

Meeresumwelt 1999 - 2002

Qualitätssicherung

3 Qualitätssicherung

Die Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Messergebnisse im Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee (BLMP) wird in Abstimmung mit der Arbeitsgruppe Qualitätssicherung durch die Qualitätssicherungsstelle des BLMP, die seit März 1999 fest am Umweltbundesamt als Daueraufgabe etabliert ist, wahrgenommen. Sie arbeitet in einem chemischen und biologischen Arbeitskreis und organisiert und leitet regelmäßig Sitzungen für die Arbeitsgruppe Qualitätssicherung.

Entsprechend den nationalen und internationalen Anforderungen beinhaltet das Qualitätssicherungsprogramm des BLMP die Validierung der im marinen Monitoring eingesetzten Analysenverfahren und Bestimmungsmethoden sowie Maßnahmen zur internen und externen Qualitätssicherung.

Auf der Homepage des Umweltbundesamtes existiert für die Qualitätssicherungsstelle unter www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/q-blmp.htm eine eigene Internetseite, auf der über sämtliche Aktivitäten der Qualitätssicherungsstelle berichtet wird und Berichte zu verschiedenen Themen direkt heruntergeladen werden können. Die Seite wird in regelmäßigen Abständen aktualisiert.

3.1 Interne Qualitätssicherung

Eine Voraussetzung für die Durchführung qualitätsgesicherter Untersuchungen ist die Einrichtung eines internen Qualitätsmanagementsystems in jedem Labor auf Grundlage der DIN EN ISO 17025. Für die interne Qualitätssicherung sind die Labore eigenverantwortlich zuständig, werden dabei aber durch die Qualitätssicherungsstelle unterstützt.

Autoren des Kapitels 3

PETRA SCHILLING, MICHAEL GLUSCHKE UND
PETER WOITKE

Workshops zu Analysenmethoden und Beobachtungsverfahren im BLMP-Monitoring

Von der Qualitätssicherungsstelle wurden im Berichtszeitraum mehrere Workshops zu verschiedenen Untersuchungsverfahren und Matrizes organisiert. Hervorzuheben ist der Workshop „Analysenverfahren und Qualitätssicherung zur Bestimmung von Nährstoffen, Schwermetallen und organischen Schadstoffen in Meerwasser“ (UBA [2001c]) und der von Biologen und Chemikern gemeinsam durchgeführte, matrixübergreifende Erfahrungsaustausch zum Thema „Meeresmonitoring und Qualitätssicherung“ im Mai 2002 (UBA [2002b]).

Leitlinie zur Methodvalidierung

Bereits 1999 wurde von der Qualitätssicherungsstelle eine „Leitlinie zur Methodvalidierung“ erarbeitet und den Laboratorien zur Verfügung gestellt (UBA [1999b]). Gegenwärtig wird diese Leitlinie um ein Kapitel zur „Messunsicherheit“ ergänzt.

Herstellung von Referenzmaterialien

Regelungen zur laborinternen Qualitätssicherung erfordern die Verwendung von Qualitätskontrollmaterialien, die möglichst extern zertifiziert sein sollten. Aus diesem Grund hatte die AG Qualitätssicherung beschlossen, für gelösten Gesamt-Stickstoff (DTN), gelösten Gesamt-Phosphor (DTP) und gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) jeweils ein solches Material herzustellen. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch die Qualitätssicherungsstelle, die Zertifizierung der eingestellten Konzentration in einem nationalen Ringversuch mit den am BLMP beteiligten Laboratorien im Frühjahr 1999 (UBA [1999c]). Um eine Anpassung der Qualitätskontrollmaterialien an eine unterschiedliche Salzmatrix sowie an verschiedene Konzentrationsbereiche zu gewährleisten, erfolgte die Herstellung als Konzentrat in Reinstwasser. An 15 Laboratorien wurde

jeweils eine Probe der DTN-, DTP- und DOC-Konzentrate in tiefgefrorenem Zustand auf Trockeneis verschickt. Zur Analyse dieser Lösungen konnte das jeweilige „Hausanalyseverfahren“ des teilnehmenden Labors verwendet werden.

Die ermittelten Vergleichspräzisionen zwischen 2 % und 6 %, die Übereinstimmung zwischen dem Gesamtmittelwert aller Messungen und der vorgegebenen Soll-Konzentration sowie das enge Vertrauensintervall des Mittelwerts der gemessenen DTN-, DTP- bzw. DOC-Konzentration erlauben die Verwendung der Lösungen als zertifiziertes Referenzmaterial. Auf Anfrage stellt die Qualitätssicherungsstelle den BLMP-Laboren kostenlos Proben der zertifizierten Lösungen zur Verfügung.

32 Externe Qualitätssicherung

Die Maßnahmen der externen Qualitätssicherung, wie z. B. nationale und internationale Laborvergleichsuntersuchungen, Workshops zur Harmonisierung der verwendeten Untersuchungsverfahren und externe Audits in den BLMP-Laboren, dienen zur Sicherstellung der Genauigkeit und Vergleichbarkeit der im Rahmen des BLMP erhobenen chemischen und biologischen Daten.

Durchführung von externen Audits in den BLMP-Laboratorien

Seit 2001 bietet die Qualitätssicherungsstelle die Durchführung externer Audits in den BLMP-Laboratorien an, die, mit entsprechend geschultem Personal, auf Grundlage der DIN EN ISO 17025 erfolgen und eine wichtige Hilfestellung bei der Einführung und Aufrechterhaltung eines laborinternen Qualitätsmanagementsystems sind. Ein erstes externes Audit wurde 2001 im Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) in Hildesheim durchgeführt.

Externe Qualitätssicherung der chemischen Parameter des BLMP

Im Bereich der chemischen Untersuchungen des marinen Monitorings hat sich QUASIMEME (Quality Assurance Information in Marine Environmental Monitoring in Europe) als wichtiger Ringversuchsveranstalter international etabliert.

QUASIMEME bietet für die verschiedensten Parameter mehrere Ringversuche pro Jahr an. So werden regelmäßig stabilisierte Meerwasser-Proben, homogene marine Sedimente oder Biota-Proben verschickt, in denen entsprechend den Parameter-Listen der internationalen Monitoring-Programme Nährstoffe, Schwermetalle oder verschiedene organische Schadstoffe zu bestimmen sind. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der beteiligten Laboratorien wird für jedes Labor, jede untersuchte Probe und jeden gemessenen Parameter ein sogenannter Z-Score berechnet.

Entsprechend den Vereinbarungen zur Bewertung von Ringversuchen belegen Z-Scores $|Z| < 2$ eine erfolgreiche Teilnahme des jeweiligen Labors am Ringversuch, Z-Scores zwischen 2 und 3 gelten als noch befriedigend („questionable“) und Z-Scores $|Z| > 3$ zeigen eine ungenügende Leistung des Ringversuchsteilnehmers an.

Internationale Laborvergleichsuntersuchungen, wie die von QUASIMEME angebotenen Ringversuche, berücksichtigen lediglich die durch Extraktion/Aufschluss, Clean-up und Messung bedingte Varianz der Ergebnisse, ohne den Einfluss der Probenahme und Probenvorbereitung auf den Gesamtfehler der Analysenergebnisse zu erfassen. Im Rahmen des EU-Projektes QUASH (Quality Assurance of Sampling and Sample Handling) fand im Oktober 1998 eine Vergleichsuntersuchung am Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) in Hamburg statt, mit der Probenahme und Probenvorbereitung im Nährstoff-Monitoring untersucht werden sollten. Dabei wurden aus 60-l-„Gesamt-Proben“ mit unterschiedlichen Gehalten an Phosphat, Nitrit, Nitrat, Ammonium und Silikat von jedem teilnehmenden Labor Unterproben entnommen und entsprechend ihrer in der Routine eingesetzten Methode zur Nährstoff-Messung vorbereitet. Die

Messung der Nährstoffgehalte aller vorbereiteten Unterproben erfolgte anschließend durch ein Referenzlabor (BSH), um den Einfluss der Varianz der analytischen Messung gering zu halten. Wesentlichstes Ergebnis dieser Untersuchungen war die gute Wiederhol- und Vergleichspräzision für die Mehrzahl der Nährstoffbestimmungen (Tab. 1). Relativ hohe Standardabweichungen ergaben sich, wie zu erwarten, nur bei Messungen nahe der Bestimmungsgrenze von 0,01 µmol/l für die Parameter Nitrat und Nitrit.

Vergleichsstandardabweichungen um bzw. weit unter 10 % im Bereich höherer Konzentrationen belegen, dass die unterschiedliche Probenvorbereitung durch die teilnehmenden Laboratorien keinen signifikanten Einfluss auf die Messung der Nährstoffgehalte hat und damit für den Gesamtfehler der Nährstoffbestimmungen von untergeordneter Bedeutung ist. Weitere Details zu den Ergebnissen des Workshops sind dem Abschlussbericht (UBA [1998]) zu entnehmen.

Parameter	Mittelwert [µmol/l]	Messpräzision [%]	Wiederholpräzision [%]	Vergleichspräzision [%]
OP: Oberflächenprobe (5 m)				
Phosphat-P	0,153	2,78	7,40	11,76
Silikat-Si	10,100	0,30	0,57	1,43
Ammonium-N	1,890	1,95	4,45	6,55
Nitrat+Nitrit-N	0,048	17,28	35,36	59,91
Nitrit-N	0,010	18,87	22,06	64,67
TP: Tiefenprobe (45 m)				
Phosphat-P	1,870	0,58	0,64	0,98
Silikat-Si	58,600	0,27	0,60	2,27
Ammonium-N	0,760	2,06	7,39	8,50
Nitrat+Nitrit-N	11,200	0,49	0,40	1,19
Nitrit-N	0,047	3,21	4,27	10,67

Tab. 1: Ergebnisse der Untersuchung zur Vergleichbarkeit der Probenahme und Probenvorbereitung im marinen Nährstoff-Monitoring (1998/1999, BSH, Hamburg)

Table 1: Results of a study of the comparability of sampling and sample treatment in marine nutrient monitoring (1998/1999, BSH, Hamburg)

Zur umfassenden Bewertung des Einflusses der Probenahme auf die Bestimmung von Nährstoffen wurden im Frühjahr 2000 durch das Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW), das Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein (LANU) und das Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern (LUNG) von drei Schiffen an einer BLMP-Probenahmestation auf der offenen Ostsee zeitgleich Proben aus unterschiedlichen Wassertiefen entnommen. Die Bestimmung der Nährstoffe erfolgte wiederum durch ein Referenzlabor (LUNG). In Abhängigkeit von der Konzentration zeigte sich eine vergleichbare und sehr gute Präzision der analytischen Nährstoff-Bestimmungen. Die parallel durchgeführte

Bestimmung des Salzgehaltes ergab für alle untersuchten Proben eine Vergleichspräzision von < 4 % und deutet auf eine geringe Inhomogenität des beprobten Wasserkörpers hin, möglicherweise bedingt durch den Schiffsabstand und/oder durch die Doppelprobenahme im zeitlichen Abstand von ca. 1 Stunde. Die im Unterschied dazu signifikant höheren Varianzen der gemessenen Nährstoffkonzentrationen können nicht allein durch die natürliche Variabilität des beprobten Wasserkörpers erklärt werden, sondern weisen auf einen deutlichen Einfluss der Probenahme auf die Nährstoffbestimmung hin. Um diesen Einfluss besser quantifizieren zu können, sind für die Zukunft weitere Untersuchungen durch die Qualitätssicherungsstelle geplant.

Externe Qualitätssicherung der biologischen Parameter des BLMP

Für die biologischen Parameter (Phytoplankton, Makrozoobenthos, Makrophytobenthos) des BLMP existierte bisher noch kein fest etabliertes System der Qualitätssicherung, wie es bei chemischen Untersuchungen bereits Routine ist. Die Untersuchung der Organismengemeinschaften umfasst zum einen die taxonomische Bestimmung der Arten bzw. Artengruppen und zum anderen die Individuen-Zählung bzw. Biomassebestimmung. Auf Basis dieser Daten werden dann Aussagen zum Zustand der Meeresumwelt möglich. Die dafür eingesetzten Untersuchungsverfahren sind bisher kaum oder gar nicht automatisierbar

und erfordern einen hohen personellen Aufwand. Sie sind in viel stärkerem Maße von den subjektiven Kenntnissen und Erfahrungen des einzelnen Bearbeiters abhängig, als dies bei chemischen Untersuchungen der Fall ist. Aus diesem Grund sind Anstrengungen um so dringender, die Vergleichbarkeit der im Rahmen des BLMP erhobenen biologischen Daten zu prüfen, zu gewährleisten und - so weit notwendig und möglich - zu verbessern.

Neben der Durchführung von Ringversuchen und der Förderung von Methodenentwicklungen ist deshalb ein intensiver Erfahrungsaustausch und die regelmäßige Schulung des Personals in Form von Trainingskursen und Workshops erforderlich.

Ringversuchsinhalt	Bereitstellung des Ringversuchsmaterials	Abschlußbericht, Anzahl der Teilnehmer
Artbestimmung von 25 ausgewählten Makrozoobenthosarten (UBA [2000b])	Aqua-fact International Services, Ltd. Irland	Januar 2000, 11 Teilnehmer
Artbestimmung und Zählung einer natürlichen Phytoplanktonprobe aus der Nordsee (UBA [2001a])	Forschungs- und Technologiezentrum Westküste (FTZ), Büsum	März 2001, 12 Teilnehmer
Artbestimmung ausgewählter Makrozoobenthosarten aus der Nord- und Ostsee (UBA [2002c])	Universität Rostock, Bereich Meeresbiologie	Oktober 2001, 15 Teilnehmer
Vergleichbarkeit von Chlorophyll- <i>a</i> -Bestimmungen mit verschiedenen Methoden (UBA [2002a])	Universität Rostock, Bereich Meeresbiologie	November 2002, 11 Teilnehmer

Tab. 2: Übersicht zu den im Berichtszeitraum 1999 bis 2002 abgeschlossenen biologischen Ringversuchen
 Table 2: Compilation of biological interlaboratory tests completed in 1999 to 2002

Workshopinhalt	Veranstaltungsort	Veranstaltungsdatum, Anzahl der Teilnehmer
Taxonomie der Cyanobacteria und kokkalen Grünalgen und ihre Verbreitung in der Ostsee	Biologische Station Hiddensee	18.09. – 22.09.2000, 20 Teilnehmer
Taxonomie mariner Makrophyten und ihre Bedeutung für das Monitoring im Rahmen der internationalen Meeresschutzabkommen (UBA [2001b])	Feldstation des Institutes für Meereskunde der Universität Kiel, Maasholm	27.05. – 02.06.2001, 25 Teilnehmer
Meeresmonitoring und Qualitätssicherung – 1. Erfahrungsaustausch (UBA [2002b])	Internationale Naturschutzakademie, Insel Vilm	04.11. – 06.11.2002, 25 Teilnehmer

Tab. 3: Übersicht zu den im Berichtszeitraum 1999 bis 2002 durchgeführten Workshops
 Table 3: Übersicht zu den im Berichtszeitraum 1999 bis 2002 durchgeführten Workshops

Seit 1998 werden durch die Qualitätssicherungsstelle regelmäßig biologische Ringversuche (siehe Tab. 2) und taxonomische Workshops (siehe Tab. 3) organisiert und es hat sich gezeigt, dass Laborvergleichsuntersuchungen (Ringversuche) auch für biologische Parameter machbar und sinnvoll sind und damit Defizite der Datenqualität aufgedeckt werden können.

Qualitätssicherung des Makrozoobenthos-Monitorings

Für biologische Ringversuche, bei denen die taxonomische Expertise geprüft werden soll, ist die Entwicklung entsprechend angepasster Auswerteverfahren dringend erforderlich, da es hierfür bisher weder verbindliche Bewertungskonzepte bzw. Qualitätskriterien gibt, noch auf kommerziell verfügbare Auswertesoftware zurückgegriffen werden kann.

Erste Erfahrungen wurden bei der Auswertung zweier Makrozoobenthos-Ringversuche („Artbestimmung ausgewählter Makrozoobenthosorganismen“ und „Artbestimmung ausgewählter Makrozoobenthosarten aus der Nord- und Ostsee“) gewonnen. Hier wurden verschiedene Ansätze zur Auswertung eingesetzt: die Auswertung über sogenannte Treffermaße (siehe Tab. 4) und eine statistische Analyse mit Hilfe eines Logit-Modells (UBA [2000b] und [2002c]). An den Ringversuchen hatten 11 bzw. 15 Labore teilgenommen. Ziel war es, die taxonomische Expertise der Ringversuchsteilnehmer in Bezug auf die Artbestimmung von Makrozoobenthos-Organismen aus dem BLMP-Gebiet zu überprüfen. Gleichzeitig sollten Hinweise zur Vergleichbarkeit der im Rahmen des BLMP erhobenen Daten gewonnen und mögliche Problemschwerpunkte bei einzelnen Organismengruppen erkannt werden.

Treffermaß	Trefferkategorie
1	Gattung und Art korrekt
0,75	Gattung korrekt, Art nicht benannt („sp.“)
0,50	Gattung korrekt, Art falsch
0,25	Gattung und Art falsch, nächste höhere taxonomische Zuordnung korrekt
0	nächste höhere taxonomische Zuordnung falsch

Tab. 4: Treffermaße und -kategorien für die Auswertung taxonomischer Makrozoobenthos-Ringversuche (UBA [2001])

Im Rahmen des Logit-Modells wurde ein statistischer Ansatz konstruiert, der den Schwierigkeitsgrad der taxonomischen Zuordnung sowie den Kompetenzgrad der Labore angemessen berücksichtigt. Als Maß für die Kompetenz eines Labors wurde die standardisierte Differenz Z zu dem „Kompetenzgrad eines hypothetischen Median-Labors“ berechnet, der dem Median der Kompetenzgrade aller Labore entspricht. Werte $|Z| > +2$ sprechen dafür, dass ein Labor deutlich besser und Werte $|Z| < -2$ deuten darauf hin, dass ein Labor auffallend schlechter als das

Median-Labor ist. Das Ergebnis einer solchen Auswertung ist in Abb. 1 dargestellt.

Die beiden Makrozoobenthos-Ringversuche zeigten, dass die Labore in der Lage waren, die meisten Arten sicher zu bestimmen und der Schwerpunkt zukünftiger Ringversuche auf ausgewählten Arten der Hauptgruppen Mollusca, Crustacea und Polychaeta liegen sollte. Die beiden eingesetzten Auswerteverfahren werden bei zukünftigen Ringversuchen weiter erprobt und verbessert.

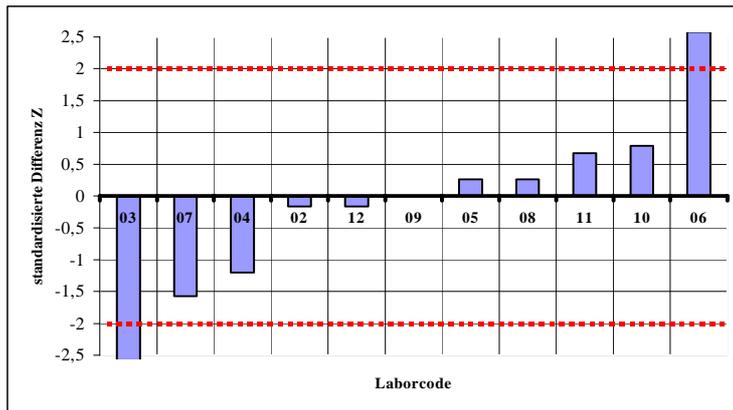


Abb. 1: Ergebnisse des Vergleichs der standardisierten Differenzen der elf am ersten Makrozoobenthos-Ringversuch beteiligten Laboratorien vom Medianlabor

Fig. 1: Results of the comparison of standardised differences between the eleven laboratories participating in the macrozoobenthos interlaboratory test and the median laboratory

Qualitätssicherung des Phytoplankton-Monitorings

Eine ganz wichtige Maßnahme der externen biologischen Qualitätssicherung sind regelmäßige, intensive Schulungen des am BLMP beteiligten Personals in Form von Trainingskursen und taxonomischen Workshops. Praktische Bestimmungsübungen am Mikroskop werden dabei von wissenschaftlichen Vorträgen begleitet, die das erforderliche Fachwissen vertiefen.

Im September 2000 fand der 3. Phytoplankton-Workshop zur Thematik „Taxonomie der Cyanobacteria und kokkalen Grünalgen und ihre Verbreitung in der Ostsee“ statt. Die sichere taxonomische Ansprache ist besonders wichtig, weil von zahlreichen Arten der sehr schwer zu bestimmenden Gruppe der Cyanobacteria die Bildung von Toxinen bekannt ist.

An dem Phytoplankton-Ringversuch „Artbestimmung und Zählung einer natürlichen Phytoplankton-Probe aus der Nordsee“, der 2001 abschließend ausgewertet wurde, hatten 11 Labore teilgenommen. Die teilnehmenden Labore sollten die in den einzelnen Proben enthaltenen Phytoplanktonarten bestimmen, auflisten und die Individuenzahl pro Art angeben. Von den 140 Gattungen und Arten, die von den

Ringversuchsteilnehmern insgesamt genannt wurden, wurden nur einige wenige Arten wirklich von allen Bearbeitern nachgewiesen (nur 15 Arten von mindestens 6 Bearbeitern). Beim überwiegenden Teil der Angaben handelte es sich somit um Einzelangaben und das vorliegende Datenmaterial erlaubte keine abschließende Einschätzung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Labore. Deshalb muss nach neuen Wegen gesucht werden, wie für die Phytoplanktonuntersuchungen die Fragenkomplexe taxonomische Bestimmung auf der einen sowie Zählung und Biomassebestimmung auf der anderen Seite in objektivierbarer Form einer sinnvollen Qualitätskontrolle unterzogen werden können.

Grundvoraussetzung für die Erhebung von Phytoplanktondaten ist eine einheitliche Artenliste, die allen Bearbeitern zur Verfügung stehen muss und deren Aktualisierung von einer Stelle zu koordinieren ist. Diese Liste muss Konventionen in Form von Vereinbarungen bzw. Definitionen für unklare oder nicht exakt zu bestimmende Gruppen und einheitliche allgemein verbindliche Größenklassen einschließen. Die ständigen Fortschritte in der Taxonomie bedürfen der regelmäßigen Beratung durch Spezialisten für einzelne Phytoplanktongruppen. Es sind weitere Anstrengungen zur Verbesserung

und Harmonisierung der Zählmethodik zu unternehmen. Die Entwicklung und Anwendung neuer Untersuchungsverfahren zur Verringerung des manuellen Aufwandes und zur besseren Dokumentation, z. B. durch den Einsatz bildverarbeitender Systeme, muss vorangetrieben werden. Es gibt offensichtliche Probleme bei der exakten Ansprache der Arten. Sie erfordern die regelmäßige, intensive Schulung des Personals. Die Teilnahme an diesen Schulungen ist im Rahmen des BLMP verpflichtend. Die Planung, Durchführung und Auswertung zukünftiger Phytoplankton-Ringversuche muss mit äußerster Sorgfalt erfolgen. Hauptaugenmerk ist dabei auf die Gewährleistung der Homogenität und die Klärung methodischer Details zu legen. Zur Abschätzung des statistischen Zählfehlers sind Mehrfachbestimmungen durchzuführen. Langfristig müssen verbindliche und allgemein anwendbare Bewertungskriterien für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Laboratorien entwickelt werden. (UBA [2001a])

Neben der mikroskopischen Bestimmung und Zählung des Phytoplanktons wird der Chlorophyll-a-Gehalt des Wassers als wichtiger Biomasseparameter für die Routineüberwachung der Algenentwicklung herangezogen. Dazu setzen die einzelnen BLMP-Labore unterschiedliche Metho-

den ein. 2002 wurde deshalb ein Ringversuch zur Vergleichbarkeit von drei verschiedenen Methoden zur Chlorophyll-a-Bestimmung (DIN 38 412 Teil 16 - Heiß-Ethanol-Extraktion, HELCOM-Combine-Manual Annex C-4 - Kalt-Ethanol-Extraktion und die laborinterne Routinemethode) mit Probenmaterial aus der Ostsee durchgeführt. An diesem Ringversuch nahmen 11 Labore teil. Die statistischen Auswertungen erfolgten mittels der Software PROLAB 2002 entsprechend der DIN 38402 Teil 42 sowie der Q-Methode in Kombination mit dem Huber-Schätzer. Darüber hinaus wurde ein im Rahmen von QUASIMEME verwendetes Auswerteverfahren (Cofino-Methode) eingesetzt. Die Bewertung der Ringversuchsergebnisse erfolgte mittels des *Zu*-Scores (Einzelheiten hierzu siehe UBA [2002a]).

In den Abb. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Auswertung nach DIN 38402 Teil 42 beispielhaft für die beiden untersuchten Proben und die drei Bestimmungsmethoden dargestellt. Überschreitungen des *Zu*-Scores von 2 sind grau hervorgehoben. Die Bewertung der Labore erfolgte nur auf Basis der *Zu*-Scores der Chlorophyll-a-Ergebnisse, weil die Ergebnisse der Pheophytinbestimmung auf Grund sehr hoher relativer Standardabweichungen nicht als reproduzierbar angesehen werden konnten.

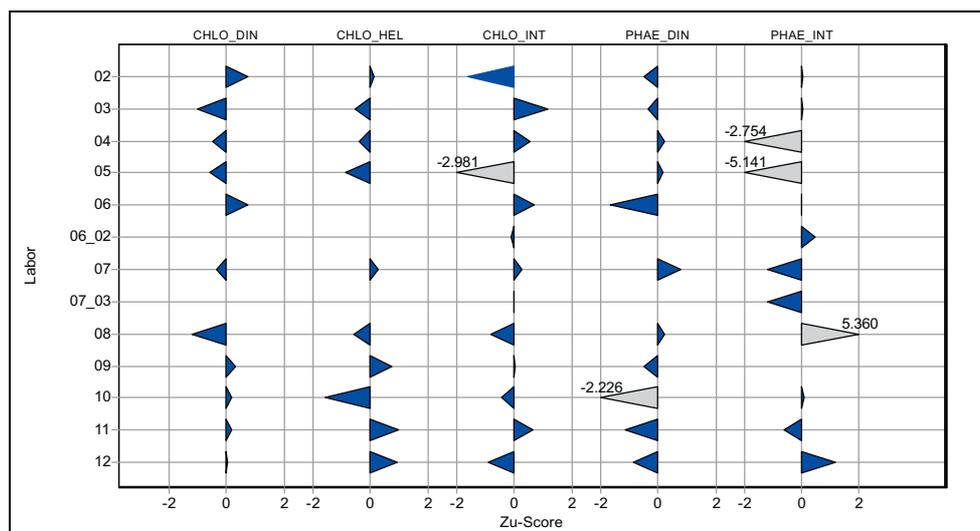


Abb. 2: Chlorophyll-a-Ringversuch 2002, *Zu*-Scores Probe 1 (Auswertung nach DIN 38402-42)

Fig. 2: Chlorophyll-a interlaboratory test 2002, *Zu*-Scores sample 1 (evaluation acc. to DIN 38402-4)

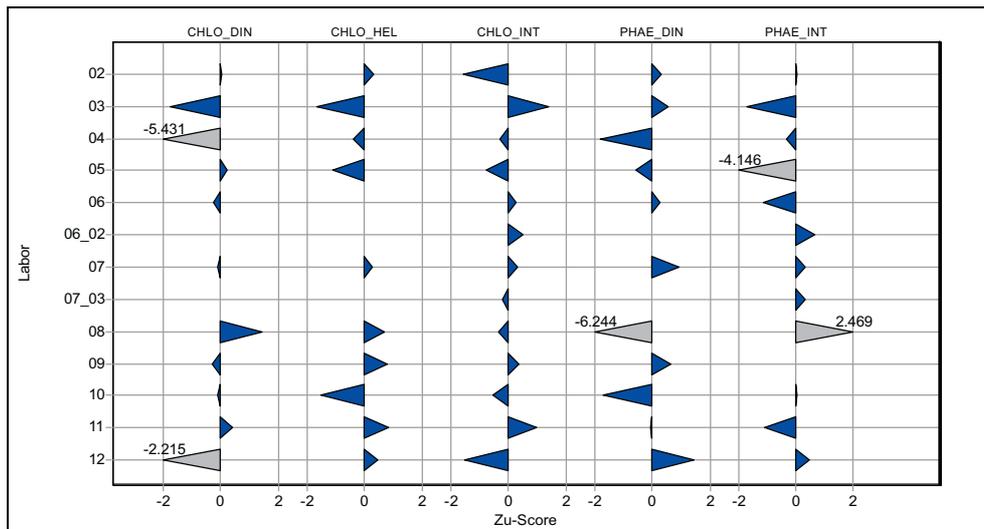


Abb. 3: Chlorophyll-a-Ringversuch 2002, *Zu*-Scores Probe 2 (Auswertung nach DIN 38402-42)

Fig. 3: Chlorophyll-a interlaboratory test 2002, *Zu*-Scores sample 2 (evaluation acc. to DIN 38402-4)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Bestimmung des Chlorophyll-a-Gehaltes mit allen drei untersuchten Analysenverfahren durchführbar ist und bei Anwendung der DIN-Methode eine relative Vergleichsstandardabweichung von ca. 24 % aufweist. Eine Streuung von ca. 30 % ergibt sich bei Anwendung der HEL-COM-Methode. Die kleinsten relativen Vergleichsstandardabweichungen konnten bei Anwendung der laborinternen Routinemethoden festgestellt werden (17 – 20 %).

Die sehr hohe Variabilität der Untersuchungsergebnisse bei den Phaeopigmentbestimmungen lässt den Schluss zu, dass keine der drei betrachteten Messmethoden eine reproduzierbare Bestimmung dieses Parameters ermöglicht. Sowohl unter Wiederhol- als auch unter Vergleichsbedingungen liegen die Standardabweichungen teilweise weit oberhalb von 50 %. Daher empfiehlt es sich, die Vorgehensweise bei der Phaeophytinbestimmung grundsätzlich zu überdenken und insbesondere nach den Einflussfaktoren zu suchen, die das Verfahren destabilisieren. Eine Überprüfung und Überarbeitung der bestehenden DIN 38412 L16 und der ISO 10260 ist anzustreben.

Qualitätssicherung des Makrophytobenthos-Monitorings

Im Mai 2001 fand in Maasholm der 1. Makrophytobenthos-Workshop zur „Taxonomie mariner Makrophyten und ihre Bedeutung für das Monitoring im Rahmen der internationalen Meeresschutzabkommen“ statt, bei dem neben Probenahmen vor Ort und zahlreichen Bestimmungsübungen unter Anleitung ausländischer Experten Vorträge gehalten und in Arbeitsgruppen die Anforderungen der EU-WRRL an das Makrophyten-Monitoring im marinen Bereich diskutiert wurden. Es ist vorgesehen, in etwa dreijährigem Abstand regelmäßig weitere Workshops zum Makrophytobenthos durchzuführen (UBA [2001b]).

Zusammenfassung

Die Qualitätssicherungsstelle des Bund/Länder-Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP) am UBA hat sich in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Qualitätssicherung im Berichtszeitraum durch zahlreiche Aktivitäten um die Sicherstellung der Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Messergebnisse im BLMP bemüht.

Für die interne Qualitätssicherung sind die Labore eigenverantwortlich zuständig. Unterstützung erhalten sie dabei durch die Qualitätssicherungsstelle in dem z. B. eine „Leitlinie zur Methodenvalidierung“ erarbeitet wurde und Referenzmaterialien für die Parameter gelöster Gesamt-Stickstoff (DTN), gelöster Gesamt-Phosphor (DTP) und gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) hergestellt und kostenlos bereitgestellt werden konnten.

Zu den externen Qualitätssicherungsaktivitäten gehören die regelmäßige Organisation und Durchführung biologischer Ringversuche und taxonomischer Workshops für die Bereiche Phytoplankton, Chlorophyll-*a*, Makrophyto- und Makrozoobenthos. Auch die Möglichkeit der Durchführung externer Audits durch die Qualitätssicherungsstelle in den BLMP-Laboratorien auf Grundlage der DIN EN ISO 17025 wurde in Anspruch genommen. Es erfolgten Untersuchungen zur Vergleichbarkeit der Probenahme und Probenvorbereitung im marinen Nährstoff-Monitoring und es wurde ein matrixübergreifende Erfahrungsaustausch zum Thema „Meeresmonitoring und Qualitätssicherung“ im Mai 2002 durchgeführt.

Informationen über die Aktivitäten der Qualitätssicherungsstelle stehen im Internet zur Verfügung. Unter: www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/q/blmp.htm können Berichte zu den verschiedenen Themen direkt heruntergeladen werden.

Summary

The Quality Assurance Panel of the North Sea and Baltic Sea Monitoring Programme of Federal Government and the Federal States (German Marine Monitoring Programme, GMMP) and the Working Group on Quality Assurance have been very active and have striven to ensure the accuracy and comparability of the results of measurement in the GMMP.

The GMMP-laboratories themselves are responsible for the internal quality assurance. They are supported by the Quality Assurance Panel which compiled a guideline for the validation of methods. Furthermore, reference material for dissolved total nitrogen (DTN), dissolved total phosphorous (DTP) and dissolved organic carbon (DOC) was produced and is now available for the laboratories free of charge.

The regular organization and realisation of biological ring tests and taxonomical workshops for phytoplankton, chlorophyll-*a*, macrophytobenthos and macrozoobenthos are part of the external quality assurance activities. Additionally, the Quality Assurance Panel has been given the opportunity for external audits in the GMMP-laboratories on basis of the DIN EN ISO 17025. Investigations into the comparability of sampling and sample preparation in the marine nutrient monitoring were carried out and in May 2002 a comprehensive workshop “Marine Monitoring and Quality assurance” took place.

The Quality Assurance Panel has its own web site www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/q/blmp.htm where the download of reports is possible.

Literatur

- UBA/BSH, 1998: BLMP-Workshop "Nährstoffbestimmung im marinen Monitoring", 21. - 22. Oktober 1998, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg-Sülldorf, Abschlußbericht Oktober 1998.
- UBA/BfA, 1999a: "Quash – WP2 „Lipid and Water as Cofactors“, report on a German Interlaboratory Study „Determination of Dry Matter and Total Lipids in Fish“, report June 1999.
- UBA 1999b: Leitlinie zur Methodvalidierung, AG "Qualitätssicherung" Bund/Länder-Meßprogramm Nord- und Ostsee. J. Wellnitz, U. Harms und C. Schöneborn.
- UBA 1999c: Zertifizierung eines Qualitätskontrollmaterials DTN, DTP und DOC, Abschlußbericht des Ringversuchs April 1999.
- UBA, 2000a: Erfahrungsaustausch „Analyseverfahren und Qualitätssicherung im marinen Sediment-Monitoring“, 04.07.-05.07.2000, Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz. Zusammenstellung der Beiträge Juli 2000.
- UBA, 2000b: 1. Makrozoobenthos-Ringversuch „Artbestimmung ausgewählter Makrozoobenthosarten“, Bericht Januar 2000.
- UBA, 2001a: 3. Phytoplankton-Ringversuch „Artbestimmung und Zählung einer natürlichen Phytoplanktonprobe aus der Nordsee“, Bericht März 2001.
- UBA, 2001b: 1. Makrophyten-Workshop „Taxonomie mariner Makrophyten und ihre Bedeutung für das Monitoring im Rahmen der Internationalen Meeresschutzabkommen“, Bericht Dezember 2001.
- UBA, 2001c: Erfahrungsaustausch „Analyseverfahren und Qualitätssicherung zur Bestimmung von Nährstoffen, Schwermetallen und organischen Schadstoffen in Meerwasser“, 02.07.-04.07.2001, Internationale Naturschutzakademie Insel Vilm. Zusammenstellung der Beiträge Juli 2001.
- UBA, 2002a: 1. Chlorophyll-a-Ringversuch „Vergleichbarkeit von Chlorophyll-a-Bestimmungen an Probenmaterial aus der Ostsee“, Abschlußbericht November 2002.
- UBA, 2002b: Erfahrungsaustausch „Meeresmonitoring und Qualitätssicherung“, 05.11.-06.11.2002, Internationale Naturschutzakademie Insel Vilm. Zusammenstellung der Beiträge November 2002.
- UBA, 2002c: 3. Makrozoobenthos-Ringversuch „Artbestimmung ausgewählter Makrozoobenthosarten aus der Nord- und Ostsee“, Bericht Oktober 2001, korrigierte Fassung Mai 2002.