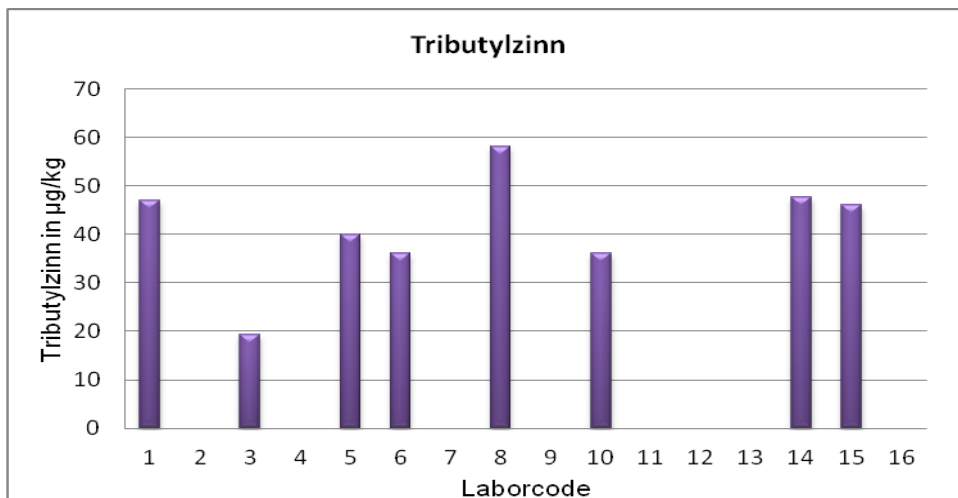


Abb. 12: Ergebnisse Tributylzinn

Chloralkane

Die analytische Bestimmung der Chloralkane ist problematisch. 7 Labore haben an den Untersuchungen teilgenommen. Die 2 vorliegenden Messwerte betragen 185 und 1700 µg/kg. Die von den 5 anderen Laboren angegebenen BG schwanken zwischen < 25 und < 200 µg/kg. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, müssen bei den Laboren die BG teilweise verbessert und die Methodik vervollkommen werden.

Bestimmung der Metalle

Bei den Elementen beträgt die durchschnittliche RSD 13,2 %. Für die Elemente Hg und As lagen die RSD über den angestrebten 20 % bei 29,3 und 39,9 % Eliminiert man beim As 2 auffälliger Werte, verringert sich die RSD auf 7 % (siehe Abb. 13). Für die übrigen 14 Elemente wurden RSD zwischen 6,3 und 18,6 % erreicht.

Bei der Vergleichsuntersuchung 2012 wurde die < 20 µm-Fraktion nicht untersucht. Beim Feldexperiment 2011 lag die RSD zwischen 10 und 40 %. Die Analytik der Elemente wird als zuverlässig und vergleichbar eingeschätzt.

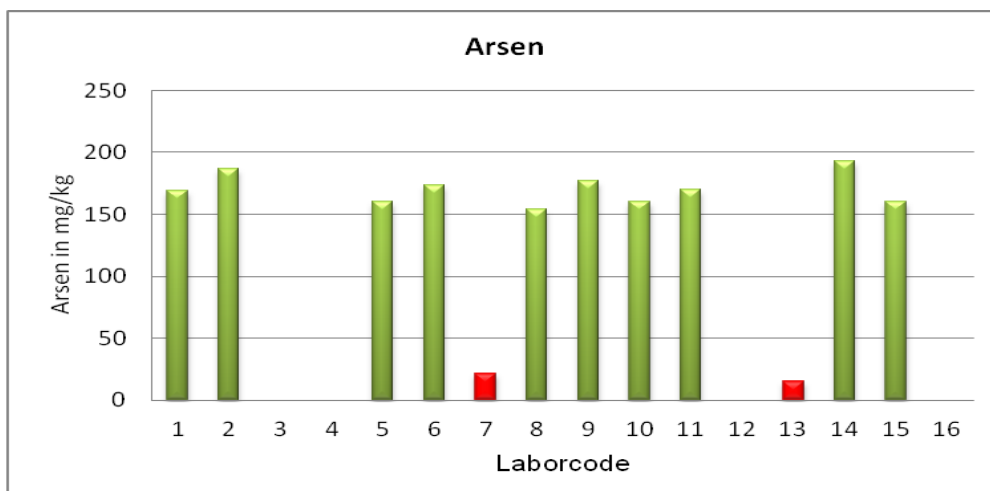


Abb. 13: Ergebnisse As im schwebstoffbürtigen Sediment

6. Biologie – Phytoplankton

Durchführung

Die Untersuchungsergebnisse von insgesamt neun teilnehmenden Laboren wurden bis Ende November 2013 per e-Mail als Excel-Dateien an die auswertende Stelle (BfUL Sachsen) geschickt. Alle Dateien konnten für eine vergleichende Auswertung verwendet werden. Um jedoch die heterogenen taxonomischen Daten auswerten zu können, wurde allen Taxa, für die diese Angabe fehlte, ein ID-Code der harmonisierten Taxaliste Phytoplankton (Mischke et al., 2009¹) zugeordnet. Dabei musste das Gattungsniveau verwendet werden, wenn für die angegebene Art kein ID-Code existierte.

Der wesentliche Parameter für die Auswertung ist das Biovolumen; die Angaben zu Zellzahl und Zellvolumen wurden nur unterstützend mit verwendet. Die vereinheitlichten Daten wurden in Form einer Kreuztabelle auf taxonomischem Klassen- bzw. Ordnungsniveau zusammengefasst und es wurde das Gesamtbiovolumen für alle Teilnehmer berechnet. Da es sich nicht um einen Ringversuch im strengen Sinne handelt, wurde auf eine entsprechende statistische Auswertung und Bewertung der Teilnehmer verzichtet.

Auswertung

Die Biovolumensummen der neun Teilnehmer liegen zwischen 0,6 und 1,6 mm³/l, der arithmetische Mittelwert bei 1,3 mm³/l (siehe Anlage 2 und Abb. 13). Der Variationskoeffizient (Standardabweichung / Mittelwert) von 27% liegt in einem für Phytoplanktonzählungen akzeptablen Bereich. Betrachtet man allerdings die Biovolumensummen der taxonomischen Gruppen (Klassen bzw. Ordnungen), so streuen die Ergebnisse wesentlich stärker. Der Vergleich der Taxalisten (hier nicht dargestellt) zeigt eine relativ große Spannweite zwischen der Erfassung auf Artebene (wobei viele Arten nur jeweils von einem Labor genannt wurden) und der Erfassung auf Gattungs- oder höherer Ebene mit Größenklassen. Eine Auswertung auf Art- bzw. Gattungsniveau ist daher wegen der sehr unterschiedlichen Bestimmungstiefe nicht möglich.

Die in der Probe dominanten Gruppen (Cryptophyceae, Chlorococcales und Centrales) wurden von allen Teilnehmern in mehr oder weniger hohen Biovolumenanteilen nachgewiesen, dabei gab es aber mit Variationskoeffizienten zwischen 50 und 60 % große Unterschiede zwischen den Laboren. Die Anteile weiterer, mit geringerem Anteil in der Probe enthaltener Gruppen (Pennaales, Peridinales, Desmidiales) lagen bei einzelnen Laboren deutlich über dem Mittelwert der anderen Labore, was zu Variationskoeffizienten zwischen 100 und 160 % führte. Dass auch die Zählmethodik sehr unterschiedlich ist, darauf weist ein Vergleich der Zellzahlen hin (Abb. 14): einige Teilnehmer haben offenbar Kolonien bzw. Coenobien als Einzelobjekte gezählt, während andere Labore Einzelzellen erfasst haben.

Ein Vergleich der Zellvolumina ist nur für wenige, von den meisten Teilnehmern eindeutig bestimmte Taxa möglich – siehe Anlage 3. Hier ist jedoch kein eindeutiger Trend erkennbar – Taxa mit extremen Unterschieden zwischen den Teilnehmern (z.B. *Cocconeis* und *Ankyra* spp.) stehen solchen mit recht einheitlichen Zellvolumina gegenüber (z.B. *Aulacoseira granulata*).

¹ http://www.igb-berlin.de/tl_files/data_igb_forschung_forschungs_abteilungen_forschung_limnologie_flusseen/7_mitarbeiter/Mischke/HTL_Mai_09_erg.zip

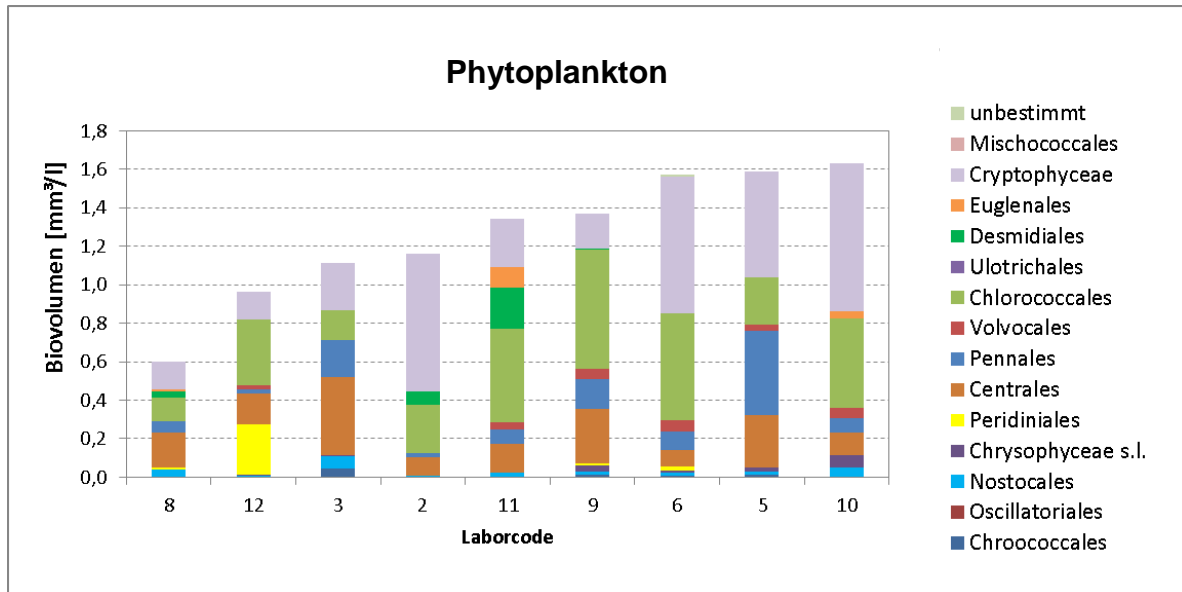


Abb.14: Biovolumen-Summen [mm³/l] taxonomischer Gruppen des Phytoplanktons, IKSE-Feldexperiment 2013

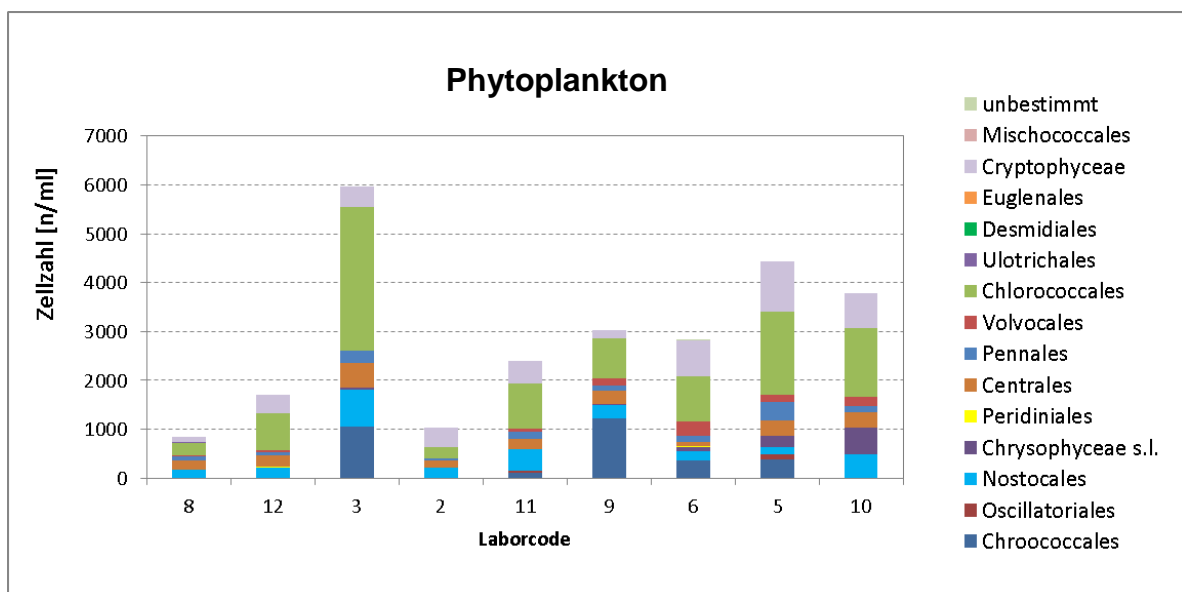


Abb.15 : Zellzahl-Summen [n/ml] taxonomischer Gruppen des Phytoplanktons, IKSE-Feldexperiment 2013

7. Zusammenfassung

Chemie

- Das 3. Gemeinsame Feldexperiment fand vom 09. – 10.09.2013 an der Mulde in Dessau/Roßlau statt. Es wurden die Matrices Wasser und Schwebstoff untersucht. Der Untersuchungsumfang war im Vergleich zum 2. Feldexperiment etwas geringer.
- Für die Matrix Wasser wurden 84 chemische Parameter aus dem Internationalen Messprogramm Elbe 2013 ausgewählt. 755 Messwerte wurden abgegeben. Von diesen Messwerten wurden 11 Werte (1,5 %) als auffällig gekennzeichnet. Die Auffälligkeiten verteilen sich auf 5 Labore. Bei 33 Parametern lagen weniger als 6 Messwerte vor, so dass eine statistische Auswertung nicht vorgenommen wurde. Bei 41 Parametern lag die RSD in dem vorgegeben Rahmen. Bei 10 Parametern (11,9 %) gab es bei den RSD Überschreitungen im Vergleich zu dem vorgegebenen Bereich.
- Für die Matrix Schwebstoffe wurden 64 Parameter aus dem Internationalen Messprogramm Elbe 2013 ausgewählt. 687 Messwerte wurden gewonnen. Davon waren 18 Werte (2,6 %) auffällig. Die Auffälligkeiten verteilen sich auf 9 Labore. Bei 3 Parametern (Chloralkane, Triphenylzinn und Bor) lagen weniger als 6 Messwerte vor. Bei 47 Parametern lag die RSD in dem vorgegeben Rahmen. Bei 14 Parametern (21,9 %) wurden die RSD im Vergleich zu dem vorgegebenen Bereich überschritten.
- Defizite in der Matrix Wasser:
Größere Schwankungen treten bei der Analytik von o-PO₄, β-HCH und Dibutylzinn auf. Bei den Elementen Cu und Fe_{gesamt und gelöst} müsste auf mögliche Kontaminationen durch die Probenahme geachtet werden. Bei Cu ist die RSD mit ca. 40 % zu hoch. Die Elemente Zn, V und As in gelöster Form liegen ebenfalls leicht über dem vorgegebenen Limit von 20 % RSD.
- Defizite in der Matrix Schwebstoff:
Die Bestimmung des Anteils der < 20 µm Fraktion unterliegt großen Schwankungen. Die Parametergruppe Trichlorbenzene ist durch 8 auffällige Werte (Minderbefunde) bei 4 Laboren gekennzeichnet. Bei den chlorierten Pestiziden gibt es beim p,p`-DDT größere Schwankungen. In der Gruppe der PCB's 28-118 liegen die RSD wesentlich über der Vorgabe von 40%. Bei den 15 PAK bestehen bei 3 Einzelverbindungen größere Abweichungen. Bei den Elementen trifft dies für Hg zu. Bei den Zinnorganika gibt es erhöhte Schwankungen bei den Mono-, Di und Tetrabutylverbindungen. Die Bestimmung der Chloralkane muss dahingehend verbessert werden, dass an der Verringerung der BG gearbeitet wird und dass falsch Positivbefunde ausgeschlossen werden.
- Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die Labore die Qualität ihrer Arbeit im Wesentlichen nachgewiesen haben. Die Ergebnisse können durch die Labore genutzt werden, in dem entweder die Qualität ihrer Arbeit bestätigt oder aber Defizite und problematische Parameter aufgezeigt wurden. Das Feldexperiment war für die Labore von hohem Nutzen. Es wird vorgeschlagen, die Durchführung der Feldexperimente fortzuführen und das 4. Feldexperiment 2015 in Tschechien zu planen.

Biologie

- Insgesamt ist einzuschätzen, dass die Vergleichbarkeit der Ergebnisse biologischer Phytoplanktonanalysen zwischen den am internationalen Messprogramm Elbe beteiligten Laboren verbesserungswürdig ist. Die Übernahme neuentwickelter europäischer Normen in die Routine der Labore könnte ein wesentlicher Schritt in dieser Richtung sein. Auch der weitere Dialog der Elbe-Biologen zu methodischen Problemen sollte diesem Ziel dienen.

Anlage 1
Ergebnisse der Auswertung
(für die Veröffentlichung im Internet gesondert im PDF-Format ausgedruckt)



IKSE-Bericht
Hydrochemiker 2013_



Foto 2: Teilnehmer am 3. Gemeinsamen Feldexperiment der IKSE

Anlage 2

Biovolumen-Summen [mm³/l] taxonomischer Gruppen des Phytoplanktons

IKSE-Feldexperiment 2013

Laborcode	8	12	3	2	11	9	6	5	10
Chroococcales			0,0457		0,0001	0,0136	0,0095	0,0140	
Oscillatoriales					0,0001			0,0010	
Nostocales	0,0385	0,0080	0,0655	0,0084	0,0212	0,0175	0,0118	0,0140	0,0480
Chrysophyceae s.l.		0,0039	0,0031	0,0009	0,0022	0,0287	0,0145	0,0210	0,0646
Peridinales	0,0135	0,2634				0,0121	0,0223		
Centrales	0,1816	0,1606	0,4085	0,0930	0,1471	0,2821	0,0827	0,2710	0,1219
Pennales	0,0551	0,0202	0,1883	0,0217	0,0790	0,1573	0,0967	0,4390	0,0728
Volvocales	0,0023	0,0228			0,0363	0,0531	0,0559	0,0330	0,0529
Chlorococcales	0,1204	0,3386	0,1546	0,2542	0,4849	0,6195	0,5581	0,2430	0,4629
Ulotrichales	0,0005								
Desmidiales	0,0359			0,0670	0,2127	0,0052			
Euglenales	0,0056				0,1082				0,0403
Cryptophyceae	0,1480	0,1462	0,2485	0,7179	0,2526	0,1822	0,7094	0,5520	0,7700
Mischococcales							0,0030		
unbestimmt							0,0087		
Gesamtergebnis	0,6014	0,9636	1,1141	1,1632	1,3443	1,3714	1,5726	1,5880	1,6334

Anlage 3

Zellvolumina [μm^3] ausgewählter Phytoplanktontaxa, IKSE-Feldexperiment 2013

Laborcode	8	12	3	2	11	9	6	5	10
<i>Anabaena</i>		37	99			65	26	90	
<i>Anabaena flos-aquae</i>				39					
<i>Anabaena sigmaidea</i>					27				
<i>Mallomonas</i>		890			402	3592	505		1400
<i>Mallomonas akrokomos</i>				170					
<i>Aulacoseira granulata</i>	1462	942	981	1136	1239	1116	1516		580
<i>Cocconeis</i>		261	1300		1022				
<i>Cocconeis pediculus</i>						4266			
<i>Cocconeis placentula</i>	2057			140			1351	600	600
<i>Ankyra</i>			102					130	1211
<i>Ankyra ancora</i>		2505		2818	3432	5183	2693		
<i>Ankyra judayi</i>	1155	352			174	392	42		
<i>Ankyra lanceolata</i>	105	286	146		121	88	163		
<i>Rhodomonas</i>	99	32	351		144		51	115	
<i>Rhodomonas lacustris</i>				66			82		110