

Texte

01
07

ISSN
1862-4804

Harmonisierung und Qualitätssicherung im Marinen Monitoring

Umwelt
Bundes
Amt 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 204 22 214
UBA-FB 000950



Harmonisierung und Qualitätssicherung im Marinen Monitoring

von

Dr. Barbara Deutsch
Dr. Günther Nausch

Leibniz Institut für Ostseeforschung Warnemünde Sektion
Meereschemie

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Die in den Beiträgen geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 2.5
Dr. Michael Gluschke

Dessau, Januar 2007

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3. Wasserwirtschaft
4. Titel des Berichts Harmonisierung und Qualitätssicherung im Marinen Monitoring		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Deutsch, Barbara, Dr. Nausch, Günther, Dr.	8. Abschlußdatum 30.09.2006	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Leibniz Institut für Ostseeforschung Warnemünde Seestr. 15 18119 Rostock	9. Veröffentlichungsdatum	
	10. UFOPLAN-Nr. 204 22 214	
	11. Seitenzahl 58	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, D-06813 Dessau	12. Literaturangaben 8	
	13. Tabellen und Diagramme 28	
	14. Abbildungen 8	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der im Rahmen der Meeresüberwachung gewonnenen Monitoring-Daten ist eine Harmonisierung und die Qualitätssicherung der eingesetzten Untersuchungsverfahren zwingend erforderlich. Speziell für die Probenahme von Meerwasser, die in der Regel vom Schiff aus erfolgt und die für das deutsche Meeresmonitoring von den Einrichtungen im Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee (BLMP) regelmäßig sowohl im Küstenbereich als auch auf der offenen See durchgeführt wird, liegen bisher keine ausreichenden Informationen vor. Aus diesem Grund sollte in einem UFOPLAN-Vorhaben durch zwei exakt geplante Probenahmen an ausgewählten BLMP-Stationen in der westlichen Ostsee der Einfluss der Probenahme auf ausgewählte Monitoring-Parameter ermittelt werden. Die dafür notwendigen Schiffseinsätze sind von drei BLMP-Einrichtungen (Landesumweltämter Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern, Leibniz Institut für Ostseeforschung, IOW) durchgeführt worden. Die Untersuchungen der zeitgleich genommenen Proben auf Sauerstoff, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat sowie den Summenparameter Gesamthosphor erfolgten in einem Labor (IOW). Die Auswertung der Daten mittels robuster ANOVA erfolgte durch die Qualitätssicherungsstelle am Umweltbundesamt. Die Ergebnisse zeigen, dass für alle untersuchten Parameter die Varianz der Probenahme klein ist und der Einfluss der Probenahme auf die Analysenergebnisse als gering einzustufen ist, sofern sie von geschultem und motiviertem Personal durchgeführt wird. Die Untersuchungen liefern einen eindeutigen Beweis, dass die Probenahme keinen wesentlichen Einfluss auf die Vergleichbarkeit von marinen Nährstoff- und Sauerstoffdaten hat, auch wenn unterschiedliche Einrichtungen an einem gemeinsamen Messprogramm beteiligt sind.		
17. Schlagwörter Probenahme, Harmonisierung, Vergleichsuntersuchungen, Meeresmonitoring		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3. water management
4. Report Title Harmonization and quality assurance of marine monitoring		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Deutsch, Barbara, Dr. Nausch, Günther, Dr.	8. Report Date 30.09.2006	
6. Performing Organisation (Name, Address) Baltic Sea Research Institute Seestr. 15 18119 Rostock	9. Publication Date	
	10. UFOPLAN-Ref. No. 204 22 214	
	11. No. of Pages 58	
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, D-06813 Dessau	12. No. of Reference 8	
	13. No. of Tables, Diagrams 28	
	14. No. of Figures 8	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract To ensure the comparability of marine monitoring data collected during various national and international monitoring programmes, harmonization and quality assurance of the applied sampling and analytical methods is necessary. Especially for the sampling of sea-water from coastal and off shore waters, which is usually realised from the research vessels of the participating institutions of the National German Monitoring Programme for the North Sea and the Baltic Sea (GMMP), only insufficient information is available. Therefore, this research project with two collaborative trials in sampling was initiated by the Quality Assurance Panel of the GMMP to determine sampling influence on selected monitoring parameters (nutrients, oxygen, total phosphorus). Three GMMP institutions (Baltic Sea Research Institute Warnemuende, Agency for Environment, Nature Conservation and Geology of the federal state Mecklenburg-Western Pomeranian, Environmental Protection Agency of the federal state Schleswig-Holstein) participated with their research vessels. The simultaneous collected samples were analysed for oxygen, ammonium, nitrate, nitrite, phosphate, silicate, and total phosphorous (TP) concentrations on board the research vessel Professor Albrecht Penck and in the laboratory of the Marine Chemistry department of the Baltic Sea Research Institute Warnemuende. The Quality Assurance Panel of the GMMP has applied the robust ANOVA to the resultant data for estimating the uncertainty and its components. The results indicate that for all investigated parameters variance of sampling is small, and if sampling is carried out by skilled, motivated personnel the influence of sampling on concentration measurements is of minor importance. Furthermore, the results of this study show clearly, that sampling has no influence on the comparability of marine nutrient and oxygen data, even if there are several institutions participating in a joint monitoring programme.		
17. Keywords Sampling, harmonization, collaborative trial in sampling, marine monitoring		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

1	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	6
2	Abkürzungsverzeichnis	10
3	Einleitung	11
4	Probenahme	13
4.1	Vergleichsmessungen	13
4.2	Zusatzexperimente	16
5	Analytik	18
5.1	Sauerstoff	19
5.2	Ammonium	19
5.3	Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat	20
5.4	Gesamtphosphor TP	20
6	Statistische Auswertung	21
7	Ergebnisse	24
7.1	Vergleichsmessungen	24
7.1.1	Sauerstoff	25
7.1.2	Ammonium	26
7.1.3	Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat	28
7.1.4	Gesamtphosphor (TP)	34
7.2	Statistische Auswertung der Vergleichsmessungen mittels der robusten ANOVA (RANOVA)	37
7.3	Zusatzexperimente	42
7.3.1	Vergleich unterschiedlicher Probenahmeflaschen	42
7.3.2	Probenahme Sauerstoff	43
8	Fazit der Untersuchung	46
8.1	Sauerstoff	46
8.2	Ammonium	46
8.3	Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat	47
8.4	Gesamtphosphor TP	47

9	Zusammenfassung.....	48
10	Literaturverzeichnis.....	49
11	Anhang.....	50

1 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildung 4.1: Übersicht über die angefahrenen Stationen.	13
Abbildung 4.2: Salzgehalts- und Temperaturprofile der für die Vergleichsmessungen angefahrenen Stationen (a, b: Januar; c-e: März).	14
Abbildung 4.3: Schema des Probenahmedesigns für die Vergleichsmessung.	15
Abbildung 4.4: Salzgehalts- und Temperaturprofile der für die Zusatzexperimente angefahrenen Stationen (a, b: Januar; c-e: März).....	17
Abbildung 7.1: Box-Whisker Plots der gemessen Nährstoffkonzentrationen für die erste Vergleichsmessung im Januar 2006. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.....	33
Abbildung 7.2: Box-Whisker Plots der gemessen Nährstoffkonzentrationen für die zweite Vergleichsmessung im März 2006. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.....	34
Abbildung 7.3: Box-Whisker Plots der gemessen TP-Konzentrationen für die Vergleichsmessungen. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.....	36
Abbildung 7.4: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme, Analyse an der Gesamtvarianz, für die verschiedenen Datensätze.	42
Tabelle 4.1: Übersicht über die für die Vergleichsmessung angefahrenen Stationen und beprobten Tiefen.	13
Tabelle 4.2: Übersicht über die für das Zusatzprogramm angefahrenen Stationen und beprobten Tiefen.	16

Tabelle 5.1: Bestimmungsgrenzen und Methodenpräzisionen der Nährstoffanalysen entnommen aus Grasshoff et al. [5].....	19
Tabelle 6.1: Definition der Terminologie und Berechnung der Varianzkomponenten durch ANOVA.	22
Tabelle 7.1: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Sauerstoffgehalte (angegeben in ml/l) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.	25
Tabelle 7.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Sauerstoffgehalte (angegeben in ml/l) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.	26
Tabelle 7.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Ammonium-konzentrationen (angegeben in $\mu\text{mol/l}$) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.	27
Tabelle 7.4: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Ammoniumkonzentrationen (angegeben in $\mu\text{mol/l}$) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.	27
Tabelle 7.5: Nitrat-, Nitrit-, Phosphat- und Silikatkonzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die Vergleichsmessung im Januar.	28
Tabelle 7.6: Nitrat-, Nitrit-, Phosphat- und Silikatkonzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die Vergleichsmessung im März.	30
Tabelle 7.7: TP-Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die 1. Vergleichsmessung.....	35
Tabelle 7.8: TP-Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die 2. Vergleichsmessung.....	36
Tabelle 7.9: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den gesamten Datensatz. Zu beachten ist, dass für den Parameter Sauerstoff auf Grund der technisch nicht möglichen Parallelanalyse die Varianzkomponente Analyse nicht bestimmt werden konnte.	38

Tabelle 7.10: Relative Messunsicherheiten für alle Parameter beider Vergleichsmessungen, jeweils berechnet aus dem gesamten Datensatz	39
Tabelle 7.11: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den Datensatz alle Schiffe, alle Stationen, eine Tiefe (Januar: Oberfläche; März: Tiefenprobe). Zu beachten ist, dass für den Parameter Sauerstoff aufgrund der technisch nicht möglichen Parallelanalyse die Varianzkomponente Analyse nicht bestimmt werden konnte.	40
Tabelle 7.12: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den Datensatz ein Schiff, alle Stationen, alle Tiefen, für die Forschungsschiffe PAP und STRE.	41
Tabelle 7.13: Nährstoffkonzentrationen und Sauerstoffgehalte bei der Verwendung unterschiedlicher Probenahmeflaschen. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen aus 20 Einzelmessungen für die Nährstoffproben und 5 Einzelmessungen für die Sauerstoffproben.	43
Tabelle 7.14: Gemessene Sauerstoffgehalte in von unterschiedlichen Probenehmern genommenen Proben.	43
Tabelle 7.15: Sauerstoffgehalte (ml/l) von Proben abgefüllt in Flaschen des IOW und des LUNG in Abhängigkeit von der Schüttelzeit (Mittelwert und Standardabweichung von 6 Einzelmessungen).	44
Tabelle 11.1: Gemessene Einzelwerte der Sauerstoffmessungen in ml/l.	50
Tabelle 11.2: Einzelwerte der Ammoniumkonzentrationen in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).	51
Tabelle 11.3: Einzelwerte der Ammoniumkonzentrationen in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).	52
Tabelle 11.4: Einzelwerte der Nitrat- (NO_3^-) und Nitritkonzentrationen (NO_2^-) in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).	53
Tabelle 11.5: Einzelwerte der Nitrat- (NO_3^-) und Nitritkonzentrationen (NO_2^-) in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).	54

Tabelle 11.6: Einzelwerte der Phosphat- (PO_4^-) und Silikatkonzentrationen (SiO_4^-) in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).....	55
Tabelle 11.7: Einzelwerte der Phosphat- (PO_4^-) und Silikatkonzentrationen (SiO_4^-) in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).....	56
Tabelle 11.8: Gemessene Einzelwerte der TP-Messung in $\mu\text{mol/l}$ für die erste Vergleichsmessung (Januar).....	57
Tabelle 11.9: Gemessene Einzelwerte der TP-Messung in $\mu\text{mol/l}$ für die zweite Vergleichsmessung (März).....	58

2 Abkürzungsverzeichnis

AMC:	<u>A</u> nal ^y tical <u>M</u> ethods <u>C</u> ommittee (Royal Society of Chemistry, London)
ANOVA:	Varianzanalyse (<u>a</u> nalysis <u>o</u> f <u>v</u> ariance)
BLMP:	<u>B</u> und- <u>L</u> änder- <u>M</u> essprogramm
CTD:	Leitfähigkeit, Temperatur, Tiefe (<u>c</u> onductivity, <u>t</u> emperature, <u>d</u> epth)
FS:	Forschungsschiff
HAI:	MS Haithabu
HELCOM:	Helsinki-Kommission (<u>H</u> elsinki <u>C</u> ommission)
IOW:	Leibniz <u>I</u> nstitut für <u>O</u> stseeforschung <u>W</u> arnemünde
LANU:	<u>L</u> andesamt für <u>N</u> atur und <u>U</u> mwelt des Landes Schleswig-Holstein
LUNG:	<u>L</u> andesamt für <u>U</u> mwelt, <u>N</u> aturschutz und <u>G</u> eologie Mecklenburg-Vorpommern
MS:	Motorschiff
MW:	Arithmetischer Mittelwert
OSPAR:	<u>O</u> slo- <u>P</u> aris-Kommission
PAP:	FS Professor Albrecht Penck
RANOVA:	Robuste Varianzanalyse
STD:	Standardabweichung
STRE:	MS Strelasund
TP:	Gesamtphosphor (<u>t</u> otal <u>p</u> hosphorus)
u:	Messunsicherheit

3 Einleitung

Im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) wird das deutsche Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee (BLMP) neu konzipiert. Auch im HELCOM-Bereich findet gegenwärtig eine Überarbeitung des Monitoringprogramms zur Überwachung der Ostsee statt. Bereits Ende 2006 sollen die neuen Monitoringprogramme umgesetzt sein. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der deutschen Monitoring-Daten im Küstenbereich (EU-WRRL, BLMP) und auf offener See (HELCOM, OSPAR, BLMP), die unter unterschiedlicher Verantwortung (Bund bzw. Länder) erhoben werden, ist eine Harmonisierung und die Qualitätssicherung der in diesen Programmen eingesetzten Untersuchungsverfahren von entscheidender Bedeutung.

Während die Analytik der anorganischen Nährstoffe Ammonium, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Silikat, des Summenparameters Gesamtphosphor sowie des Sauerstoffs auf weitgehend standardisierten Methoden basiert [1, 2, 3], und die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse durch zahlreiche internationale und nationale Ringversuche gesichert ist, wurde der eigentlichen Probenahme und ihrem Einfluss auf die Analysenergebnisse bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Probenahmegeräte (Wasserschöpfer), der eigentliche Probenahmevergung (Sampling) und Probenahmeflaschen (Material, Reinigung) sowie Qualifizierung der Mitarbeiter können entscheidenden Einfluss auf das Analysenergebnis haben. Dem Einfluss der Probenahme kommt besonders dann Bedeutung zu, wenn verschiedene messende Einrichtungen am gleichen Programm beteiligt sind.

Aus diesem Grund ist es zwingend erforderlich, Verfahren der Probenahme von Meerwasser weiter zu vereinheitlichen und deren Einfluss auf die Analysenergebnisse zu ermitteln.

In diesem Vorhaben wurden die im deutschen Meeresmonitoring eingesetzten Probenahmeverfahren und ihr Einfluss auf die Untersuchungsparameter Nährstoffe und Sauerstoff systematisch untersucht. Hierzu wurden zwei

Probenahmen mit den Schiffen FS Professor Albrecht Penck (IOW), MS Haithabu (LANU) und MS Strelasund (LUNG) an drei Stationen in der Mecklenburger Bucht (Ostsee) durchgeführt. In festgelegten Tiefen wurden von allen Schiffen zeitgleich Wasserproben genommen, in einheitliche Probenahmeflaschen abgefüllt und anschließend am IOW analysiert. Anhand einer statistischen Auswertung mittels robuster ANOVA [4] wurde der Einfluss der Probenahme auf die Analysenergebnisse bestimmt. Zusätzlich durchgeführte Untersuchungen befassten sich außerdem mit dem Einfluss unterschiedlicher Probenahmeflaschen auf die Analyseergebnisse, bzw. mit der Sensibilität der Probenahme für die Sauerstoffbestimmung.

4 Probenahme

4.1 Vergleichsmessungen

Die zwei Probenahmen zur Vergleichsmessung fanden am 11.01.06 und 15.03.06 statt. Eine Übersicht der angefahrenen Stationen und der beprobten Tiefen bietet Tabelle 4.1. bzw. Abbildung 4.1. Aufgrund eines Defektes bei MS Haitabu konnte die 2. Probenahme (15.03.06) nur mit den Forschungsschiffen FS Professor Albrecht Penck und MS Strelasund erfolgen.

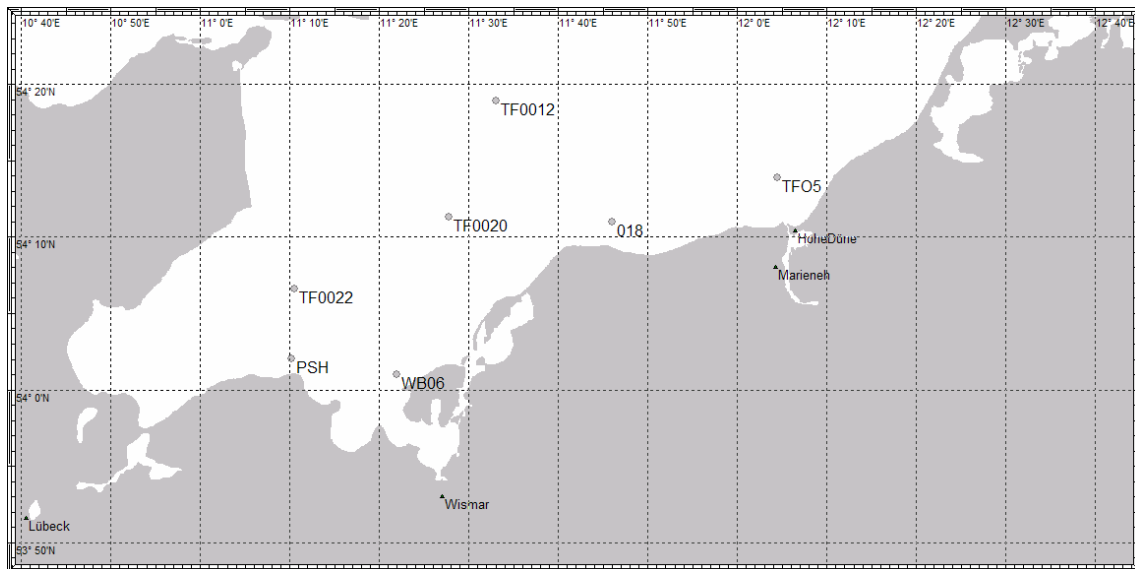


Abbildung 4.1: Übersicht über die angefahrenen Stationen.

Tabelle 4.1: Übersicht über die für die Vergleichsmessung angefahrenen Stationen und beprobten Tiefen.

	Stationen	geogr. Breite	geogr. Länge	beprobte Tiefen [m]
Ausfahrt 1 (11.01.2006)	WB06	54° 01.00' N	11° 22.00' E	0; 9
	PSH	54° 02.01' N	11° 10.22' E	0; 15
Ausfahrt 2 (15.03.2006)	WB06	54° 01.00' N	11° 22.00' E	5; 10
	PSH	54° 02.01' N	11° 10.22' E	5; 20
	TF0022	54° 06.60' N	11° 10.20' E	5; 15

Die Schiffe haben an den Stationen geankert, die maximale Entfernung zwischen den einzelnen Schiffen war ca. 100 m.

Die Auswahl der Tiefen erfolgte nach Auswertung eines zuvor aufgenommenen Salzgehalts- und Temperaturprofils mittels einer CTD-Sonde (Abbildungen 4.2 a-e). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Probenahme in einer homogenen Wasserschicht durchgeführt wurde, die keine Gradienten in Salzgehalt und Temperatur aufwies. Dadurch war garantiert, dass alle Schiffe Proben aus demselben Wasserkörper entnehmen.

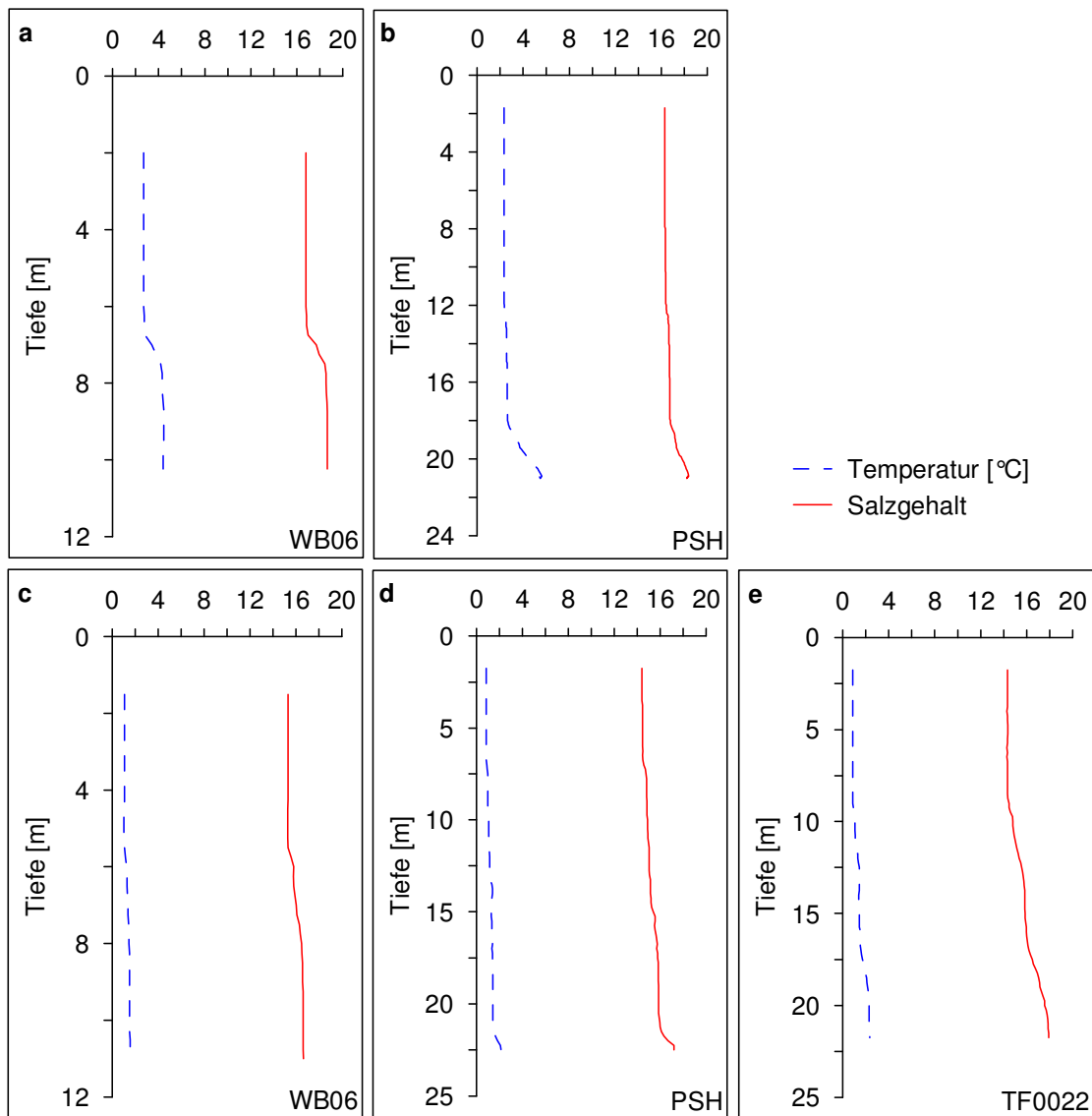


Abbildung 4.2: Salzgehalts- und Temperaturprofile der für die Vergleichsmessungen angefahrenen Stationen (a, b: Januar; c-e: März).

In Abbildung 4.3 ist das experimentelle Design der Vergleichsmessungen schematisch dargestellt.

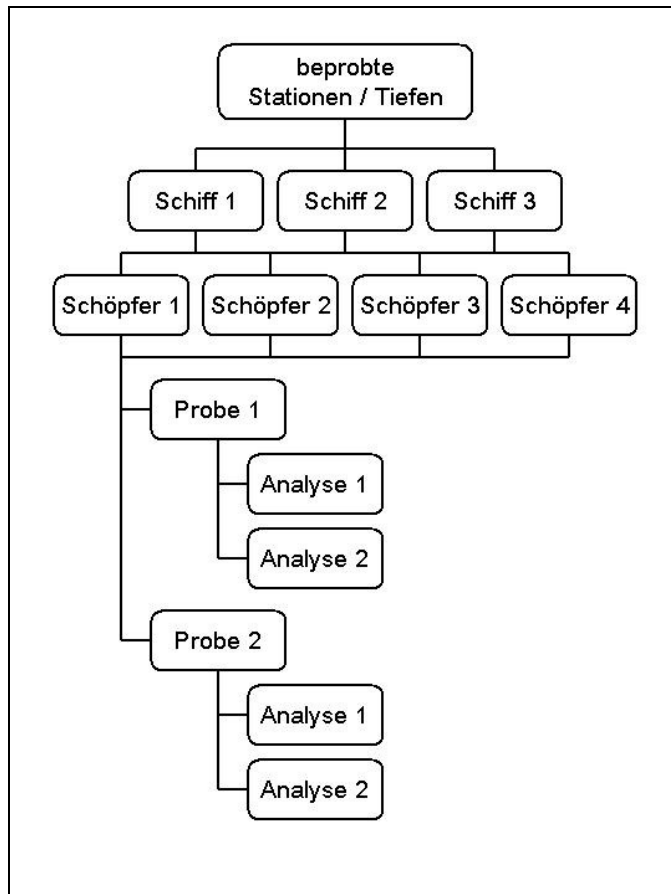


Abbildung 4.3: Schema des Probenahmedesigns für die Vergleichsmessung.

In jeder Wassertiefe wurden je Schiff vier Wasserschöpfer geschlossen. Aus jedem Wasserschöpfer wurden eine Sauerstoffprobe und zwei Flaschen für die Nährstoffanalytik abgefüllt. Das Abfüllen der Proben aus den Wasserschöpfern der eingesetzten Kranzwasserschöpfer erfolgte vom jeweiligen Probenehmer an Bord der Forschungsschiffe in Probenahmeflaschen des IOW, welche auch bei den routinemäßig durchgeführten Monitoringfahrten zur Anwendung kommen. Die Verwendung einheitlicher Probenahmeflaschen garantiert, dass mögliche Fehler durch unterschiedliche Flaschen (Material, Alter, Reinigung) vermieden werden. Die Nährstoffflaschen (500 ml) wurden mehrmals mit dem Probenwasser vorgespült und anschließend randvoll gefüllt. Für die

Sauerstoffbestimmung wurden die Wasserproben luftblasenfrei in 50ml-Winklerflaschen abgefüllt, wobei das Flaschenvolumen dreimal mit dem Probenwasser erneuert wurde. Nach der Zugabe der Reagenzien wurde die Flasche luftblasenfrei verschlossen und für mindestens 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach Beendigung der Probenahme wurden die abgefüllten Wasserproben zur weiteren Bearbeitung auf das FS Professor Albrecht Penck verbracht.

Insgesamt wurden bei jeder Vergleichsmessung 96 Wasserproben für die Nährstoffanalytik, sowie 48 Sauerstoffproben genommen.

4.2 Zusatzexperimente

Zusätzlich zu den Vergleichsmessungen wurden an Bord des FS Professor Albrecht Penck weitere Untersuchungen hinsichtlich der Verwendung unterschiedlicher Probenahmeflaschen und der Sensibilität der Probenahme für die Sauerstoffbestimmung durchgeführt. Während der ersten Ausfahrt (12.01.2006) wurden aus jeweils einer Tiefe Wasserproben sowohl in Nährstoff- und Sauerstoffflaschen des IOW als auch des LUNG abgefüllt und auf mögliche Unterschiede in den Nährstoffkonzentrationen und im Sauerstoffgehalt hin analysiert. Eine Übersicht über die angefahrenen Stationen bietet Tabelle 4.2 bzw. Abbildung 4.1. Die Auswahl geeigneter Tiefen erfolgte auch hier nach Auswertung eines CTD-Profiles (Abbildungen 4.4 a-e).

Tabelle 4.2: Übersicht über die für das Zusatzprogramm angefahrenen Stationen und beprobten Tiefen.

	Stationen	geogr. Breite	geogr. Länge	beprobte Tiefe [m]
Ausfahrt 1 (12.01.2006)	PSH	54° 02.01' N	11° 10.22' E	15
	TF0012	54° 18.89' N	11° 33.05' E	9
Ausfahrt 2 (14.03.2006)	TFO5	54° 13.91' N	12° 04.47' E	0
	018	54° 11.00' N	11° 46.00' E	0
	TF0020	54° 11.30' N	11° 27.80' E	3,5

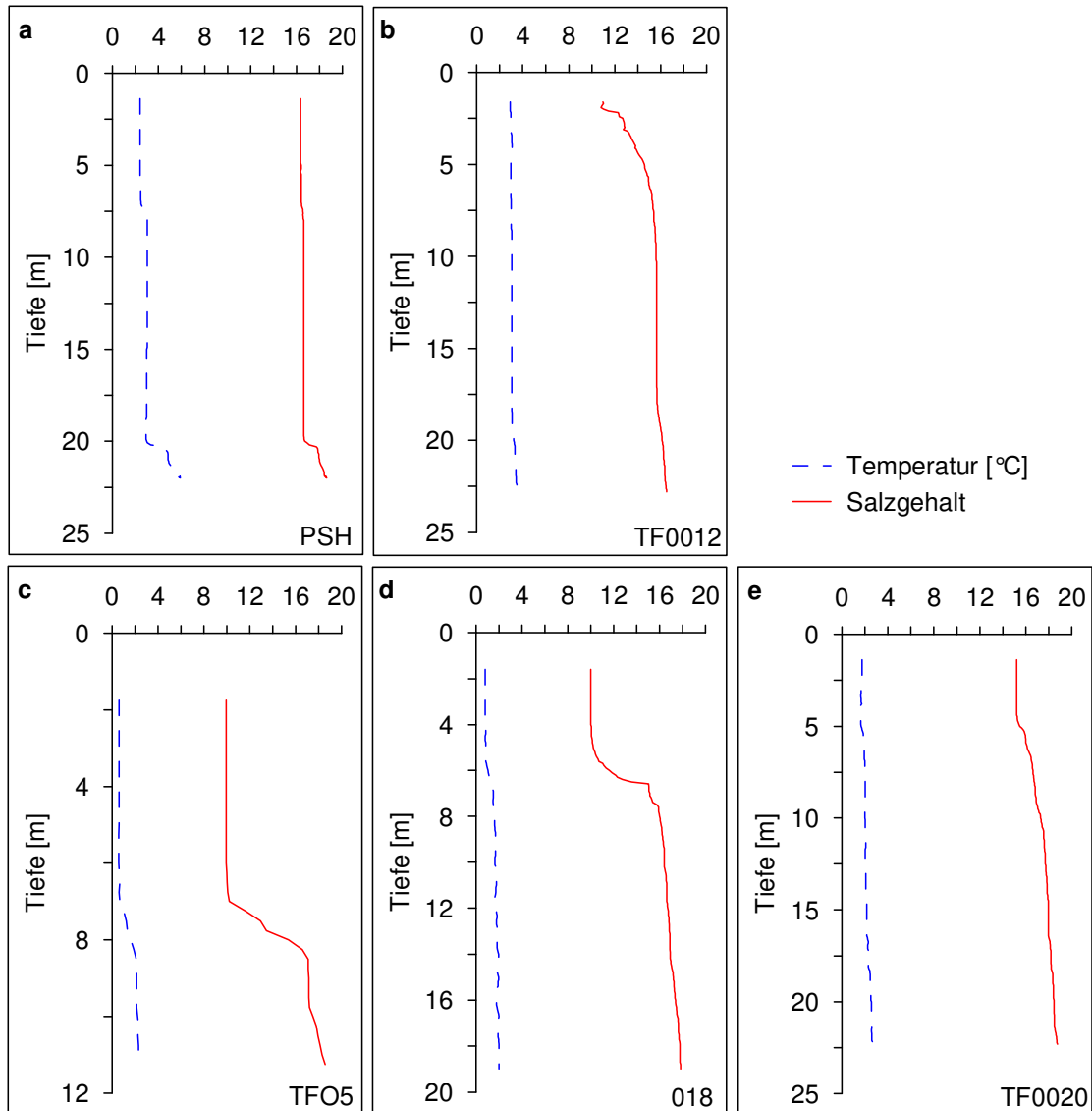


Abbildung 4.4: Salzgehalts- und Temperaturprofile der für die Zusatzexperimente angefahrenen Stationen (a, b: Januar; c-e: März).

Bei beiden Fahrten sollte auch der Einfluss der Probenahme auf die gemessenen Sauerstoffgehalte untersucht werden. Hierzu wurden in einer Tiefe 5 Wasserschöpfer geschlossen, und aus jedem Wasserschöpfer wurden von einem anderen Probenehmer 6 (1. Ausfahrt) bzw. 4 (2. Ausfahrt) Sauerstoffproben abgefüllt. Außerdem wurde während der 2. Ausfahrt ermittelt, ob die Schüttelzeit (30 bzw. 60 Sekunden) nach der Zugabe der Reagenzien einen Einfluss auf die gemessenen Sauerstoffgehalte hat.

5 Analytik

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentrationen sowie der Sauerstoffgehalte der Wasserproben wurde direkt an Bord von FS Professor Albrecht Penck durchgeführt. Alle weiteren Analysen erfolgten im Labor für Nährstoffanalytik der Sektion Meereschemie des IOW. Die Durchführung aller Analysen in einem Labor garantierte, dass mögliche analytische Differenzen ausgeschlossen werden. Die Überprüfung von Unterschieden in der Analyse verschiedener Labore erfolgt in internationalen Vergleichsmessungen (z.B. Quasimeme). Durch die Verwendung einheitlicher Probenahmeflaschen und die gesamte Durchführung der Analytik in einem Labor waren ideale Voraussetzungen geschaffen, um den Einfluss der Probenahme auf die Analyseergebnisse zu ermitteln. Für die Analyse von Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat wurden die Wasserproben an Bord über vorgeglühte Whatman GFF-Filter filtriert und das Filtrat eingefroren. Die Proben für die Gesamtphosphor-Messung (TP) wurden unfiltriert in Rollrandgläser abgefüllt (40 ml) und ebenfalls eingefroren.

Für die anorganischen Nährstoffe gibt es international akzeptierte Bestimmungsgrenzen und Methodenpräzisionen [5].

Die Methodenpräzision wird in der Regel als Streuung bei der wiederholten Messung von Referenzmaterialien bzw. Standardkonzentrationen angegeben. Teilweise wird die Methodenpräzision in Prozent angegeben, wobei hier jedoch immer das Konzentrationsniveau berücksichtigt werden muss. So finden sich bei Grasshoff et al. [5] für die Methodenpräzision der Phosphatbestimmung folgende Angaben:

niedriges Konzentrationsniveau 0,2 µmol/l	± 15 %
mittleres Konzentrationsniveau 0,9 µmol/l	± 5 %
hohes Konzentrationsniveau 2,8 µmol/l	± 2 %

Deshalb wird in Tabelle 5.1 die Methodenpräzision in ± µmol/l für die gefundenen Konzentrationsbereiche angegeben.

Tabelle 5.1: Bestimmungsgrenzen und Methodenpräzisionen der Nährstoffanalysen entnommen aus Grasshoff et al. [5].

Nährstoff	Bestimmungsgrenze [μmol/l]	Methodenpräzision
Phosphat	0,01	Konz. Niveau: 0,2 μmol/l: ± 0,02 μmol/l Konz. Niveau: 0,9 μmol/l: ± 0,04 μmol/l Konz. Niveau: 2,8 μmol/l: ± 0,06 μmol/l
Nitrit	0,01	± 0,02 μmol/l
Nitrat	0,1	± 0,1 μmol/l
Silikat	0,1	Konz. Niveau: 4,5 μmol/l: ± 0,2 μmol/l Konz. Niveau: 45 μmol/l: ± 0,9 μmol/l
Ammonium	0,1	± 0,1 μmol/l

5.1 Sauerstoff

Die Messung der Sauerstoffgehalte der Wasserproben wurde nach der Methode von WINKLER [3] potentiometrisch mit einem Titrino der Firma Metrohm durchgeführt. Für die Sauerstoffbestimmungen existieren keinerlei Referenzmaterialien oder Standards. Generell ist aber eine Methodenpräzision von ± 0,02 ml/l akzeptiert, wenn alle möglichen Fehlerquellen ausgeschlossen sind (z.B. Probenahme, Kalibrierung des Titrenten, etc.) [6]. Diese Präzision wird auch am IOW erreicht, was sowohl durch unzählige Vergleichsmessungen während regulärer Monitoringfahrten wie auch durch die hier vorgestellten Ergebnisse belegt werden kann.

5.2 Ammonium

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentrationen erfolgte photometrisch als Indo-Phenolblau [7, 8] bei 630 nm als manuelle Bestimmung. Von jeder Probenahmeflasche wurden zwei Parallelproben gemessen.

5.3 Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat

Die Konzentrationsbestimmung der anorganischen Nährstoffe Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat erfolgte mittels eines Autoanalyzers (Alliance Instruments, Evolution III), nach den kolorimetrischen Standardmethoden, beschrieben in GRASSHOFF [1] und ROHDE UND NEHRING [2].

5.4 Gesamtphosphor TP

Die Bestimmung von TP beruht auf der Oxidation zu Phosphat mit Peroxodisulfat im alkalischen Medium [1]. Die auf dem Schiff in Rollrandgläser abgefüllten Proben (40 ml) wurden quantitativ in Reaktionsgefäße überführt, und bei einer schrittweisen Temperaturerhöhung bis auf 180°C wurden alle Phosphorkomponenten in einer Mikrowelle (MWS Typ μ Prep-A) zu Phosphat oxidiert. Die anschließende Bestimmung der Phosphatkonzentrationen erfolgte im Autoanalyzer (Alliance Instruments, Evolution III). Die im Labor des IOW ermittelte Methodenpräzision liegt bei $\pm 0,1 \mu\text{mol/l}$.

6 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Vergleichsmessungen erfolgte mittels einer robusten Varianzanalyse (RANOVA) und wurde von der Qualitätssicherungsstelle des Umweltbundesamtes durchgeführt. Die Varianzanalyse ermöglicht es prinzipiell die einzelnen Varianzkomponenten natürliche Variabilität (hier bezeichnet als geochemischer Anteil), Probenahme und Analyse voneinander zu trennen. Das robuste Verfahren ist dabei gegenüber Ausreißern und Abweichungen von der Normalverteilung unempfindlicher als die klassische ANOVA [4]. Für die RANOVA wurden folgende speziell für diesen Zweck entwickelte und frei verfügbare Computerprogramme genutzt:

1. Roban.exe, eine Windows-Software, entwickelt vom AMC beschrieben in Ramsey [4].
2. Rob4.exe, ein DOS-Programm, entwickelt von G. Kanisch von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg.

Ausgehend von l Probenahmen, b Parallelproben und r Parallelanalysen, ist y_{ijk} das Ergebnis für die k -te Wiederholung von Probe j an Station i . Für:

$$\overline{y_{ij}} = \frac{1}{r} \sum_k y_{ijk}, \quad \bar{y}_i = \frac{1}{b} \sum_j \bar{y}_{ij}, \quad \bar{y} = \frac{1}{l} \sum_i \bar{y}_i \quad (1)$$

ist die Varianzanalyse dargestellt in Tabelle 6.1

Tabelle 6.1: Definition der Terminologie und Berechnung der Varianzkomponenten durch ANOVA.

Art der Variation	Summe der quadratischen Abweichungen	Freiheitsgrade	Varianz	Varianzkomponenten
Zwischen den Probenahmen	$QS_1 = br \sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$l-1$	$s_1^2 = \frac{QS_1}{l-1}$	$s_{Analyse}^2 + r s_{Probenahme}^2 + br s_{Geochem}^2$
Innerhalb der Probenahmen oder zwischen den Proben	$QS_2 = r \sum_{i,j} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$l(b-1)$	$s_2^2 = \frac{QS_2}{l(b-1)}$	$s_{Analyse}^2 + r s_{Probenahme}^2$
Innerhalb der Proben oder zwischen den Analysen	$QS_3 = \sum_{i,j,k} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	$lb(r-1)$	$s_3^2 = \frac{QS_3}{lb(r-1)}$	$s_3^2 = s_{Analyse}^2$

Die Varianzkomponenten Geochemie bzw. geochemischer Anteil ($s_{Geochem}^2$), Probenahme ($s_{Probenahme}^2$) und Analyse ($s_{Analyse}^2$) werden durch gleichsetzen der letzten zwei Spalten in Tabelle 6.1 berechnet. Es ergibt sich:

$$s_{Analyse}^2 = \frac{QS_3}{lb(r-1)}, s_{Probenahme}^2 = \frac{s_2^2 - s_3^2}{r}, s_{Geochem}^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{br}. \quad (2)$$

Die zwei Varianzkomponenten Probenahme und Analyse ergeben zusammen die Messunsicherheit des Verfahrens, während die dritte Komponente die natürliche Variabilität der zu messenden Substanz innerhalb des Stationsgebietes, der Tiefe oder zwischen den einzelnen Stationen wiedergibt. Die Messunsicherheit (u) berechnet sich aus:

$$u = s_{Messung} = \sqrt{(s_{Probenahme}^2 + s_{Analyse}^2)} \quad (3)$$

Die Minimalanforderungen für eine erfolgreiche Datenauswertung mit den eingesetzten Computerprogrammen sind:

Anzahl der Probenahmestellen: $l \geq 8$,

Anzahl der Parallelproben: $b \geq 2$,

Anzahl der Parallelanalysen: $r \geq 2$.

Bei der hier vorgestellten Untersuchung sind diese Anforderungen für die Vergleichsmessung im Januar sowohl für die Nährstoffe Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat ($l=12$, da 3 Schiffe, je 2 Stationen und je 2 Tiefen; $b=4$; $r=4$), als auch für den Summenparameter TP ($l=12$; $b=4$; $r=2$) erfüllt worden. Bei der Vergleichsmessung im März war $l=12$ (2 Schiffe, 3 Stationen, 2 Tiefen), $b=4$ und $r=4$ für die anorganischen Nährstoffe und $l=12$, $b=4$ und $r=2$ für den Summenparameter TP.

Da eine Parallelanalyse bei der Sauerstoffbestimmung nicht möglich ist und somit die Minimalanforderungen mit $r \geq 2$ nicht erfüllt waren, konnte die Varianzkomponente Analyse nicht ermittelt werden. Eine Aufteilung der Gesamtvarianz in die einzelnen Varianzkomponenten war deshalb nur eingeschränkt möglich.

7 Ergebnisse

7.1 Vergleichsmessungen

Die während der ersten Messkampagne im Januar aufgenommenen Temperatur- und Salzgehaltsprofile zeigten nahezu ideale Bedingungen für die Durchführung einer Vergleichsmessung an. An beiden Stationen existierte eine völlig durchmischte Oberflächenschicht (Abbildungen 4.2 a, b). Eine deutliche Sprungschicht war bei Station WB06 bei etwa 7 m Wassertiefe, bei Station PSH - weniger stark ausgeprägt - zwischen 12 – 13 m vorhanden. Unterhalb der Sprungschicht zeigten sich ebenfalls keine Temperatur- oder Salzgehaltsgradienten, wobei es bodennah bei Station PSH zu Anstiegen des Salzgehalts und der Temperatur kam.

Die zweite Vergleichsmessung wurde wegen eines technischen Defektes an MS Haithabu nur mit den zwei Schiffen MS Strelasund und FS Professor Albrecht Penck durchgeführt. Im Gegensatz zu der ersten Vergleichsmessung, wurden zur zweiten Messkampagne im März an den meisten Stationen keine idealen Bedingungen vorgefunden. Anhand der Temperatur- und Salzgehaltsprofile (Abbildung 4.2 c-e) wird deutlich, dass vor allem an den Stationen PSH und TF0022 nur oberflächennah (0-7,5 m) ein annähernd durchmischter Wasserkörper zu finden war. An beiden Stationen kam es mit zunehmender Wassertiefe zu einem Anstieg in Salzgehalt und Temperatur. Dies erschwerte die Auswahl geeigneter Probenahmetiefen.

Zusätzlich gab es während der zweiten Vergleichsmessung nicht nachvollziehbare Probleme mit dem Steuerungsprogramm der CTD-Sonde von FS Professor Albrecht Penck. Dies führte bei den Probenahmen aus 5 m zu Differenzen zwischen den beiden Schiffen. Während bei MS Strelasund die Proben aus 5 m Tiefe stammten, wurden die Wasserschöpfer bei FS Professor Albrecht Penck bei 6,3 m geschlossen.

7.1.1 Sauerstoff

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der während der ersten Vergleichsmessung gemessenen Sauerstoffgehalte zeigt Tabelle 7.1. Eine Übersicht über alle gemessenen Nährstoff- und Sauerstoffwerte findet sich im Anhang.

Tabelle 7.1: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Sauerstoffgehalte (angegeben in ml/l) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.

Sauerstoff Januar 2006 in ml/l								
Station	WB06, 0m		WB06, 9m		PSH, 0m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	8.18	0.02	7.11	0.06	8.42	0.03	8.24	0.02
STRE	8.17	0.04	7.04	0.03	8.34	0.04	8.19	0.03
HAI	8.17	0.03	7.05	0.03	8.36	0.02	8.18	0.05
Gesamt	8.17	0.03	7.07	0.05	8.37	0.04	8.20	0.04

Anhand der Mittelwerte zeigt sich, dass die gemessenen Sauerstoffgehalte für den Vergleich im Januar in einem sehr engen Bereich liegen. Ferner liegen sowohl die Standardabweichungen für die einzelnen Schiffe, als auch die für alle Schiffe mit Werten zwischen $\pm 0,02$ und $\pm 0,06$ ml/l nur unwesentlich über der angegebenen Methodenpräzision ($\pm 0,02$ ml/l).

Bei der zweiten Vergleichsmessung kam es an allen Stationen zu Unterschieden in den gemessenen Sauerstoffkonzentrationen zwischen den einzelnen Schiffen (Tabelle 7.2). Während an Station WB06 vor allem die 5 m-Proben größere Unterschiede aufwiesen, die 10 m-Proben allerdings sehr ähnlich waren, traten die größten Unterschiede an den Stationen PSH und TF0022 in den größeren Tiefen auf. Dies drückt sich vor allem in den deutlich höheren Standardabweichungen ($>0,1$ ml/l) der Gesamtmittelwerte aus.

Diese Unterschiede sind vermutlich auf die inhomogene Wassersäule in größeren Tiefen zurückzuführen, während die Tiefen-Differenzen zwischen den

beiden Forschungsschiffen bei der 5 m-Probenahme an den Stationen PSH und TF0022 scheinbar keinen Einfluss gehabt haben. Dennoch kann auch bei dieser Messkampagne festgestellt werden, dass das Sauerstoffregime durch beide Schiffe vergleichbar beschreiben wurde.

Tabelle 7.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Sauerstoffgehalte (angegeben in ml/l) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.

Sauerstoff März in ml/l									
Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	
PAP	9,24	0,03	8,82	0,06	9,44	0,01	8,75	0,03	
STRE	9,44	0,03	8,86	0,04	9,45	0,02	8,57	0,04	
Gesamt	9,34	0,11	8,84	0,05	9,44	0,02	8,66	0,11	

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	
PAP	9,48	0,02	9,15	0,04	
STRE	9,43	0,02	8,94	0,05	
Gesamt	9,45	0,03	9,04	0,12	

7.1.2 Ammonium

Tabelle 7.3 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ammoniumkonzentrationen im Januar für die einzelnen Schiffe, als auch je Station und Tiefe ein Gesamtmittelwert inklusive Standardabweichung für alle Schiffe.

Die Ammoniumkonzentrationen der auf den unterschiedlichen Schiffen während der ersten Vergleichsmessung genommenen Wasserproben liegen sehr eng beieinander. Sowohl innerhalb eines Schiffes, als auch zwischen den Schiffen liegen die Standardabweichungen ($\pm 0,02$ bis $\pm 0,06 \mu\text{mol/l}$) deutlich unterhalb der Methodenpräzision ($\pm 0,1 \mu\text{mol/l}$).

Tabelle 7.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Ammoniumkonzentrationen (angegeben in $\mu\text{mol/l}$) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.

Ammonium Januar in $\mu\text{mol/l}$								
Station	WB06, 0m		WB06, 9m		PSH, 0m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	1.79	0.04	2.81	0.03	1.53	0.03	1.58	0.02
STRE	1.82	0.04	2.86	0.04	1.53	0.03	1.63	0.02
HAI	1.85	0.02	2.86	0.06	1.53	0.04	1.64	0.02
Gesamt	1.82	0.04	2.84	0.05	1.53	0.04	1.62	0.03

Aufgrund der schon abgeschlossenen Frühjahrsblüte in diesem Gebiet lagen die Ammoniumkonzentrationen bei der zweiten Vergleichsmessung im März nahe der Bestimmungsgrenze von $0,1 \mu\text{mol/l}$ (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Mittelwerte und Standardabweichungen der gemessenen Ammoniumkonzentrationen (angegeben in $\mu\text{mol/l}$) für jedes einzelne Forschungsschiff, sowie gemittelt über alle Forschungsschiffe.

Ammonium März in $\mu\text{mol/l}$								
Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	0,19	0,04	0,13	0,02	0,1	0,03	0,11	0,07
STRE	0,09	0,06	0,33	0,05	0,14	0,04	0,14	0,02
Gesamt	0,14	0,07	0,23	0,11	0,12	0,04	0,12	0,05

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD
PAP	0,13	0,04	0,07	0,03
STRE	0,16	0,1	0,06	0,06
Gesamt	0,14	0,08	0,06	0,05

Es zeigt sich aber, dass weder die unterschiedlichen Probenahmetiefen, noch die inhomogenere Wassersäule einen Einfluss auf die

Ammoniumkonzentrationen hatten. Lediglich bei Station WB06, 10 m gibt es deutlichere Konzentrationsunterschiede ($0,2 \mu\text{mol/l}$) zwischen den Proben der beiden Schiffe (Tabelle 7.4). Ansonsten liegen die Standardabweichungen der gemessenen Ammoniumkonzentrationen im Bereich der Methodenpräzision.

7.1.3 Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat

Ein ähnliches Ergebnis wie für die Sauerstoffgehalte und Ammoniumkonzentrationen zeigt sich auch bei den Nährstoffen Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat bei der Januar-Vergleichsmessung (Tabelle 7.5).

Tabelle 7.5: Nitrat-, Nitrit-, Phosphat- und Silikatkonzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die Vergleichsmessung im Januar.

Nitrat Januar in $\mu\text{mol/l}$								
Station	WB06, 1m		WB06, 9m		PSH, 1m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	3.72	0.02	5.17	0.06	4.51	0.16	3.70	0.10
STRE	3.74	0.04	5.22	0.05	4.57	0.19	3.73	0.10
HAI	3.74	0.05	5.21	0.08	4.43	0.17	3.66	0.07
Gesamt	3.73	0.04	5.20	0.07	4.50	0.18	3.70	0.10

Nitrit Januar in $\mu\text{mol/l}$								
Station	WB06, 1m		WB06, 9m		PSH, 1m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	0.41	0.01	0.34	0.01	0.42	0.01	0.43	0.01
STRE	0.42	0.01	0.34	0.01	0.43	0.02	0.43	0.01
HAI	0.41	0.00	0.35	0.01	0.43	0.02	0.42	0.01
Gesamt	0.41	0.01	0.34	0.01	0.43	0.02	0.43	0.01

Phosphat Januar in $\mu\text{mol/l}$

Station	WB06, 1m		WB06, 9m		PSH, 1m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	1.03	0.01	1.05	0.00	1.02	0.01	0.99	0.01
STRE	1.02	0.01	1.04	0.01	1.03	0.02	1.00	0.01
HAI	1.02	0.01	1.05	0.01	1.03	0.01	0.99	0.01
Gesamt	1.02	0.01	1.05	0.01	1.02	0.01	0.99	0.01

Silikat Januar in $\mu\text{mol/l}$

Station	WB06, 1m		WB06, 9m		PSH, 1m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	21.8	0.13	25.4	0.17	20.9	0.40	21.1	0.12
STRE	22.0	0.14	25.6	0.14	21.7	0.43	21.4	0.06
HAI	22.0	0.23	25.4	0.18	21.8	0.18	21.1	0.41
Gesamt	21.9	0.18	25.5	0.18	21.5	0.51	21.2	0.27

Die gemessenen Nährstoffkonzentrationen der von den Schiffen genommenen Proben unterscheiden sich kaum, die ermittelten Standardabweichungen liegen für Nitrit und Phosphat ausnahmslos im Bereich der Methodenpräzision. Lediglich bei Nitrat und Silikat gibt es Stationen bei denen die Standardabweichungen oberhalb der Methodenpräzision liegen, wobei vor allem bei Silikat deutlich erhöhte Standardabweichungen von bis zu $\pm 0,43 \mu\text{mol/l}$ berechnet wurden (Methodenpräzision: $\pm 0.2 \mu\text{mol/l}$). Dennoch liegt die relative Streuung der Silikatkonzentrationen nur in einem Bereich von 2 %.

Bei der zweiten Vergleichsmessung ergab sich für die Parameter Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat ein ähnliches Bild wie für Ammonium (Tabelle 7.6). Auch hier waren die Konzentrationen auf Grund der Frühjahrsblüte des Phytoplanktons deutlich geringer als bei der ersten Vergleichsmessung im

Januar, und lagen teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 5.1). Während die Proben der einzelnen Schiffe nahezu identische Nitrit- und Phosphatkonzentrationen zeigten und die Standardabweichungen der Messungen im Bereich der Methodenpräzision lagen, kam es bei der Nitrat- und Silikatmessung neben guten Übereinstimmungen zwischen den Schiffen auch zu Konzentrationsunterschieden (Nitrat: max. 0,46 $\mu\text{mol/l}$; Silikat: max. 1,2 $\mu\text{mol/l}$). Diese wurden sowohl zwischen den Schiffen (Nitrat: WB06, 10 m; PSH, 20 m; Silikat PSH, 20 m), als auch innerhalb der Proben eines Schiffes (z.B. Silikat WB06, 5 m STRE, oder Silikat WB06, 10 m PAP) gefunden.

Tabelle 7.6: Nitrat-, Nitrit-, Phosphat- und Silikatkonzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die Vergleichsmessung im März.

Nitrat März in $\mu\text{mol/l}$									
Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	
PAP	0,08	0,01	0,34	0,09	0,01	0,01	0,03	0,02	
STRE	0,04	0,01	0,80	0,05	0,03	0,01	0,22	0,01	
Gesamt	0,06	0,03	0,57	0,25	0,02	0,01	0,12	0,10	

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	
PAP	0,00	0,01	0,16	0,03	
STRE	0,00	0,01	0,09	0,03	
Gesamt	0,00	0,01	0,12	0,05	

Nitrit März in $\mu\text{mol/l}$

Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	0,03	0,00	0,06	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00
STRE	0,01	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01
Gesamt	0,02	0,01	0,07	0,02	0,01	0,00	0,04	0,01

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD
PAP	0,03	0,00	0,02	0,00
STRE	0,01	0,00	0,02	0,00
Gesamt	0,02	0,01	0,02	0,00

Phosphat März in $\mu\text{mol/l}$

Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	0,13	0,01	0,28	0,01	0,10	0,01	0,21	0,00
STRE	0,07	0,00	0,33	0,01	0,08	0,01	0,25	0,00
Gesamt	0,10	0,03	0,31	0,03	0,09	0,01	0,23	0,02

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD
PAP	0,07	0,01	0,15	0,00
STRE	0,06	0,01	0,16	0,00
Gesamt	0,06	0,01	0,15	0,01

Silikat März in $\mu\text{mol/l}$								
Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	2,8	0,11	6,5	0,84	1,3	0,05	4,3	0,11
STRE	2,1	1,24	6,8	0,12	1,2	0,40	5,5	0,35
Gesamt	2,5	0,91	6,6	0,60	1,3	0,28	4,9	0,67

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD
PAP	0,7	0,10	3,1	0,15
STRE	0,7	0,19	3,4	0,12
Gesamt	0,7	0,14	3,3	0,19

Eine graphische Übersicht der Ergebnisse in Form von Box-Whisker Plots bieten die Abbildungen 7.1 (Januar) und 7.2 (März).

Anhand dieser Darstellungen wird nochmals deutlich, wie gering die Unterschiede in den gemessenen Nährstoffkonzentrationen zwischen den Schiffen waren. Auch die gefundenen Unterschiede während der zweiten Vergleichsmessung waren gering und sind vermutlich eine Folge der ungünstigeren Bedingungen durch die inhomogene Wassersäule und den Nährstoffkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

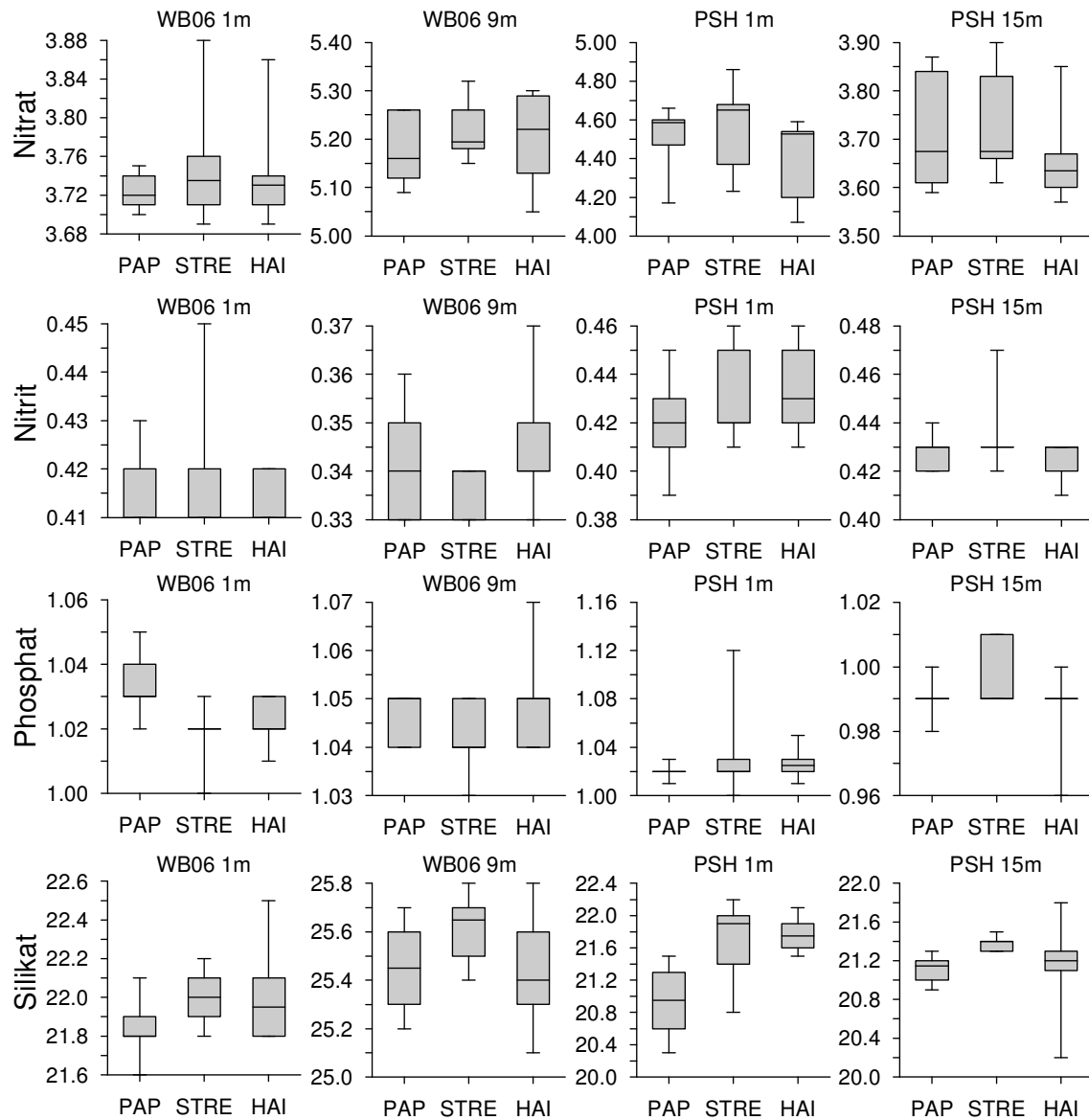


Abbildung 7.1: Box-Whisker Plots der gemessenen Nährstoffkonzentrationen für die erste Vergleichsmessung im Januar 2006. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.

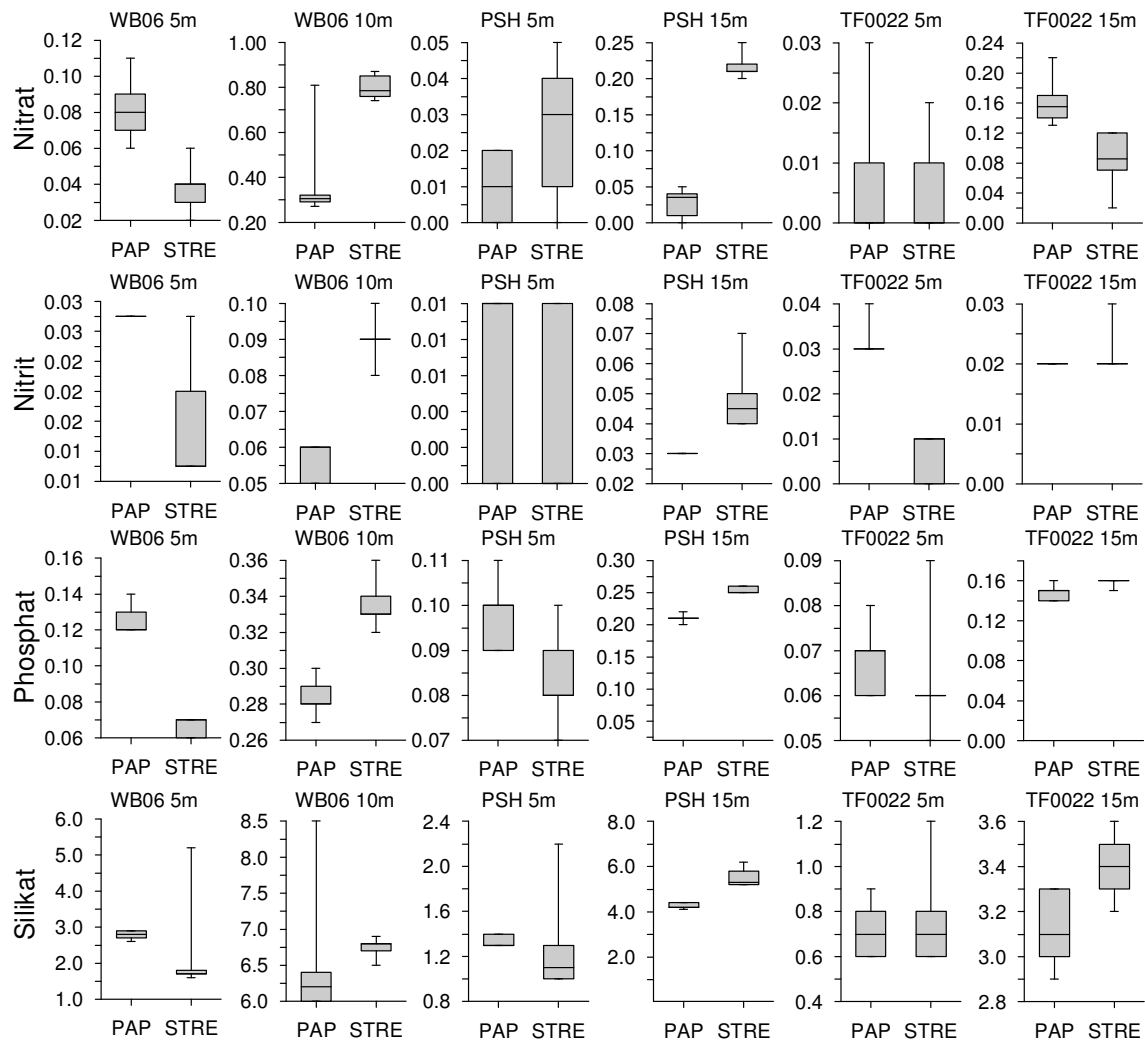


Abbildung 7.2: Box-Whisker Plots der gemessenen Nährstoffkonzentrationen für die zweite Vergleichsmessung im März 2006. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.

7.1.4 Gesamtphosphor (TP)

Die Auswertung der für die erste Vergleichsmessung gemessenen TP-Konzentrationen kann nur unter Vorbehalt erfolgen, da es während der Lagerung der gefrorenen Proben zu einem unkontrollierten Auftauen von mindestens zwei Tagen gekommen ist (Tiefkühlschrank ohne Strom). Hierdurch kann es aufgrund der waagerechten Lagerung und der nicht absolut dicht

verschließbaren Rollrandgläser zu Volumen-Verlusten gekommen sein. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der TP-Messung sind in Tabelle 7.7 dargestellt.

Tabelle 7.7: TP-Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die 1. Vergleichsmessung.

Station	TP Januar in $\mu\text{mol/l}$							
	WB06, 1m		WB06, 9m		PSH, 1m		PSH, 15m	
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
PAP	1,22	0,02	1,14	0,11	1,15	0,13	1,22	0,04
STRE	1,22	0,12	1,14	0,09	1,21	0,05	1,20	0,05
HAI	1,21	0,03	1,18	0,06	1,20	0,11	1,16	0,09
Gesamt	1,22	0,07	1,15	0,09	1,19	0,10	1,19	0,06

Es zeigt sich, dass trotz des Auftauens der Proben die Standardabweichungen im Bereich der Methodenpräzision ($\pm 0,1 \mu\text{mol/l}$) lagen. Auch die gemessenen TP-Konzentrationen zwischen den Schiffen waren vergleichbar.

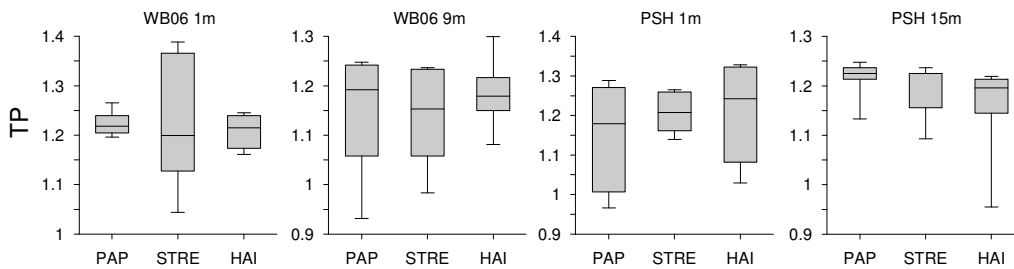
Während der zweiten Vergleichsmessung im März lagen die Konzentrationen von TP im optimalen Messbereich und wiesen sowohl zwischen den Schiffen als auch innerhalb der Proben eines Schiffes kaum Unterschiede auf (Tabelle 7.8). An den meisten Stationen lagen die Standardabweichungen deutlich unterhalb der Messgenauigkeit. Die gute Übereinstimmung in den Messergebnissen wird nochmals verdeutlicht durch die Box-Whisker Plots in Abbildung 7.3.

Tabelle 7.8: TP-Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichungen) in $\mu\text{mol/l}$ für die 2. Vergleichsmessung.

TP März in $\mu\text{mol/l}$									
Station	WB06, 5m		WB06 10m		PSH, 5m		PSH, 20m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	
PAP	0,60	0,03	0,80	0,05	0,49	0,03	0,66	0,06	
STRE	0,56	0,05	0,80	0,04	0,48	0,02	0,75	0,02	
Gesamt	0,58	0,04	0,80	0,04	0,48	0,03	0,70	0,06	

Station	TF0022, 5m		TF0022, 15m		
Schiff	MW	STD	MW	STD	
PAP	0,48	0,08	0,63	0,05	
STRE	0,50	0,05	0,70	0,03	
Gesamt	0,49	0,06	0,66	0,05	

Januar



März

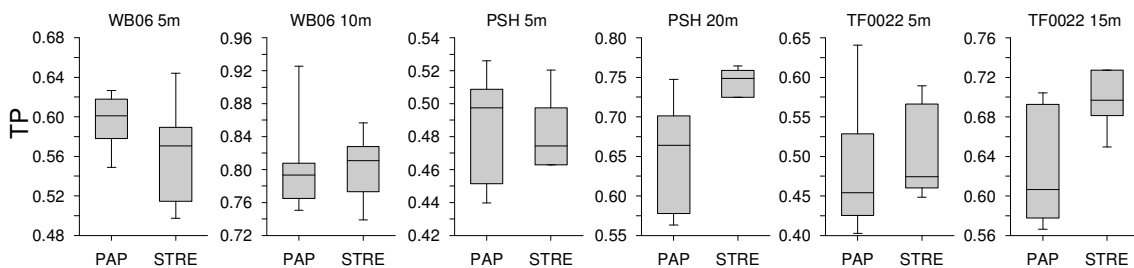


Abbildung 7.3: Box-Whisker Plots der gemessenen TP-Konzentrationen für die Vergleichsmessungen. Die Box zeichnet den Bereich in dem 50% aller gemessenen Werte liegen, der waagerechte Strich kennzeichnet den Median, die Balken außerhalb der Box zeigen die Ausreißer.

7.2 Statistische Auswertung der Vergleichsmessungen mittels der robusten ANOVA (RANOVA)

Die robuste ANOVA wurde für beide Vergleichsmessungen für jeweils unterschiedliche Teile des gesamten Datensatzes angewendet:

1. gesamter Datensatz (alle Schiffe, alle Stationen, alle Tiefen)
2. alle Schiffe, alle Stationen, nur eine Tiefe.
3. ein Schiff, alle Stationen, alle Tiefen.

Tabelle 7.9 zeigt die prozentualen Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse für den gesamten Datensatz (alle Schiffe, alle Stationen, alle Tiefen) für die beiden Vergleichsmessungen. Es wird deutlich, dass der geochemische Anteil für alle Parameter den prozentual größten Anteil an der Gesamtvarianz besitzt. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass der geochemische Anteil als Ausdruck für die natürliche Variabilität der beprobten Wasserkörper in starkem Maße von den Konzentrationsdifferenzen des jeweiligen Parameters an den einzelnen Stationen bzw. in den beprobten Tiefen abhängig ist. So ist z.B. die Phosphatkonzentration während der ersten Vergleichsmessung an allen Stationen und beprobten Tiefen vergleichbar (Mittelwerte zwischen 0,99 – 1,05 $\mu\text{mol/l}$, Tabelle 7.5), während es für Nitrat größere Konzentrationsdifferenzen sowohl zwischen den Stationen als auch zwischen den Tiefen gibt (Mittelwerte zwischen 3,66-5,22 $\mu\text{mol/l}$). Diese Differenzen führen beim Nitrat zu einem höheren geochemischen Anteil an der Gesamtvarianz und zu folglich geringeren Anteilen der Varianzkomponenten Probenahme und Analyse als dies z.B. bei Phosphat der Fall ist.

Tabelle 7.9: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den gesamten Datensatz. Zu beachten ist, dass für den Parameter Sauerstoff auf Grund der technisch nicht möglichen Parallelanalyse die Varianzkomponente Analyse nicht bestimmt werden konnte.

Januar 2006

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	99.66	95.12	99.18	89.44	99.01	3.72	99.54
Probenahme	0.08	2.11	0.60	4.16	0.54	39.20	0.46
Analyse	0.26	2.78	0.22	6.40	0.44	57.09	

März 2006

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	52.01	97.78	97.61	99.62	99.64	93.01	99.05
Probenahme	18.29	2.22	1.53	0.11	0.23	3.69	0.95
Analyse	29.69	0.00	0.85	0.27	0.13	3.30	

Ausnahmen von den hohen geochemischen Anteilen an der Gesamtvarianz gibt es nur bei TP während der ersten Vergleichsmessung sowie für Ammonium bei der zweiten Vergleichsmessung. Die hohen Anteile der Varianzkomponenten Probennahme und Analyse bei TP lassen sich eventuell durch das Auftauen der Proben erklären, obwohl alle Messungen im Bereich der Methodenpräzision lagen und es zwischen den Schiffen kaum zu Konzentrationsdifferenzen kam. Für den Parameter Ammonium liegen die Ursachen vermutlich in der Inhomogenität der Wassersäule.

Die relative Messunsicherheit ($u\%$) für den gesamten Datensatz, die sich für jeden Parameter berechnen lässt aus:

$$u(\%) = \frac{\sqrt{s_{\text{Probenahme}}^2 + s_{\text{Analyse}}^2}}{MW} * 100\%,$$

liegt während der ersten Vergleichsmessung für alle Parameter außer TP unter 2 % (Tabelle 7.10). Diese Werte unterstreichen nochmals den geringen Einfluss der Probenahme und Analyse auf die Konzentrationsmessungen der verschiedenen Parameter. Bei der zweiten Vergleichsmessung wurden diese geringen relativen Messunsicherheiten nur für den Sauerstoff erreicht. Die deutlich höheren Werte bis 39,30 % für die Nährstoffmessungen sind eine Folge der niedrigen Nährstoffkonzentrationen im Untersuchungsgebiet, die teilweise nahe der Bestimmungsgrenze lagen.

Tabelle 7.10: Relative Messunsicherheiten für alle Parameter beider Vergleichsmessungen, jeweils berechnet aus dem gesamten Datensatz

u%	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Januar	1,81	1,87	1,57	0,78	0,88	5,71	0,41
März	39,30	10,89	20,25	4,29	5,16	6,26	0,39

Die Ergebnisse der robusten ANOVA für die anderen beiden Datensätze sind dargestellt in den Tabellen 7.11 und 7.12.

Tabelle 7.11: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den Datensatz alle Schiffe, alle Stationen, eine Tiefe (Januar: Oberfläche; März: Tiefenprobe). Zu beachten ist, dass für den Parameter Sauerstoff aufgrund der technisch nicht möglichen Parallelanalyse die Varianzkomponente Analyse nicht bestimmt werden konnte.

Januar 2006

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	95.69	96.73	99.27	95.73	99.57	3.82	99.75
Probenahme	0.82	2.22	0.53	2.16	0.32	31.72	0.25
Analyse	3.49	1.05	0.20	2.11	0.10	64.46	

März 2006

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	71.34	97.87	98.39	99.70	99.39	82.35	94.93
Probenahme	3.60	2.13	1.27	0.08	0.43	8.65	5.07
Analyse	25.06	0.00	0.34	0.23	0.18	9.00	

Es zeigt sich, dass es zwischen den einzelnen Ergebnissen der robusten ANOVA der einzelnen Datensätze nur geringe Unterschiede gibt. Bis auf die Parameter TP im Januar und Ammonium im März hat der geochemische Anteil an der Gesamtvarianz bei allen geprüften Datensätzen die deutlich höchsten Werte, während die Komponenten Probenahme und Analyse nur von untergeordneter Bedeutung sind. Dies wird anhand der Balkendiagramme von Abbildung 7.4 nochmals verdeutlicht.

Tabelle 7.12: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme und Analyse an der Gesamtvarianz für den Datensatz ein Schiff, alle Stationen, alle Tiefen, für die Forschungsschiffe PAP und STRE.

Januar 2006 PAP

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	99.80	97.34	99.16	93.15	99.33	51.02	99.74
Probenahme	0.05	1.15	0.73	1.91	0.41	23.15	0.26
Analyse	0.15	1.50	0.11	4.94	0.26	25.82	

Januar 2006 STRE

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	99.61	96.31	99.19	86.56	98.67	23.91	99.29
Probenahme	0.11	1.72	0.65	6.64	0.58	27.79	0.71
Analyse	0.27	1.97	0.16	6.80	0.75	48.30	0

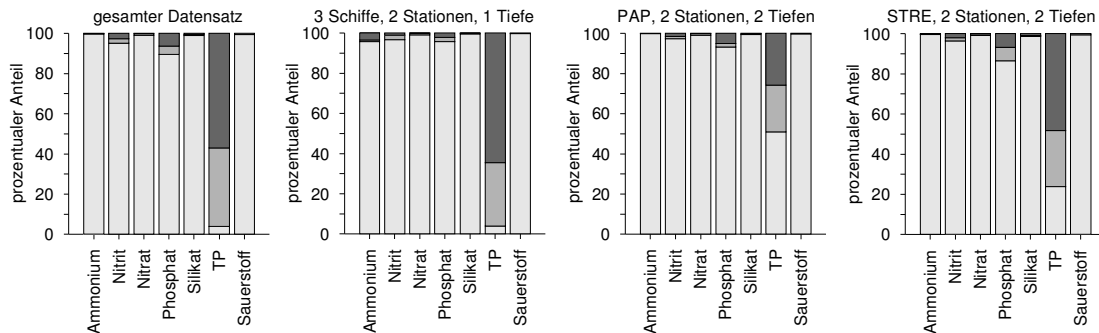
März 2006 PAP

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	51.25	94.49	93.19	99.28	99.73	86.05	98.78
Probenahme	6.98	5.51	4.62	0.36	0.19	6.38	1.22
Analyse	41.77	0.00	2.19	0.36	0.08	7.57	

März 2006 STRE

Varianz- komponente	Ammonium	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Silikat	TP	Sauerstoff
Geochemisch	49.77	95.66	97.78	99.83	99.56	96.58	99.53
Probenahme	29.76	1.44	1.51	0.01	0.26	2.17	0.47
Analyse	20.48	2.90	0.71	0.16	0.19	1.25	

Januar 2006



März 2006

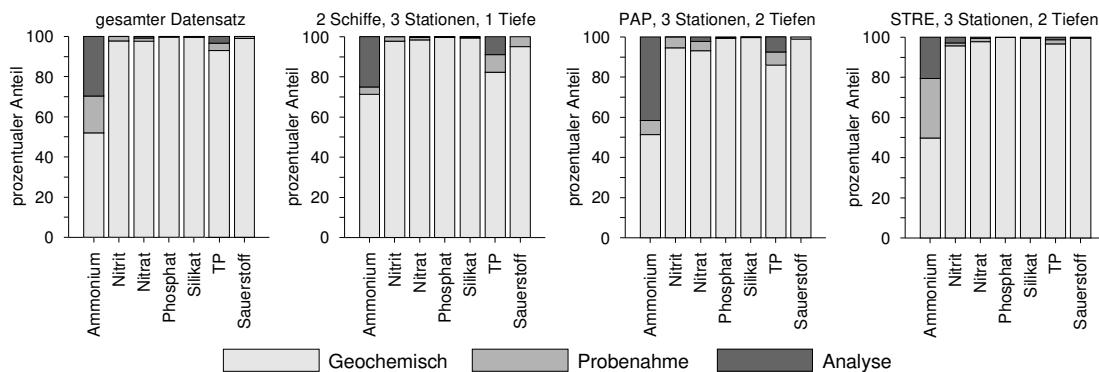


Abbildung 7.4: Prozentuale Anteile der Varianzkomponenten Geochemisch, Probenahme, Analyse an der Gesamtvarianz, für die verschiedenen Datensätze.

7.3 Zusatzexperimente

7.3.1 Vergleich unterschiedlicher Probenahmeflaschen

Die Untersuchung hinsichtlich der Verwendung unterschiedlicher Probenahmeflaschen wurde sowohl für die Nährstoffe Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat als auch für die Sauerstoffbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind dargestellt in Tabelle 7.13.

Es zeigte sich, dass bei den unterschiedlichen Flaschen nur geringe Konzentrationsunterschiede messbar waren. Ein T-Test ergab nur für Nitrit signifikante Unterschiede ($p < 0,0001$). Für die Parameter Sauerstoff, Nitrat, Phosphat und Silikat waren die Unterschiede dagegen nicht signifikant.

Die Standardabweichungen für die Sauerstoffmessung ($n=5$) sowie die Nährstoffmessungen ($n=20$) liegen im Bereich der Methodenpräzision.

Tabelle 7.13: Nährstoffkonzentrationen und Sauerstoffgehalte bei der Verwendung unterschiedlicher Probenahme flaschen. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen aus 20 Einzelmessungen für die Nährstoffproben und 5 Einzelmessungen für die Sauerstoffproben.

Variable	Sauerstoff [ml/l]		Nitrat [μmol/l]		Nitrit [μmol/l]		Phosphat [μmol/l]		Silikat [μmol/l]	
Flaschen	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
IOW	8,13	0,03	3,33	0,04	0,38	0,01	0,91	0,01	18,4	0,14
LUNG	8,14	0,03	3,38	0,05	0,40	0,01	0,96	0,05	18,4	0,18

7.3.2 Probenahme Sauerstoff

Um zu überprüfen welchen Einfluss die Probenahme auf die gemessenen Sauerstoffgehalte ausübt, wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse der gemessenen Sauerstoffgehalte bei unterschiedlichen Probenehmern sind dargestellt in Tabelle 7.14 Diese Versuche wurden jeweils im Januar und im März durchgeführt.

Tabelle 7.14: Gemessene Sauerstoffgehalte in von unterschiedlichen Probenehmern genommenen Proben.

	Sauerstoff [ml/l]			
	Januar (n=6); PSH, 15m		März (n=4); TF0020, 3,5m	
Probenehmer	MW	STD	MW	STD
1	8,15	0,01	8,97	0,03
2	8,11	0,02	8,98	0,03
3	8,08	0,02	8,94	0,02
4	8,12	0,02	8,92	0,05
5	8,09	0,03	8,92	0,02

Es zeigten sich nur geringe Unterschiede in den Sauerstoffgehalten der von den verschiedenen Probenehmern abgefüllten Proben. Eine einfaktorielle

Varianzanalyse (ANOVA) ergab für die erste Testreihe im Januar signifikante Unterschiede zwischen allen fünf Probennehmern ($p < 0,001$). Keine signifikanten Unterschiede gab es dagegen zwischen den Probennehmern 2-5 ($p = 0,12$). Aufgrund der sehr geringen Standardabweichung bei Probennehmer 1 ist jedoch nicht von einer fehlerhaften Probenahme auszugehen. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass es durch eventuelle Luftblasen im Schöpfer zu einem geringfügig höheren Sauerstoffgehalt gekommen ist.

Bei der zweiten Durchführung des Experimentes im März wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Probennehmern festgestellt ($p = 0,14$).

Beim zweiten Experiment zur Sauerstoffprobenahme, durchgeführt im März, wurde der Einfluss der Schüttelzeit nach Reagenzienzugabe (30 bzw. 60 Sekunden) auf die gemessenen Sauerstoffgehalte untersucht. Dieses Experiment wurde sowohl mit den Sauerstoffflaschen des IOW (Volumen ca. 50 ml) als auch mit den Sauerstoffflaschen des LUNG (Volumen ca. 100 ml) durchgeführt (Tabelle 7.15).

Tabelle 7.15: Sauerstoffgehalte (ml/l) von Proben abgefüllt in Flaschen des IOW und des LUNG in Abhängigkeit von der Schüttelzeit (Mittelwert und Standardabweichung von 6 Einzelmessungen).

	30s		60s	
O5, 0m	MW	STD	MW	STD
IOW	9,22	0,04	9,20	0,05
LUNG	9,16	0,01	9,15	0,01
TF0018, 0m				
IOW	9,30	0,02	9,31	0,04
LUNG	9,26	0,01	9,24	0,02

Die statistische Auswertung mittels eines Zweistichproben T-Test ergab keine signifikanten Unterschiede in den Sauerstoffgehalten hervorgerufen durch eine unterschiedlich lange Schüttelzeit (St. O5: $p = 0,22$; St. TF0018: $p = 0,38$). Entgegen den Ergebnissen des Flaschenvergleichs welche im Januar durchgeführt wurden, zeigte sich anhand dieser Untersuchung jedoch, dass es

in den gemessenen Sauerstoffgehalten zwischen den Flaschen des LUNG und des IOW zu signifikanten Unterschieden kommt (T-Test: St. O5: $p = 0,0003$; St. TF0018: $p < 0,0001$), die sich jedoch nicht erklären lassen. Die Messergebnisse liegen trotzdem in einem vergleichbaren Bereich.

8 Fazit der Untersuchung

Anhand der im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Probenahme von Nährstoff- und Sauerstoffproben nur einen geringen Einfluss auf die Messunsicherheit der Ergebnisse ausübt. Voraussetzung dafür sind jedoch geschulte und motivierte Probennehmer sowie geeignete und gut gereinigte Probenahmeflaschen.

Im Folgenden soll für jeden untersuchten Parameter ein kurzes Fazit gezogen werden:

8.1 Sauerstoff

Eine korrekte Bestimmung der Sauerstoffgehalte einer Wasserprobe hängt in überwiegend Maße von der Probennahme ab, da die weitestgehend automatisierte Messung relativ unproblematisch ist, eine korrekte Bedienung der Analysengeräte vorausgesetzt. Als Fehlerquellen bei der Probenahme sind vor allem ein nicht luftblasenfreies Abfüllen sowie ein nicht ausreichend kräftiges bzw. ein zu kurzes Schütteln der Probe nach der Reagenzienzugabe zu nennen. Die hier durchgeführten Vergleichsmessungen sowie die Zusatzexperimente haben jedoch gezeigt, dass bei sachgemäßer Durchführung der Probennahme, die bei den Zusatzexperimenten auch von ungeübten, jedoch fachkundig eingewiesenen Personen durchgeführt wurde, der Einfluss der Probenahme auf das Analyseergebnis als sehr gering einzustufen ist.

8.2 Ammonium

Ein Hauptproblem bei der Probenahme für die Ammoniumbestimmung ist die sehr hohe Kontaminationsgefahr beim Abfüllen in die Probenahmeflaschen sowie beim Umfüllen der Proben in die Analysengefäße. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zeigten jedoch, dass bei sauberen Probenahmeflaschen und sorgfältigem Abfüllen der Proben die Fehler durch die Probenahme und Analytik zu vernachlässigen sind. Dieser Befund ist besonders hervorzuheben,

da bei allen internationalen Vergleichen für Ammonium die größten Streubreiten gefunden werden.

8.3 Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat

Die Probenahme übt auf die Bestimmung der Nährstoffkonzentrationen Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat nur einen geringen Einfluss aus, wobei auch hier eine sorgfältige Probenahme und saubere Probenahmeflaschen Voraussetzung sind.

8.4 Gesamtphosphor TP

Eine Beurteilung des Einflusses der Probenahme auf die TP-Bestimmung wird dadurch erschwert, dass die eingefrorenen Proben der ersten Vergleichsmessung, die von den äußeren Bedingungen her als idealer einzustufen ist, teilweise aufgetaut sind. Dennoch zeigten die geringen Standardabweichungen der TP-Messung bei beiden Vergleichsmessungen, sowie die Ergebnisse der robusten ANOVA, dass auch bei diesem Parameter der Einfluss von Probenahme und Analyse gering ist.

9 Zusammenfassung

Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der im Rahmen der Meeresüberwachung gewonnenen Monitoring-Daten ist eine Harmonisierung und die Qualitätssicherung der eingesetzten Untersuchungsverfahren zwingend erforderlich. Speziell für die Probenahme von Meerwasser, die in der Regel vom Schiff aus erfolgt und die für das deutsche Meeresmonitoring von den Einrichtungen im Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee (BLMP) regelmäßig sowohl im Küstenbereich als auch auf der offenen See durchgeführt wird, liegen bisher keine ausreichenden Informationen vor. Aus diesem Grund sollte in einem UFOPLAN-Vorhaben durch zwei exakt geplante Probenahmen an ausgewählten BLMP-Stationen in der westlichen Ostsee der Einfluss der Probenahme auf ausgewählte Monitoring-Parameter ermittelt werden. Die dafür notwendigen Schiffseinsätze sind von drei BLMP-Einrichtungen (Landesumweltämter Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern, Leibniz Institut für Ostseeforschung, IOW) durchgeführt worden. Die Untersuchungen der zeitgleich genommenen Proben auf Sauerstoff, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat sowie den Summenparameter Gesamtphosphor erfolgten in einem Labor (IOW).

Die Auswertung der Daten mittels robuster ANOVA erfolgte durch die Qualitätssicherungsstelle am Umweltbundesamt.

Die Ergebnisse zeigen, dass für alle untersuchten Parameter die Varianz der Probenahme klein ist und der Einfluss der Probenahme auf die Analysenergebnisse als gering einzustufen ist, sofern sie von geschultem und motiviertem Personal durchgeführt wird.

Die Untersuchungen liefern einen eindeutigen Beweis, dass die Probenahme keinen wesentlichen Einfluss auf die Vergleichbarkeit von marinen Nährstoff- und Sauerstoffdaten hat, auch wenn unterschiedliche Einrichtungen an einem gemeinsamen Messprogramm beteiligt sind.

10 Literaturverzeichnis

1. Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K.:
Methods of seawater analysis, 2nd Edition (1983), Verlag Chemie, Weinheim.
2. Rohde, K.H., Nehring, D.:
Ausgewählte Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen im Meer- und Brackwasser.
Geod. Geophys. Veröff. Berlin, Serie IV, 27 (1979) 1-68.
3. Winkler, L.W.:
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21 (1888) 2843-2855.
4. Ramsey, M.H.:
Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources.
Journal of Analytical Atomic Spectrometry 13 (1998) 97-104.
5. Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K.:
Methods of seawater analysis, 3rd Edition (1999), Verlag Wiley, Weinheim.
6. HELCOM:
The Fourth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-4).
Baltic Sea Environ. Proc. 93 (2004) pp. 188.
7. Sagi, T.:
Determination of ammonium in sea water by the indophenol method and its application to coastal and off-shore waters.
Oceanogr. Magazine 18 (1966) 43-51.
8. Koroleff, F.:
Determination of ammonia.
In: Grasshoff, K., Erhardt, M. Kremling, K. (Eds). Methods of seawater analysis, 2nd Edition (1983), Verlag Chemie, Weinheim.

11 Anhang

Tabelle 11.2: Einzelwerte der Ammoniumkonzentrationen in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).

Januar				
Station	Tiefe	NH_4^+ PAP	NH_4^+ STRE	NH_4^+ HAI
WB06	1	1,86	1,74	1,84
		1,79	1,82	1,86
		1,81	1,88	1,84
		1,81	1,81	1,82
		1,77	1,84	1,86
		1,74	1,80	1,86
		1,78	1,84	1,82
		1,78	1,82	1,89
	9	2,81	2,88	2,96
		2,80	2,81	2,92
		2,78	2,88	2,80
		2,78	2,8	2,81
		2,86	2,88	2,82
		2,78	2,92	2,86
		2,84	2,88	2,84
		2,79	2,81	2,85
PSH	1	1,49	1,46	1,52
		1,55	1,51	1,50
		1,49	1,52	1,63
		1,55	1,54	1,52
		1,52	1,55	1,50
		1,53	1,56	1,54
		1,57	1,54	1,55
		1,57	1,55	1,49
	15	1,54	1,66	1,68
		1,58	1,66	1,64
		1,59	1,65	1,62
		1,59	1,63	1,61
		1,60	1,61	1,64
		1,58	1,61	1,64
		1,58	1,64	1,65
		1,58	1,61	1,65

Tabelle 11.3: Einzelwerte der Ammoniumkonzentrationen in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).

März								
Station	Tiefe	NH ₄ ⁺ PAP	NH ₄ ⁺ STRE	Station	Tiefe	NH ₄ ⁺ PAP	NH ₄ ⁺ STRE	
PSH	5	0,08	0,08	WB06	5	0,13	0,06	
		0,15	0,14			0,19	0,05	
		0,12	0,16			0,28	0,05	
		0,08	0,21			0,19	0,07	
		0,09	0,13			0,14	0,09	
		0,08	0,13			0,20	0,08	
		0,11	0,14			0,19	0,09	
		0,09	0,16			0,20	0,24	
	20	0,23	0,12		10	0,15	0,30	
		0,19	0,14			0,13	0,37	
		0,06	0,13			0,09	0,27	
		0,08	0,14			0,13	0,27	
		0,05	0,14			0,13	0,35	
		0,11	0,15			0,12	0,40	
		0,08	0,15			0,14	0,33	
		0,04	0,11			0,14	0,37	
22	5	0,13	0,09					
		0,10	0,06					
		0,19	0,07					
		0,14	0,31					
		0,18	0,28					
		0,10	0,24					
		0,08	0,08					
		0,10	0,12					
	15	0,04	0,04					
		0,08	0,07					
		0,05	0,06					
		0,05	0,02					
		0,06	0,21					
		0,09	0,04					
		0,13	0,01					
		0,05	0,02					

Tabelle 11.4: Einzelwerte der Nitrat- (NO_3^-) und Nitritkonzentrationen (NO_2^-) in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).

Station	Tiefe	Januar					
		NO_3^- PAP	NO_3^- STRE	NO_3^- HAI	NO_2^- PAP	NO_2^- STRE	NO_2^- HAI
WB06	1	3,72	3,71	3,74	0,41	0,41	0,41
		3,73	3,72	3,72	0,41	0,41	0,41
		3,75	3,74	3,70	0,41	0,41	0,41
		3,75	3,76	3,73	0,43	0,42	0,42
		3,73	3,74	3,86	0,41	0,41	0,42
		3,71	3,75	3,73	0,41	0,42	0,41
		3,72	3,83	3,73	0,42	0,44	0,41
		3,70	3,70	3,71	0,42	0,42	0,42
	9	5,10	5,16	5,25	0,33	0,33	0,33
		5,14	5,20	5,13	0,33	0,33	0,34
		5,17	5,18	5,07	0,36	0,33	0,34
		5,13	5,18	5,30	0,36	0,34	0,35
		5,16	5,20	5,22	0,34	0,34	0,37
		5,18	5,25	5,21	0,34	0,34	0,34
		5,26	5,32	5,30	0,34	0,34	0,36
		5,26	5,27	5,23	0,34	0,34	0,35
PSH	1	4,48	4,58	4,47	0,43	0,43	0,43
		4,57	4,65	4,53	0,42	0,42	0,43
		4,66	4,71	4,50	0,42	0,42	0,42
		4,61	4,69	4,57	0,43	0,42	0,45
		4,59	4,65	4,53	0,42	0,43	0,42
		4,59	4,77	4,54	0,41	0,41	0,41
		4,40	4,26	4,18	0,40	0,46	0,46
		4,18	4,30	4,14	0,45	0,45	0,45
	15	3,75	3,79	3,63	0,42	0,43	0,41
		3,84	3,85	3,82	0,42	0,43	0,42
		3,86	3,90	3,72	0,42	0,43	0,43
		3,59	3,66	3,58	0,44	0,47	0,43
		3,61	3,67	3,61	0,43	0,42	0,42
		3,63	3,62	3,64	0,43	0,43	0,43
		3,68	3,67	3,65	0,43	0,43	0,43
		3,68	3,67	3,66	0,43	0,43	0,43

Tabelle 11.5: Einzelwerte der Nitrat- (NO_3^-) und Nitritkonzentrationen (NO_2^-) in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).

Station	Tiefe	März				Station	Tiefe	März			
		NO_3^- PAP	NO_3^- STRE	NO_2^- PAP	NO_2^- STRE			NO_3^- PAP	NO_3^- STRE	NO_2^- PAP	NO_2^- STRE
PSH	5	0,01	0,02	0,01	0,01	WB06	5	0,09	0,03	0,03	0,01
		0,01	0,05	0,01	0,01			0,11	0,04	0,03	0,01
		0,01	0,04	0,01	0,00			0,09	0,06	0,03	0,01
		0,01	0,04	0,00	0,00			0,08	0,04	0,03	0,03
		0,02	0,02	0,01	0,01			0,07	0,04	0,03	0,02
		0,01	0,01	0,01	0,01			0,06	0,05	0,03	0,02
		0,02	0,02	0,01	0,00			0,08	0,04	0,03	0,01
		0,02	0,03	0,01	0,00			0,07	0,02	0,03	0,01
	20	0,05	0,21	0,03	0,05		10	0,29	0,87	0,05	0,09
		0,04	0,22	0,03	0,05			0,29	0,84	0,05	0,09
		0,05	0,24	0,03	0,07			0,32	0,79	0,06	0,09
		0,04	0,21	0,03	0,05			0,27	0,77	0,05	0,09
		0,03	0,22	0,03	0,05			0,37	0,83	0,06	0,10
		0,02	0,22	0,03	0,05			0,56	0,83	0,06	0,09
		0,01	0,20	0,03	0,04			0,32	0,75	0,06	0,09
22	5	0,00	0,01	0,03	0,01			0,31	0,74	0,06	0,09
		0,02	0,00	0,04	0,01						
		0,00	0,00	0,04	0,01						
		0,01	0,02	0,03	0,01						
		0,00	0,01	0,03	0,00						
		0,00	0,00	0,03	0,01						
		0,01	0,00	0,03	0,01						
		0,00	0,00	0,03	0,01						
	15	0,22	0,12	0,02	0,03						
		0,17	0,12	0,02	0,02						
		0,17	0,12	0,02	0,02						
		0,16	0,09	0,02	0,02						
		0,15	0,09	0,02	0,02						
		0,15	0,08	0,02	0,02						
		0,14	0,07	0,02	0,02						
		0,14	0,04	0,02	0,02						

Tabelle 11.6: Einzelwerte der Phosphat- (PO_4^-) und Silikatkonzentrationen (SiO_4^-) in $\mu\text{mol/l}$ der ersten Vergleichsmessung (Januar).

Station	Tiefe	Januar					
		PO_4^- PAP	PO_4^- STRE	PO_4^- HAI	SiO_4^- PAP	SiO_4^- STRE	SiO_4^- HAI
WB06	1	1,03	1,00	1,02	21,8	21,8	21,9
		1,03	1,02	1,02	21,9	22,0	22,0
		1,05	1,02	1,02	21,9	21,9	21,8
		1,03	1,02	1,02	21,8	22,0	21,9
		1,03	1,02	1,02	21,7	21,9	22,1
		1,02	1,02	1,02	21,8	22,2	21,8
		1,03	1,03	1,03	21,9	22,2	22,5
		1,04	1,02	1,03	22,1	22,1	22,1
	9	1,05	1,05	1,05	25,3	25,5	25,2
		1,05	1,04	1,04	25,3	25,5	25,4
		1,05	1,05	1,05	25,5	25,4	25,4
		1,04	1,04	1,04	25,4	25,7	25,4
		1,05	1,05	1,04	25,3	25,7	25,4
		1,05	1,05	1,05	25,5	25,7	25,6
		1,05	1,04	1,07	25,7	25,8	25,8
		1,04	1,03	1,05	25,6	25,8	25,5
PSH	1	1,02	1,01	1,02	21,3	21,4	21,7
		1,03	1,02	1,02	20,7	21,9	21,7
		1,03	1,03	1,03	20,3	22,1	22,1
		1,02	1,02	1,04	20,7	20,8	21,9
		1,02	1,04	1,03	20,9	21,7	21,7
		1,01	1,02	1,02	21,0	22,0	21,5
		1,02	1,02	1,02	21,5	22,0	21,9
		1,02	1,07	1,03	21,3	21,9	21,8
	15	0,98	0,99	0,96	21,3	21,5	20,2
		0,99	0,99	0,99	21,2	21,3	21,2
		1,00	1,01	0,99	21,1	21,4	21,7
		0,99	1,01	0,99	21,2	21,4	21,2
		0,99	0,99	0,99	21,1	21,4	21,1
		0,99	0,99	1,00	20,9	21,4	21,2
		0,99	1,00	0,99	21,3	21,5	21,3
		0,99	0,99	0,99	21,1	21,5	21,3

Tabelle 11.7: Einzelwerte der Phosphat- (PO_4^-) und Silikatkonzentrationen (SiO_4^-) in $\mu\text{mol/l}$ der zweiten Vergleichsmessung (März).

März						März					
Station	Tiefe	PO_4^- PAP	PO_4^- STRE	SiO_4^- PAP	SiO_4^- STRE	Station	Tiefe	PO_4^- PAP	PO_4^- STRE	SiO_4^- PAP	SiO_4^- STRE
PSH	5	0,10	0,07	1,3	1,2	WB06	5	0,12	0,06	2,9	1,8
		0,11	0,10	1,3	2,2			0,13	0,07	2,9	1,8
		0,10	0,08	1,4	1,0			0,12	0,06	2,9	1,6
		0,10	0,08	1,3	1,1			0,12	0,07	2,6	1,7
		0,09	0,08	1,4	1,1			0,13	0,07	2,8	1,7
		0,09	0,08	1,4	1,1			0,12	0,07	2,7	5,2
		0,09	0,08	1,3	1,1			0,14	0,07	2,8	1,7
		0,10	0,09	1,4	1,3			0,12	0,07	2,7	1,7
	20	0,21	0,25	4,1	5,4		10	0,27	0,33	6,0	6,7
		0,21	0,26	4,3	5,3			0,28	0,34	6,0	6,8
		0,21	0,25	4,2	6,2			0,28	0,34	6,1	6,8
		0,22	0,26	4,4	5,3			0,28	0,35	6,2	6,8
		0,21	0,26	4,2	5,8			0,30	0,34	6,4	6,9
		0,21	0,25	4,2	5,3			0,28	0,33	6,2	6,9
		0,21	0,25	4,4	5,2			0,29	0,33	8,5	6,8
		0,21	0,25	4,4	5,2			0,29	0,33	6,3	6,5
22	5	0,06	0,05	0,9	0,6						
		0,07	0,06	0,8	0,8						
		0,07	0,06	0,7	0,6						
		0,07	0,09	0,6	1,2						
		0,06	0,06	0,6	0,6						
		0,06	0,06	0,6	0,8						
		0,08	0,06	0,7	0,7						
		0,07	0,06	0,8	0,7						
	15	0,15	0,16	3,0	3,6						
		0,15	0,16	3,1	3,4						
		0,14	0,16	2,9	3,5						
		0,15	0,16	3,0	3,3						
		0,15	0,16	3,1	3,4						
		0,16	0,16	3,2	3,5						
		0,15	0,16	3,3	3,3						
		0,15	0,16	3,3	3,3						

Tabelle 11.8: Gemessene Einzelwerte der TP-Messung in $\mu\text{mol/l}$ für die erste Vergleichsmessung (Januar).

Januar				
Station	Tiefe	TP PAP	TP STRE	TP HAI
WB06	1	1,27	1,20	1,21
		1,21	1,17	1,16
		1,20	1,13	1,17
		1,21	1,20	1,21
		1,23	1,04	1,22
		1,20	1,39	1,24
		1,24	1,24	1,24
		1,23	1,37	1,22
	9	1,19	1,23	1,22
		1,25	1,08	1,18
		1,22	1,18	1,17
		1,24	1,18	1,08
		1,06	1,06	1,15
		0,93	1,24	1,30
		1,19	0,98	1,19
		1,06	1,13	1,16
PSH	1	1,27	1,14	1,08
		1,01	1,16	1,03
		1,26	1,17	1,22
		1,13	1,22	1,26
		1,29	1,27	1,32
		1,22	1,26	1,12
		1,06	1,25	1,33
		0,97	1,19	1,27
	15	1,22	1,22	1,21
		1,25	1,22	0,95
		1,13	1,22	1,22
		1,21	1,24	1,14
		1,22	1,16	1,21
		1,24	1,22	1,20
		1,22	1,09	1,18
		1,22	1,22	1,19

