

QuoData GmbH
Qualitätsmanagement
und Statistik

Umweltstatistische Auswertung der Umweltprobenbank des Bundes

Abschlussbericht
Juni 2014

Autoren

PD Dr. habil. Steffen Uhlig

Dr. Karina Hettwer

Dipl.-Math. Henning Baldauf

Dr. Sven Krügener

Dipl.-Psych. Kirsten Simon, MBA

Assistenz

Bertrand Colson

Pauline Rothmaler

Impressum

QuoData

Quality & Statistics

Prellerstraße 14

D-01309 Dresden

Telefon: +49 (0) 351 40 28867 0

Fax: +49 (0) 351 40 28867 19

E-Mail: info@quodata.de Web: www.quodata.de

27.06.2014

Seite 2 von 210 QuoData GmbH

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitu	ung	8
	1.1	Um	weltprobenbank als Instrument der quantitativen Umweltbeobachtung	8
	1.2	Веι	ırteilungskriterien	8
	1.3	Glie	ederung	9
2	Fra	ages	tellungen an die Umweltprobenbank	.11
	2.1	Fra	gestellungen der Leistungsbeschreibung	. 11
	2.1.	.1	Zuverlässigkeit der chemisch-analytischen Ergebnisse (AP 2)	. 11
	2.1.	.2	Bedeutung nicht-biologischer und biologischer Parameter für die Variabilität chemisch-analytischen Messergebnisse (AP 3)	
	2.1.	.3	Statistische Untersuchung der Messergebnisse mit Blick auf Ähnlichkeit b Unterschiede der Schadstoffmuster und -trends der Probenarten und -flächen (AP 4)	
	2.2	Stru	ukturierung der Fragestellungen	. 15
	2.2.1		Zielgröße	. 15
	2.2.	.2	Niveau, Niveauvergleich und Trend	. 15
	2.2.3		Fläche und Probenart	. 16
	2.2.	.4	Resultierende Fragestellungen	. 16
3	Sta	atisti	ische Analyse absoluter Konzentrationen	.18
	3.1	Kor	nzentrationsniveau und Trend	. 18
	3.2	Ver	wendung gemischter linearer Modelle	. 18
	3.3		te vs. zufällige Effekte	
	3.4	_	arithmierung der Messdaten	
	3.5 3.5.		tistische Analysenansätze	
			·	
	3.5.2		Analysenansatz 2: Ansatz zur Ermittlung flächenübergreifender Jahresschwankungen	21
	3.5.	.3	Analysenansatz 3: Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends	. 22
	3.5.	.4	Analysenansatz 4: Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifend Konzentrationsniveaus	
	3.5.	.5	Analysenansatz 5: Ansatz zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte	. 24
	3.5.	.6	Erweiterung der Analysenansätze um biologische und nicht biologische Parameter	. 25
	3.6	Anv	vendung der Analysenansätze und Interpretation der Parameter	. 26
	3.6.		Basisansatz	

	3.6	5.2	Ansatz zur Ermittlung einer flächenübergreifenden Jahresschwankung	30
	3.6	5.3	Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends	31
	3.6	5.4	Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Konzentrationsniveaus	32
	3.6	5.5	Charakterisierung der beobachteten Unterschiede in Fläche und Zeit – eine Tylder zufälligen Schwankungen	
	3.6	6.6	Ansatz zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte	38
	3.6	5.7	Um biologische und nicht biologische Parameter erweiterte Analysenansätze	40
	3.7	Ana	alyse von längeren Zeitreihen	43
	3.7	'.1	LOESS-Verfahren	43
	3.7	'.2	Gleitende Zeitfenster	46
	3.8 3.9		echnung der Modellparameterlussfolgerung	
4	Sta	atisti	sche Analyse von Fingerprints	49
5	4.1 4.2 4.3 4.4 Be 5.1 5.2	Anv Anal Prob Anv eurte	vendung analytübergreifender Analysenansätze und Interpretation der Parameter ysenansatz zur Ermittlung des Bioakkumulationsverhaltens zwischen verschie enarten vendung des Analysenansatzes zur Ermittlung des Bioakkumulationsverhaltens ilungskriterien für Signifikanz und Redundanz htigkeit und Präzision der geschätzten Parameter urteilung anhand des Standardfehlers	49 edenen 52 53 55
6			eitung der statistischen Auswertung	
	6.1 6.2		swerteszenarienenauswahl	
	6.2		Auswahl des Probenzusatzes	
	6.2	2.2	Auswahl des Freigabestatus	58
	6.2	2.3	Auswahl des Analysezeitraums	58
	6.3	Dat	envorbetrachtung	58
	6.3		Ermittlung einer einheitlichen Bestimmungsgrenze zur Behandlung von Mess unterhalb der Bestimmungsgrenze	werten
	6.3	3.2	Identifizierung eines Einzelausreißers	59
	6.3	3.3	Prüfung der Unverzerrtheit des Trends	59

	6.3	3.4	Test auf einen linearen Trendverlauf		59
	6.4	Erg	ebnisse der Datenauswahl und Datenvorbetrachtung		60
7	Ur	nters	uchung von biologischen und nicht-biologischen Effekten		63
	7.1	Erg	ebnisse der Untersuchung nicht-biologischer Parameter		63
	7.′	1.1	Einfluss der Jahrestemperatur und des Jahresniederschlags		63
	7.′	1.2	Einfluss des Salzgehaltes im Meer		64
	7.2	Erg	ebnisse der Untersuchung biologischer Parameter		64
	7.2	2.1	Marines und limnisches Szenario		64
	7.2	2.2	Terrestrisches Szenario		66
	7.3	Sch	nlussfolgerung		70
8	Ве	erück	sichtigung der analytischen Messunsicherheit		71
	8.1	Ver	gleich der Residualstandardabweichung mit Horwitz-Funktion		71
	8.2	_	ebnisse der ermittelten Residualstandardabweichungen für das marine und		
	8.3	Erg	ebnisse der ermittelten Residualstandardabweichungen für das terrestrische S	zenario	o . 74
	8.4	Sch	nlussfolgerung		77
9	Αι	ıswa	hl geeigneter zu analysierender Probenahmegebiete		78
	9.1	Kor	relation als Maß für die Ähnlichkeit zwischen den Probenahmeflächen		78
	9.2	Erg	ebnisse der Korrelationsuntersuchungen		79
	9.2	2.1	Marines Auswerteszenario		80
	9.2	2.2	Limnisches Auswerteszenario		82
	9.2	2.3	Terrestrisches Auswerteszenario		85
	9.3	Gee	eignete zu analysierende Probenahmegebiete		87
	9.3	3.1	Marines Auswerteszenario		87
	9.3	3.2	Limnisches Auswerteszenario		87
	9.3	3.3	Terrestrisches Auswerteszenario		88
1	0 FI	äche	nübergreifende probenartspezifische Niveau- und Trendanalyse		90
	10.1		rteilungskriterien für die Betrachtung eines flächenübergreifenden Tr zentrationsniveaus		
	10.2		rines Auswerteszenario		
	10	.2.1	Ergebnisse der Trendanalysen		91
	10	.2.2	Ergebnisse der Niveauanalysen		93

10.3 Lim	nnisches Auswerteszenario	93
10.3.1	Ergebnisse der Trendanalysen	93
10.3.2	Ergebnisse der Niveauanalysen	96
10.4 Tei	restrisches Auswerteszenario	100
10.4.1	Ergebnisse der Trendanalysen	100
10.4.2	Ergebnisse der Niveauanalysen	101
10.4.3	Vergleich der Probenahmeflächen der Dübener Heide	103
10.4.4	Ergänzende Anmerkungen zur Untersuchung der Probenart Boden	104
10.5 Scl	nlussfolgerung	105
11 Probei	nartübergreifende Trendanalysen	106
11.1 Ma	rines Auswerteszenario	106
11.2 Lim	nnisches Auswerteszenario	110
11.3 Tei	restrisches Auswerteszenario	113
11.4 Scl	nlussfolgerung	116
	gleich der Belastung in Aalmutterleber und Aalmuttermuskulatur sowie in Brasser Brassenmuskulatur	
11.5.1	Vergleich der Aalmuttermatrizes	117
11.5.2	Vergleich der Brassenmatrizes	118
11.5.3	Zusammenfassung	118
	gleich der Belastung in Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche amidenpappel	
12 Vergle	ich mit Sonderuntersuchungen	121
12.1 Ve	rgleich mit Küstenvögeln des IfV	121
12.1.1	Datengrundlage	121
12.1.2	Ergebnisse des Trend- und Niveauvergleichs	122
12.2 Ve	rgleich mit Schwebstoffproben der LAWA	125
12.2.1	Datengrundlage	125
12.2.2	Ergebnisse des Trend- und Niveauvergleichs	126
12.3 Ve	rgleich mit Bodenproben der BZE II	129
12.3.1	Datengrundlage	129
12.3.2	Methodik	130
12.3.3	Ergebnisse des Vergleichs	130

12.4.	Ergebnisse für den Analyten Blei	135
12.4.2	2 Ergebnisse für den Analyten Benzo[a]pyren	141
13 Beur	teilung der Auswahl der Probenarten und Probenahmeflächen der UPB	147
13.1 Z	usammenfassung der statistischen Untersuchungsergebnisse	147
13.2 E	Sewertungsmatrix zum Vergleich von Aufwand und Nutzen	149
13.2.	Beurteilung der Probenarten	149
13.2.2	2 Beurteilung der Probenahmeflächen	155
13.2.3	Bewertung des RTM-Spektrums	158
13.3 E	mpfehlungen zur Fortschreibung der Konzeption	160
13.3.1	Empfehlungen zur Reduktion der Probenahmefrequenz	161
13.3.2	2 Empfehlungen zur Nutzung von Proben anderer Umweltmonitoringprogramme	167
14 Zusa	mmenfassung	168
14.1 Z	ielsetzung	168
14.2 V	orgehensweise	168
14.3 E	rgebnisse	169
14.4 E	mpfehlungen zur Fortschreibung der Konzeption	170
15 Anha	ıng	173
	füllung der Beurteilungskriterien für die Betrachtung eines flächenübergreifenden die Konzentrationsniveaus	
15.2 V	ergleich mit Sonderuntersuchungen	178
15.2.	Zeitreihen für Silbermöwe, Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe	178
15.2.2	2 Abflussinduziertes GAM-Modell für die monatlichen Schwebstoffdaten der LAN	NA im
Vergl	eich zu den jährlichen Schwebstoffdaten der UPB	181
15.2.3	B Luftkonzentrationen von Blei und Benzo[a]pyren	206
46 140	-4	200

1 Einleitung

1.1 Umweltprobenbank als Instrument der quantitativen Umweltbeobachtung

Primäres Ziel der hier vorgelegten umweltstatistischen Auswertung der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist die Beurteilung der numerischen Untersuchungsergebnisse der Umweltprobenbank hinsichtlich ihrer statistischen Signifikanz. Umweltstatistische Parameter können sich auf verschiedenste Fragestellungen beziehen und die unterschiedlichste Gestalt aufweisen: Die Quecksilberkonzentration in Brassen im Jahr 1999 kann ebenso von Interesse sein wie das Homologenmuster der PAK in den Jahren 2008 - 2012 oder die Veränderung der Cadmiumkonzentration bei Fichtentriebe im Zeitraum 1990 - 2011 oder der aktuelle Trend der Bleikonzentration.

Welche statistischen Kriterien lassen sich nun zur Auswertung und Bewertung der Umweltprobenbank heranziehen? Aus statistischer Sicht handelt es sich bei der Umweltprobenbank um ein Beobachtungsinstrument für unterschiedlichste Umwelteigenschaften, welche durch umweltstatistische Parameter bechrieben werden können. Dieses Beobachtungsinstrument umfasst Probenauswahl, Probenahme, Probenlagerung und chemische Analytik, wobei die besondere Schwierigkeit darin besteht, dass heute noch nicht bekannt ist, welches die Fragestellungen von morgen sind, d. h. es ist noch gar nicht klar, welche Parameter zukünftig von Interesse sein könnten. Daher kann die Beurteilung der Umweltprobenbank nur auf Basis geeigneter stellvertretender Parameter erfolgen.

1.2 Beurteilungskriterien

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass viele umweltstatistische Parameter aufgrund starker räumlicher und zeitlicher Variabilität, aufgrund biologischer Abhängigkeiten und nicht zuletzt aufgrund der häufig sehr anspruchsvollen Analytik nur sehr ungenau bestimmt werden können. Dies schränkt naturgemäß die bearbeitbaren Fragestellungen und sinnvoll ermittelbaren umweltstatistischen Parameter ein. Ziel dieses Vorhabens ist es daher, eine belastbare Basis und einen statistischen Rahmen für die Beurteilung der Umweltprobenbank als Beobachtungsinstrument bereitzustellen.

Wie lässt sich nun die Umweltprobenbank als Instrument der quantitativen Umweltbeobachtung beurteilen? Grundsätzlich lassen sich hierzu die für Messverfahren generell üblichen Kriterien von Richtigkeit und Präzision gemäß DIN ISO 5725 heranziehen:

- Richtigkeit bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der ermittelte umweltstatistische Parameter zwar nach oben oder unten vom wahren Wert abweichen kann, dass aber eine systematische Verzerrung ausgeschlossen sein soll. Dies erfordert unter anderem, dass die Probenflächen repräsentativ für das jeweilige Gebiet sein müssen und dass geeignete chemisch-analytische Untersuchungsmethoden eingesetzt werden müssen.
- Präzision bedeutet, dass die nie vermeidbaren zufälligen Abweichungen des umweltstatistischen Parameters nicht so groß sind, dass die ermittelten Werte aufgrund des statistischen Fehlers unbrauchbar werden.

Seite 8 von 210 QuoData GmbH

Richtigkeit und Präzision der umweltstatistischen Parameter bilden gemeinsam, was gemeinhin – und nicht im engeren statistischen Sinne – unter "statistischer Signifikanz" verstanden wird. So ist nur unter der Voraussetzung von Richtigkeit und Präzision ein statistisch signifikanter Trend möglich, und umgekehrt setzt statistische Signifikanz voraus, dass der postulierte Trend unverzerrt und mit hinreichender Präzision ermittelt wurde. Neben der statistischen Signifikanz der umweltstatistischen Parameter ist naturgemäß auch die Frage ihrer Redundanz, relativ zum Probenumfang von Belang: Sofern eine Parallelität der Trendentwicklung über verschiedene Probenflächen festzustellen ist, stellt sich naturgemäß die Frage, ob nicht eine oder mehrere dieser Flächen eingespart werden können, wenn das primäre Ziel darin besteht, die Umweltbelastung für das betreffende Gebiet beurteilen zu können.

1.3 Gliederung

Ausgangspunkt des Vorhabens sind die in der Leistungsbeschreibung niedergelegten Fragestellungen und Anforderungen. Diese sind in Kapitel 2 beschrieben und nach umweltstatistischen Gesichtspunkten und Kriterien strukturiert.

Die zur Beantwortung dieser Fragestellungen erforderlichen statistischen Analysenansätze sind in Kapitel 3 für die Untersuchung absoluter Konzentrationen und in Kapitel 4 für die Untersuchung von Fingerprints beschrieben. Die Analysenansätze werden dabei im Kapitel 3 schrittweise erweitert, um alle Fragestellungen abzudecken. Gegenstand von Kapitel 4 ist die Erweiterung der statistischen Ansätze zur Untersuchung von Schadstoffmustern (Fingerprints).

Die Qualität des empirischen Messinstrumentes Umweltprobenbank bemisst sich – wie oben ausgeführt, sowohl anhand seiner Signifikanz, also anhand von Präzision und Richtigkeit, als auch anhand etwaiger Redundanzen der erzielten Resultate. Diese Kriterien bilden den Gegenstand von Kapitel 5.

Die in diesem Vorhaben erarbeiteten Ansätze zur Prüfung von Signifikanz und Redundanz werden für eine Reihe verschiedener Szenarien vorgestellt. Grundlage bildet in allen Fällen ein vereinheitlichtes Vorgehen zur statistischen Auswertung der Daten, welches in Kapitel 6 beschrieben ist.

Die Variabilität der chemisch-analytischen Messergebnisse ist von nicht-biologischen und biologischen Parametern bestimmt. Für einzelne Parameter wird in Kapitel 7 geprüft, inwieweit diese systematischen Einfluss auf die Messergebnisse haben und zu einer Normalisierung der Schadstoffbelastungen beitragen.

Um die Zuverlässigkeit der Analytik zu bewerten, wird in Kapitel 8 überprüft, ob der analytische Fehler vernachlässigbar klein gegenüber der biologischen und nicht-biologischen Variabilität ist, was folgende umfassende Niveau- und Trendbewertungen gewährleistet.

Gemäß den Vorbetrachtungen der vorangegangenen Kapitel erfolgt ab Kapitel 9 die Zusammenstellung der vorliegenden statistischen Analysenergebnisse. Die umweltstatistische Auswertung der Umweltprobenbank basiert dabei auf flächenübergreifenden Niveau- und Trendbetrachtungen. In Bezug auf Ähnlichkeiten und Unterschiede in der Schadstoffbelastung der

QuoData GmbH Seite 9 von 210

einzelnen Probenahmeflächen können aus statistischer Sicht verschiedene Flächen für übergreifende Betrachtungen zusammengelegt werden. Die Kriterien und Ergebnisse werden in Kapitel 9 erläutert. Anschließend werden im Kapitel 10 die Probenahmegebiete dahingehend untersucht, für welche Analyten statistisch abgesicherte flächenübergreifende Niveau- und Trendaussagen möglich sind.

Um auch probenartübergreifende Trendbetrachtungen anzustellen, werden die flächenübergreifenden Analysen für eine Probenart aus Kapitel 10 erweitert. Die Ergebnisse der Untersuchungen mehrerer Probenarten sind in Kapitel 11 zusammengestellt.

Neben der Umweltprobenbank des Bundes gibt es in Deutschland eine Vielzahl anderer bestehender Umweltmonitoringprogramme, die ihrerseits für jeweils eigene Fragestellungen konzipiert worden sind. Inwieweit sich die chemisch-analytischen Messergebnisse der Umweltprobenbank von denen anderer Programme unterscheiden, wird im Kapitel 12 geprüft.

Im abschließenden Kapitel 13 werden zuerst die Ergebnisse der statistischen Untersuchungen in Hinblick auf Plausibilität, Signifikanz und Redundanz zusammengefasst, folgend die Ergebnisse zum Vergleich von Kosten und Nutzen bewertet und zuletzt die daraus resultierenden Schlussfolgerungen und Empfehlungen zur Fortschreibung der Konzeption dargelegt.

Seite 10 von 210 QuoData GmbH

2 Fragestellungen an die Umweltprobenbank

Um die vorhandenen Analysenergebnisse der Umweltprobenbank des Bundes statistisch auszuwerten, bedarf es einer Zusammenstellung und Strukturierung aller an die Umweltprobenbank gestellten Fragen. Dazu werden die in der Leistungsbeschreibung aufgeführten Fragestellungen aufgegriffen und im Folgenden kurz zusammengefasst.

2.1 Fragestellungen der Leistungsbeschreibung

Die Fragestellungen werden hierbei den einzelnen Arbeitspaketen aus der Leistungsbeschreibung zugeordnet.

2.1.1 Zuverlässigkeit der chemisch-analytischen Ergebnisse (AP 2)

Das Arbeitspaket 2 zielt auf die Frage ab, ob die Analytik zuverlässige Messergebnisse liefert.

2.1.2 Bedeutung nicht-biologischer und biologischer Parameter für die Variabilität der chemisch-analytischen Messergebnisse (AP 3)

Dieses Arbeitspaket befasst sich mit der Bedeutung nicht-biologischer und biologischer Parameter und der Fragestellung, inwieweit diese systematischen Einfluss auf die chemisch-analytischen Messergebnisse haben.

2.1.3 Statistische Untersuchung der Messergebnisse mit Blick auf Ähnlichkeit bzw. Unterschiede der Schadstoffmuster und -trends der Probenarten und -flächen (AP 4)

In diesem Arbeitspaket sind verschiedene Fragestellungen zusammengefasst, die bei der statistischen Auswertung der RTM-Daten sowie einzelner retrospektiver Analysen von Interesse sind. Dabei sollen verschiedene Variablen berücksichtigt werden, die im UPB-System abgebildet sind. Das sind vornehmlich die Probenart, die Probenahmefläche und der Ökosystemtyp. Nachfolgend werden die einzelnen Teilpakete des Arbeitspaketes 4 zusammengefasst.

2.1.3.1 Fragestellungen mit Bezug auf eine Probenart und eine Probenahmefläche (AP 4.1)

Folgende Fragestellungen sind in der Leistungsbeschreibung aufgeführt:

Welche typischen Fingerprints und welche Trends der Chemikalienbelastung sind in den Daten erkennbar? Wie statistisch ähnlich sind die Fingerprints? Wie statistisch ähnlich sind die Trends? Neben zeitlichen Trends soll auch die räumliche Verteilung der Chemikalienbelastung untersucht werden.

Diese Fragen lassen sich wie folgt spezifizieren:

- (F1) Welche absoluten Stoffgehalte liegen für einen spezifischen Zeitpunkt (z. B. Jahr 2000 oder 2011) für die einzelnen Probenarten in den vorhandenen Probenahmeflächen vor?
- (F2) Liegt der absolute Stoffgehalt zum aktuellen Zeitpunkt (Jahr 2011) unterhalb gesetzlicher Grenzwerte? (→ separat für jede Kombination aus Probenart und Probenahmefläche)

QuoData GmbH Seite 11 von 210

- (F3) Wie unterschiedlich ist der absolute Stoffgehalt einzelner Substanzen zwischen zwei Zeitpunkten (z. B. Jahr 2000 und 2011)? (→ separat für jede Kombination aus Probenart und Probenahmefläche)
- (F4) Gibt es, bezogen auf den absoluten Stoffgehalt einzelner Substanzen, einen statistisch signifikanten Trend über die Jahre? (→ separat für jede Kombination aus Probenart und Probenahmefläche)
- (F5) Ist der ermittelte Trend (bezogen auf (F4)) zunehmend oder abnehmend? Falls kein statistisch signifikanter Trend vorliegt, ist von keiner Veränderung des Analytgehaltes auszugehen.
- (F6) Welche Stoffe zeigen ähnliche statistische Trends, d.h. welche Stoffe haben einen zunehmenden, abnehmenden oder unveränderten absoluten Gehalt über die Jahre? (→ bezogen auf eine Probenart und eine Probenahmefläche)
- (F7) Welche Stoffe zeigen einen ähnlichen absoluten Analytgehalt über die Jahre? (→ bezogen auf eine Probenart und eine Probenahmefläche)
- (F8) Sind die ermittelten Trends für Stoffe einer typischen Stoffklasse (z. B. PAK) signifikant und gleichgerichtet (zunehmend, abnehmend, unverändert)?
- (F9) Gibt es eine signifikante Veränderung der relativen Analytgehalte (Fingerprints) typischer Stoffklassen (z. B. PAK) über die Jahre? (→ bezogen auf eine Probenart und eine Probenahmefläche)

Anhand der gestellten Fragen kann z.B. überprüft werden, ob Regularien hinsichtlich der Chemikalienbelastung in den vergangenen Jahren eingehalten wurden und ob es zur kontinuierlichen Abnahme der Belastungssituation kommt. Weiterhin erfolgt die Charakterisierung der Fingerprints typischer Stoffklassen (z.B. PAK) über die Jahre. Dabei ist von Interesse, ob diese weitgehend konstant bleiben oder sich zeitlich verändern. Durch die Einbeziehung biologischer und nichtbiologischer Parameter kann zudem überprüft werden, ob sich absolute Analytgehalte und somit auch resultierende Trends signifikant verändern.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der nicht direkt in diesem Arbeitspaket adressiert wird, aber indirekt angesprochen ist, betrifft die Prognose des Zeitpunkts, bei dem der aktuelle Trend einen Grenzwert erreicht.

2.1.3.2 Fragestellungen mit Bezug auf <u>eine</u> Probenart und <u>mehrere</u> Probenahmeflächen (AP 4.3) Folgende Fragestellungen sind in der Leistungsbeschreibung aufgeführt:

Wie unterschiedlich ist die Chemikalienbelastung der verschiedenen Probenahmeflächen mit Blick auf die zeitlichen Trends und Fingerprints, die dort sichtbar werden? Gibt es Redundanzen?

Diese Fragen lassen sich weiter spezifizieren. Dabei können zunächst die in Kapitel 2.1.3.1 gestellten Fragen Probenahmeflächen-übergreifend betrachtet werden (separat für jede Probenart):

- (F10) Welche absoluten Stoffgehalte liegen für einen spezifischen Zeitpunkt (z. B. Jahr 2000 oder 2011) für die einzelnen Probenarten <u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u> vor?
- (F11) Liegt der absolute Stoffgehalt <u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u> zum aktuellen Zeitpunkt (Jahr 2011) unterhalb gesetzlicher Grenzwerte?

Seite 12 von 210 QuoData GmbH

- (F12) Wie unterschiedlich ist der absolute Stoffgehalt einzelner Substanzen <u>übergreifend über</u> mehrere Probenahmeflächen zwischen zwei Zeitpunkten (z. B. Jahr 2000 und 2011)?
- (F13) Gibt es, bezogen auf den absoluten Stoffgehalt einzelner Substanzen und <u>übergreifend über</u> mehrere Probenahmeflächen, einen statistisch signifikanten Trend über die Jahre?
- (F14) Welche Stoffe zeigen <u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u> ähnliche statistische Trends?
- (F15) Ist der ermittelte Trend (bezogen auf (F14)) zunehmend oder abnehmend? Falls kein statistisch signifikanter Trend vorliegt, ist von keiner Veränderung des Analytgehaltes auszugehen.
- (F16) Welche Stoffe zeigen <u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u> einen ähnlichen absoluten Analytgehalt über die Jahre?
- (F17) Sind die ermittelten Trends (<u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u>) für Stoffe einer typischen Stoffklasse (z. B. PAK) signifikant und gleichgerichtet (zunehmend, abnehmend, unverändert)?
- (F18) Gibt es eine signifikante Veränderung der relativen Analytgehalte (Fingerprints) typischer Stoffklassen (z. B. PAK) über die Jahre (<u>übergreifend über mehrere Probenahmeflächen</u>)?

Außerdem sind Fragen relevant, die sich auf den <u>Vergleich zwischen Probenahmeflächen</u> beziehen (separat für jede Probenart):

- (F19) Wie unterschiedlich ist der absolute Stoffgehalt einzelner Substanzen <u>zwischen verschiedenen</u> <u>Probenahmeflächen</u> zu einem spezifischen Zeitpunkt (z. B. Jahr 2011)?
- (F20) Wie unterschiedlich ist die Differenz des absoluten Stoffgehaltes zwischen zwei Zeitpunkten einzelner Substanzen zwischen verschiedenen Probenahmeflächen (z. B. Vergleich der Differenz des Analytgehaltes der Jahre 2000 und 2011 für zwei Probenahmeflächen)?
- (F21) Welche Probenahmeflächen zeigen hinsichtlich einzelner Stoffe ähnliche statistische Trends?
- (F22) Ist der ermittelte Trend (bezogen auf (F21) zunehmend oder abnehmend? Falls kein statistisch signifikanter Trend vorliegt, ist von keiner Veränderung des Analytgehaltes auszugehen.
- (F23) Welche Probenahmeflächen zeigen hinsichtlich einzelner Stoffe einen ähnlichen absoluten Analytgehalt über die Jahre?
- (F24) Welche Probenahmeflächen zeigen für Stoffe einer typischen Stoffklasse (z. B. Fingerprints für PAK) ähnliche statistische Trends?

Durch die Einbeziehung biologischer und nicht-biologischer Parameter kann zudem überprüft werden, ob sich Unterschiede zwischen den Probenahmeflächen hinsichtlich der absoluten Analytgehalte erklären lassen.

Die Probenahmeflächen-übergreifende Auswertung kann hierbei auf verschiedenen Ebenen erfolgen. So können beispielsweise folgende Zusammenschlüsse von Probenahmeflächen herangezogen werden:

- (1) geografisch benachbarte Probenahmeflächen (z. B. Mulde/Dessau und Elbe/Barby),
- (2) Probenahmeflächen eines Probenahmegebietes (z. B. Probenahmegebiet Elbe),
- (3) Probenahmeflächen mehrerer Probenahmegebiete (z. B. Probenahmegebiet Elbe und Donau),

QuoData GmbH Seite 13 von 210

- (4) Probenahmegebiete eines Ökosystems (z. B. Probenahmegebiete Elbe und Donau eines Fließgewässer-ÖS), oder
- (5) Probenahmegebiete verschiedener Ökosysteme (z. B. Probenahmegebiet Dübener Heide eines ballungsraumnahen ÖS und Probenahmegebiet Elbe eines Fließgewässer-ÖS).

Bei vorhandenen Redundanzen könnte z. B. die Anzahl der Probenahmeflächen reduziert werden.

2.1.3.3 Fragestellungen mit Bezug auf <u>mehrere</u> Probenarten und <u>eine oder mehrere</u> Probenahmeflächen (AP 4.2 und AP 4.5)

Folgende Fragestellungen sind in der Leistungsbeschreibung aufgeführt:

Vergleich der Probenarten (AP 4.2): Wie unterschiedlich ist die Chemikalienbelastung der verschiedenen Probenarten in einer Probenahmefläche sowie in benachbarten Probenahmeflächen des gleichen und vergleichbarer anderer Kompartimente mit Blick auf zeitliche Trends und Fingerprints, die dort sichtbar werden? Gibt es Redundanzen aufgrund unterschiedlicher Probenarten und Probenahmeflächen?

Vergleich Ökosystemtypen (AP 4.5): Wie unterschiedlich ist die Belastung der sechs in der UPB abgebildeten Ökosystemtypen (Marin, Fließgewässer, Agrar, Forst, Ballungsraumnah, Naturnah Terrestrisch)? Gibt es Redundanzen?

Diese Fragen lassen sich ähnlich wie zuvor spezifizieren, jedoch mit dem Unterschied, dass der Vergleich zwischen Probenarten im Vordergrund steht. Zusätzlich ist anzumerken, dass der Vergleich zwischen Probenarten für verschiedene Zusammenschlüsse von Probenahmeflächen erfolgen kann (mögliche Zusammenschlüsse siehe Kapitel 2.1.3.2).

- (F25) Wie unterschiedlich ist der absolute Stoffgehalt einzelner Substanzen <u>zwischen verschiedenen</u>

 <u>Probenarten</u> innerhalb einer Probenahmefläche oder eines Probenahmegebietes zu einem spezifischen Zeitpunkt (z. B. Jahr 2011)?
- (F26) Wie unterschiedlich ist die Differenz des absoluten Stoffgehaltes zwischen zwei Zeitpunkten einzelner Substanzen zwischen verschiedenen Probenarten innerhalb einer Probenahmefläche oder eines Probenahmegebietes (z. B. Vergleich der Differenz des Analytgehaltes der Jahre 2000 und 2011 für zwei Probenarten derselben Probenahmefläche)?
- (F27) Welche Probenarten einer oder mehrerer Probenahmeflächen zeigen hinsichtlich einzelner Stoffe ähnliche statistische Trends?
- (F28) Welche Probenarten einer oder mehrerer Probenahmeflächen zeigen hinsichtlich einzelner Stoffe einen ähnlichen absoluten Analytgehalt über die Jahre?
- (F29) Welche Probenarten einer oder mehrerer Probenahmeflächen zeigen für Stoffe einer typischen Stoffklasse (z. B. Fingerprints für PAK) ähnliche statistische Trends?

Seite 14 von 210 QuoData GmbH

2.1.3.4 Bioakkumulation (AP 4.4)

Folgende Fragestellungen sind in der Leistungsbeschreibung aufgeführt:

Wie unterscheidet sich die medienübergreifende Anreicherung einer Auswahl von persistenten, bioakkumulierenden Chemikalien im terrestrischen, limnischen und marinen Kompartiment?

Diese Frage lässt sich wie folgt spezifizieren:

- (F30) Wie lässt sich die Akkumulation persistenter Stoffe zwischen den Probenarten (entsprechend der Nahrungs- bzw. Akkumulationskette) beschreiben?
- (F31) Ist eine Zunahme des absoluten Stoffgehaltes zwischen den Probenarten (entsprechend der Nahrungs- bzw. Akkumulationskette) eines Ökosystemtyps (z. B. Marin) zu beobachten?
- (F32) Wie unterscheidet sich die Bioakkumulation (identische Nahrungs- bzw. Akkumulationskette) zwischen verschiedenen Probenahmegebieten eines Ökosystemtyps (z. B. Marin).

2.1.3.5 Clusteranalyse (AP 4.6)

Folgende Fragestellungen sind in der Leistungsbeschreibung aufgeführt:

Wie unterschiedlich ist die Chemikalienbelastung der unterschiedlichen Probenarten über die Fläche mit Blick auf Trends und Fingerprints? Welche Muster zeigt die Clusteranalyse?

Die in diesem Arbeitspaket gestellten Fragen greifen die diversen Fragestellungen aus Kapitel 2.1.3.2 und 2.1.3.3 auf, so dass auf eine erneute Aufstellung an dieser Stelle verzichtet wird.

2.2 Strukturierung der Fragestellungen

Die Vielzahl von Fragen an den Umweltteil der Umweltprobenbank sollen im Folgenden nach definierten Kriterien gegliedert und formalisiert werden, um anschließend den Bezug zu den entwickelten Analysenansätzen herzustellen.

2.2.1 Zielgröße

Zunächst kann nach dem Typ der Zielgrößen unterschieden werden. Bei Einzelanalyten stehen die absolute Konzentration im Vordergrund, bei Fingerprints von Homologen die relativen Konzentrationsverhältnisse.

2.2.2 Niveau, Niveauvergleich und Trend

Bei der Auswertung von Monitoringdaten, die als Zeitreihen vorliegen, können verschiedene Aspekte von Interesse sein. Die drei nachfolgend aufgeführten Fragestellungen sind von besonderem Interesse:

(1) Ermittlung des gegenwärtigen Niveaus einer Zielgröße. Um z.B. die aktuelle Chemikalienbelastung zu charakterisieren, ist die Ermittlung des vorhandenen Analytgehaltes von Interesse. Dieser wird anhand der Parameter des unterstellten statistischen Analysenansatzes ermittelt. Da dies

QuoData GmbH Seite 15 von 210

mit einer gewissen Unsicherheit verbunden ist, wird zusätzlich eine Abschätzung der Standardabweichung vorgenommen.

- (2) Vergleich des gegenwärtigen Niveaus mit einem Referenzniveau oder dem Niveau eines früheren Zeitpunktes. Bei Vorliegen eines Referenzwertes oder eines Referenzzeitpunktes kann ein Vergleich mit dem aktuellen Niveau durchgeführt werden. Zu diesem Zweck kann die Differenz der Niveaus gebildet und statistisch bewertet werden. So kann z. B. die Frage beantwortet werden, ob das gegenwärtige Niveau größer oder kleiner als der Referenzwert ist oder ob es im Vergleich zu einem früheren Zeitpunkt zu einer Reduzierung oder einem Anstieg der Zielgröße gekommen ist.
- (3) Ermittlung des Trends einer Zielgröße. Bei der Trendanalyse können mehrere Aspekte von Interesse sein. Einerseits steht die Ermittlung des zugrundeliegenden Trends in einem definierten Zeitraum im Vordergrund. Im Fall eines linearen Trends kann anhand des Anstiegs der Trendkomponente zunächst beurteilt werden, ob ein zunehmender oder abnehmender Trend vorliegt. Andererseits kann anhand eines statistischen Trend-Tests ermittelt werden, ob von einem statistisch gesicherten Trend ausgegangen werden kann und somit die Zeitreihe nicht von zufälligen Schwankungen dominiert wird.

Die drei genannten Fragestellungen sind zunächst einmal für absolute Konzentrationen relevant. Relevant sind die Fragestellungen jedoch auch für relative Konzentrationsverhältnisse oder – bei mehr als zwei Analyten bzw. Homologen – auch für Fingerprints.

2.2.3 Fläche und Probenart

Die Fragestellungen an die Umweltprobenbank können nach räumlichen und probenart-spezifischen Aspekten gegliedert werden:

- (1) Eine Probenahmefläche und eine Probenart.
- (2) Ein Probenahmegebiet bestehend aus mehreren Probenahmeflächen und eine Probenart
- (3) Mehrere Probenahmeflächen (eines oder mehrerer Ökosysteme) und mehrere Probenarten

2.2.4 Resultierende Fragestellungen

Die Kombination aus Zielgröße, zeitbezogenem Niveau sowie Fläche und Probenart führt zu verschiedensten Fragestellungen, welche die räumlich-zeitliche Analyse der Monitoringdaten betreffen. In Tabelle 2-1 sind mögliche Kombinationen aufgezeigt und zugehörige Fragestellungen mit Bezug zu den bereits aufgeführten Fragen des Kapitels 0 nachfolgend zugeordnet.

Seite 16 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 2-1: Darstellung möglicher Kombinationen der zeitlichen sowie räumlichen und probenartspezifischen Kriterien

		Fläche und Probenart			
Konzentration / Fingerprint		Eine Probe- nahmefläche und eine Probenart	Ein Probe- nahmegebiet und eine Probenart	Mehrere Probenahmeflächen und mehrere Probenarten	
a (t	Niveau	А	D	-	
tpunl	Niveauvergleich	В	E	G	
Zeit Zei	Trend	С	F	Н	

Hinsichtlich der absoluten <u>Konzentration</u> ergibt sich folgende Zuordnung zu den Fragestellungen aus Kapitel 0:

- (A) "Niveau" und "Eine Probenahmefläche und eine Probenart": F1
- (B) "Niveauvergleich" und "Eine Probenahmefläche und eine Probenart": F2, F3
- (C) "Trend" und "Eine Probenahmefläche und eine Probenart": F4, F5, F6, F7
- (D) "Niveau" und "Ein Probenahmegebiet und eine Probenart": F10
- (E) "Niveauvergleich" und "Ein Probenahmegebiet und eine Probenart": F11, F12, F19, F20
- (F) "Trend" und "Ein Probenahmegebiet und eine Probenart": F13, F14, F15, F16, F21, F22, F23
- (G) "Niveauvergleich" und "Ein Ökosystem und mehrere Probenarten": F25, F26
- (H) "Trend" und "Ein Ökosystem und mehrere Probenarten": F27, F28, F30, F31, F32

In ähnlicher Weise kann die Konzentration durch die <u>relativen Analytgehalte</u> (Fingerprints) typischer Stoffklassen ersetzt werden. Die Zuordnung der Fragestellungen ergibt sich wie folgt:

- (C) "Trend" und "Eine Probenahmefläche und eine Probenart": F8, F9
- (F) "Trend" und "Ein Probenahmegebiet und eine Probenart": F17, F18, F24
- (H) "Trend" und "Ein Ökosystem und mehrere Probenarten": F29

QuoData GmbH Seite 17 von 210

3 Statistische Analyse absoluter Konzentrationen

Die im vorangegangenen Kapitel zusammengefassten Fragestellungen an die Umweltprobenbank erfordern eine Untersuchung der chemisch-analytischen Messergebnisse in Hinsicht auf Signifikanz, d. h. Präzision und Richtigkeit, und Redundanz der unterschiedlichen Probenarten und Probenahmeflächen. Die vorzunehmenden statistischen Untersuchungen dienen u.a. dazu, signifikante Effekte in Bezug auf zeitliche und räumliche Unterschiede zwischen Probenarten oder Probenahmeflächen und etwaige Redundanzen über parallel beobachtbare Effekte zu identifizieren.

Das Ziel dieser Arbeit besteht daher darin, ein statistisches Verfahren zu entwickeln, welches in Abhängigkeit von der konkreten Fragestellung Aussagen zu signifikanten und redundanten Effekten ermöglicht. Dazu soll ein "statistischer Rahmen" bereitgestellt werden, welcher die jeweilige Fragestellung adäquat in eine statistische Verfahrensweise umsetzt, und dabei Datenlage, biologische bzw. nicht-biologische Faktoren und analytische Unsicherheiten berücksichtigt.

Die hierzu erarbeiteten Analysenansätze werden in diesem Kapitel beschrieben und an praktischen Beispielen diskutiert. Beginnend mit einem Ansatz, welcher nur zeitliche Effekte berücksichtigt, werden die Analysenansätze in Kapitel 3 schrittweise um räumliche Komponenten sowie um Ansätze zur Berücksichtigung nicht-biologischer und biologischer Effekte erweitert, wobei auch ein Ansatz zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte bereitgestellt wird.

3.1 Konzentrationsniveau und Trend

Jeder Messwert unterliegt zufälligen Schwankungen, so dass es nahe liegt, Messwerte unterschiedlicher Proben miteinander zu verrechnen, um die zufälligen Messabweichungen zu reduzieren. Diese Verrechnung liefert einerseits das zugehörige Konzentrationsniveau bzw. den zeitlichen oder räumlichen Trend und andererseits die entsprechenden zufälligen Abweichungen zu den gemessenen Werten. Letzteres ermöglicht eine Bestimmung der Präzision des ermittelten Konzentrationsniveaus oder Trends. Die Form des statistischen Ansatzes entscheidet dabei über die Abgrenzung zwischen systematischem Trend und zufälligen Messabweichungen. Verschiedene Ansätze werden im Folgenden diskutiert.

3.2 Verwendung gemischter linearer Modelle

Als flexibles Instrument zur Ermittlung der Beziehung zwischen Zeit und Konzentrationsniveau bietet sich zunächst das Glättungsverfahren LOESS (Locally Estimated Scatterplot Smoothing) an. Hierbei werden mittels einer glatten Trendfunktion g(t) die Messwerte y_t zu den Zeitpunkten t (t = 1, ..., T) gemäß dem zugrunde liegenden Analysenansatz

$$y_t = g(t) + \varepsilon_t$$

angepasst, wobei die ε_t zufällige normalverteilte Fehler mit Mittelwert Null und konstanter Varianz sind. Die Varianz wird dabei auf Basis der Residuen-Quadratsumme der angepassten Glättungsfunktion geschätzt. Hinsichtlich des theoretischen Hintergrundes sei auf die Arbeit von Fryer und Nicholson (1999) sowie auf die Monographie von Hastie und Tibshirani (1990) verwiesen.

Seite 18 von 210 QuoData GmbH

Ein Nachteil dieses Ansatzes besteht darin, dass die Varianz nicht unverzerrt geschätzt wird bzw. mit der nichtlinearen Trendkomponente vermischt ist (siehe dazu Nicholson und Jennings (2004)). Dies ist dann nicht von Belang, wenn das Ziel der Analyse primär darin besteht, den jeweiligen zeitlichen Trend nur zu beschreiben. Wenn es jedoch darum geht, die statistische Signifikanz des Trends zu prüfen oder die Probenahme zu planen bzw. zu optimieren, ist das LOESS-Verfahren weniger gut geeignet. Das LOESS-Verfahren kann seine Vorteile insbesondere dann ausspielen, wenn die untersuchten Zeitreihen sehr lang sind und einen Zeitraum von 12 Jahren oder mehr umfassen. Die Anwendung des LOESS-Smoothers für längere Zeitreihen und die damit verbundenen Vor- und Nachteile werden anhand exemplarischer Beispiele in Abschnitt 3.7.1 behandelt.

Bei kürzeren Zeitreihen von 7 bis 10 Jahren bieten gemischte lineare Modelle eine gute Alternative. Um auch längere Zeitreihen mit gemischten linearen Modellen betrachten zu können, werden gleitende Zeitfenster von 7 bis 10 Jahren verwendet. Dieses zum LOESS-Smoother alternative Verfahren für Zeitreihen von mehr als 10 Jahren wird in Abschnitt 3,7,2 diskutiert.

Gemischte lineare Modelle basieren grundsätzlich auf einem linearen zeitlichen Trend und beinhalten – je nach Fragestellung – weitere Modellkomponenten, mit denen zum Beispiel der Einfluss von

- Probenmatrix
- Ort und Zeit der Probenahme
- Probenahmebedingungen
- nicht-biologische Einflussgrößen (z.B. Meteorologie) oder
- biologische Einflussgrößen (z.B. Biometrie)

beschrieben wird. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Interpretation der Effekte als fest oder zufällig.

3.3 Feste vs. zufällige Effekte

Für die Spezifizierung eines Analysenansatzes stellt sich nicht nur die Frage, welche Einflussgrößen berücksichtigt werden, sondern auch, ob sie als zufällige oder feste Effekte modelliert werden.

Effekte in einem statistischen Modell werden als zufällig modelliert, wenn Aussagen über die Grundgesamtheit gemacht werden sollen, aus der die betrachteten Stufen (oder Gruppen oder Elemente) stammen. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass die beobachteten Effekte Realisierungen einer statistischen Verteilung sind (i. d. R. der Normalverteilung). Hingegen werden Effekte als fest modelliert, wenn Aussagen über die einzelnen Stufen selbst gemacht werden sollen. Bei festen Effekten wird auf die Annahme einer statistischen Verteilung verzichtet, was insbesondere dann ratsam ist, wenn die beobachteten Effekte sehr unterschiedlich sind bzw. nicht von einer Normalverteilung ausgegangen werden kann.

Ob es sich also um einen zufälligen oder einen festen Effekt handelt, ist zunächst von der Fragestellung abhängig. Sollte der Trend in einer bestimmten Probenahmefläche von Interesse sein, wird für den Trend ein fester Effekt unterstellt. Ist hingegen primär der Trend über verschiedene Probenahmeflächen interessant, sind neben dem mittleren Trend die zufälligen Abweichungen der

QuoData GmbH Seite 19 von 210

Trends von einer Probenahmefläche zur anderen im Blick. In diesem Falle wird der Trend daher als zufälliger Effekt modelliert.

Diese Unterscheidung wirkt sich auch bei der Mittelung über verschiedene Probenahmeflächen aus. So kann im Falle zufälliger Effekte der gemittelte Trend über verschiedene untersuchte Probenahmeflächen als Schätzwert für den mittleren Trend über alle Probenahmeflächen eines Gebietes interpretiert werden. Im Falle fester Effekte steht der gemittelte Trend nur für die untersuchten Probenahmeflächen selbst, kann also nicht auf das Gesamtgebiet extrapoliert werden.

3.4 Logarithmierung der Messdaten

Für die statistische Bewertung der Analysenansätze und der Modellparameter wird unterstellt, dass die auszuwertenden Messdaten annähernd einer Normalverteilung folgen. Diese Annahme ist in der Regel zumindest dann sinnvoll, wenn die Verteilung der Daten zum einen unimodal (d. h. die Verteilungskurve besitzt nur ein Maximum) und zum anderen symmetrisch ist.

Bei Standardabweichungen oberhalb von 60 % ist das Problem der Asymmetrie in der Regel nicht vermeidbar. In Fällen relativ starker Asymmetrie kommt als Alternative die Lognormalverteilung in Betracht. Durch die logarithmische Transformation der Daten kann die Streuung und die Asymmetrie vermindert werden und zugleich annähernd eine Normalverteilung der transformierten Daten erreicht werden.

Eine Logarithmierung führt zudem dazu, dass das Problem negativer Vorhersagen und negativer Konfidenzbereiche vermieden wird und dass die Varianzen weniger stark vom jeweiligen Konzentrationsniveau abhängig sind, als dies für nichtlogarithmierte Daten der Fall ist. So entspricht der mittlere absolute Fehler des Logarithmus einer Messgröße näherungsweise dem relativen mittleren Fehler der Messgröße, wodurch Standardabweichungen auf Basis logarithmierter Messwerte mit 100 multipliziert als prozentuale relative Standardabweichungen der eigentlichen Messwerte interpretiert werden können.

Eine Logarithmierung ist häufig auch aufgrund der statistischen Verteilung der Daten zweckmäßig. Scheinbare Ausreißer in den nichtlogarithmierten Daten sind nach der Logarithmierung oftmals unauffällig. Zu beachten ist allerdings, dass eine Mittelwertbildung bei logarithmierten Daten anders zu interpretieren ist als bei nichtlogarithmierten Daten.

3.5 Statistische Analysenansätze

Bei allen Fragen an die Umweltprobenbank sind raumzeitliche Aspekte der Monitoringdaten zu berücksichtigen. Deshalb werden Probenahmefläche und Probenahmezeitpunkt ganz gezielt in den Mittelpunkt der Modellentwicklung gesetzt. Die im Folgenden beschriebenen statistischen Analysenansätze dienen zur Beantwortung jener Fragestellungen, die sich auf absolute Konzentrationen einzelner Analyten beziehen.

Seite 20 von 210 QuoData GmbH

3.5.1 Analysenansatz 1: Basisansatz

In einem ersten Analysenansatz bleiben etwaige Zusammenhänge zwischen verschiedenen Probenahmeflächen unberücksichtigt. Für die Veränderung des Analytgehaltes in der Probenahmefläche wird ein systematischer, linearer Trend unterstellt. Abweichungen zwischen den gemessenen Jahresmittelwerten und geschätzten Trendwerten sollen durch einen zufälligen Jahreseffekt berücksichtigt werden, welcher nach Abzug des systematischen Trends die Schwankungen von Jahr zu Jahr abbildet.

Dieser erste Analysenansatz kann formal wie folgt geschrieben werden:

$$y_{ij} = \mu + \beta \cdot j + \delta_j + \varepsilon_{ij}$$

Hierbei symbolisiert y_{ij} den logarithmierten Analytgehalt der Teilprobe i im Jahr j. Das Jahr der Probenahme j wird zur numerischen Berechnung auf ein festes Basisjahr bezogen, d.h. wenn das Jahr 2009 von Interesse ist und als Basisjahr 2007 festgelegt wurde, folgt j = 2009 – 2007 = 2. Somit stellt μ den Trendwert im Jahr 2007, während β den Anstieg der Trendgerade beschreibt. Der zufällige Jahreseffekt wird durch die Größe δ_j und die Standardabweichung $\sigma_{1,\text{Year}}$ ausgedrückt sowie die Residuen durch ε_{ij} , deren Standardabweichung $\sigma_{0,\text{Residual}}$ als Maß für den analytischen Fehler angesehen werden kann.

Zu beachten ist dabei, dass der zufällige "Jahreseffekt" δ_j oftmals nicht nur den Effekt eines Jahres umfasst, sondern, wenn zum Beispiel alle Proben im gleichen Monat genommen wurden, auch einen "Monatseffekt". Basieren alle Messungen auf ein und demselben Homogenat, beinhaltet der "Jahreseffekt" darüber hinaus den Probenahmefehler sowie Effekte aus der Probenvorbereitung.

Nach Analysenansatz 1 bleiben etwaige Zusammenhänge zwischen den Probenahmeflächen in Bezug auf Trends und Jahreseffekten unberücksichtigt. Somit ist eine Mittelung über verschiedene Probenahmeflächen zwar möglich, aber nicht im Sinne einer Extrapolation auf die gesamte Population inklusive nicht untersuchter Probenahmeflächen zu interpretieren.

3.5.2 Analysenansatz 2: Ansatz zur Ermittlung flächenübergreifender Jahresschwankungen

Analysenansatz 2 unterscheidet sich vom oben beschriebenen Analysenansatz 1 dadurch, dass (1) einheitliche Standardabweichungen für den analytischen Fehler über alle Probenahmeflächen unterstellt werden, und dass (2) angenommen wird, dass ein Teil der beobachteten zufälligen Jahresschwankungen auf einen "globalen" Einflussfaktor zurückgeführt werden können. Die Variabilität der gemessenen Analytgehalte erklärt sich in diesem Ansatz durch

- (1) die Variabilität zwischen den einzelnen Jahren,
- (2) die Variabilität zwischen den Probenahmeflächen innerhalb eines Jahres und
- (3) die Variabilität zwischen den einzelnen Teilproben.

Diese drei Effektgrößen werden durch δ_j , δ_{jk} und ε_{ijk} symbolisiert und als zufällig angenommen. Analog zu Analysenansatz 1 gibt δ_j die Schwankung von Jahr zu Jahr wieder. Im Unterschied zum ersten Analysenansatz ist diese Schwankung aber im Analysenansatz 2 flächenübergreifend. Die

QuoData GmbH Seite 21 von 210

flächenspezifischen Jahresschwankungen werden durch δ_{jk} ausgedrückt. Die zufälligen "Jahreseffekte" werden somit in flächenübergreifend und flächenspezifisch wirksame wirksame Effekte getrennt.

Obgleich ε_{ijk} zunächst den Fehler des Analysenansatzes repräsentiert, erlaubt jedoch das Design, aufgrund der Abstufung der Teilproben innerhalb der Flächen und Jahre, diesen als Abschätzung für den analytischen Fehler zu interpretieren.

Die Trendmodellierung erfolgt durch die Summation eines globalen systematischen Trends, der flächenübergreifend wirksam ist, und eines für jede Fläche spezifischen systematischen Trends.

So ergibt sich folgende Schreibweise:

$$y_{ijk} = \mu + \beta \cdot j + \mu_k + \beta_k \cdot j + \delta_j + \delta_{jk} + \varepsilon_{ijk}$$

mit y_{ijk} ... gemessener Analytgehalt (logarithmiert) der Teilprobe i im Jahr j in der Fläche k

j ... Probenahmejahr j bezogen auf das Basisjahr (j = Jahr – Basisjahr)

 μ ... festes flächenübergreifendes Konzentrationsniveau im Basisjahr

 β ... fester flächenübergreifender linearer Trend

 μ_k ... zusätzliches festes Konzentrationsniveau der Fläche k im Basisjahr

 β_k ... zusätzlicher fester linearer Trend der Fläche k

 δ_j ... zufälliger flächenübergreifender Jahreseffekt im Jahr j mit der Standardabweichung $\sigma_{0, Year}$

 δ_{jk} ... zufälliger flächenspezifischer Jahreseffekt der Fläche k im Jahr j mit der Standardabweichung $\sigma_{\rm 1.Year}$

 ε_{ijk} ... Residuum mit der Standardabweichung $\sigma_{0,Residual}$.

Dieser Ansatz erlaubt die Ermittlung der zufälligen Jahresschwankungen und ihre Extrapolation auf nicht untersuchte Probenahmeflächen. Der Umfang dieser zufälligen Jahresschwankungen ermöglicht eine Abschätzung des Beitrages flächenübergreifender Effekte. Dazu zählen "globale" Effekte (z.B. Klima und global spürbare Schwankungen von Emissionen etwa aufgrund volkswirtschaftlicher, konjunktureller Effekte) genauso wie eher regional spürbare Veränderungen.

3.5.3 Analysenansatz 3: Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends

In der Weiterentwicklung im Analysenansatz 3 bleiben alle Komponenten aus Ansatz 2 erhalten. Darüber hinaus wird aber im Unterschied zum zweiten Analysenansatz die Annahme gemacht, dass der zusätzliche flächenspezifische Trendanstieg β_k nicht mehr als feste Größe, sondern als zufällige Größe aufgefasst wird, d. h.

 β_k zusätzl. zufälliger linearer Trend der Fläche k mit der Standardabweichung $\sigma_{1,Trend}$ Aufgrund der Annahme, dass der flächenspezifische Trendanstieg β_k als zufällige Größe aufgefasst wird, kann mit Analyseansatz 3 ein flächenübergreifender (je nach Flächen bundesweiter,

Seite 22 von 210 QuoData GmbH

ökosystemweiter, flusssystemweiter) Trend (β) ermittelt werden. Die Schwankungen des linearen Trends zwischen den Flächen werden durch den zufälligen Effekt β_k beschrieben. Diese Schwankungen werden vor allem durch regionale Einflüsse hervorgerufen.

3.5.4 Analysenansatz 4: Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Konzentrationsniveaus

In der nächsten Entwicklungsstufe im Analysenansatz 4 wird im Unterschied zu Analysenansatz 3 angenommen, dass das zusätzliche flächenspezifische Konzentrationsniveau im Basisjahr μ_k ebenfalls eine zufällige Größe ist, d. h.

 μ_k ... zusätzliches zufälliges Konzentrationsniveau der Fläche k im Basisjahr mit der Standardabweichung $\sigma_{\text{1,Level}}$

Dieser Ansatz erlaubt zusätzlich zu Analysenansatz 3 die Ermittlung eines flächenübergreifenden mittleren Konzentrationsniveaus (μ). Die Schwankungen der Konzentrationsniveaus von Fläche zu Fläche wird durch den zufälligen Effekt μ_k beschrieben. Die Ursachen für die Schwankungen sind durch regionale Gegebenheiten begründet.

Die drei Analysenansätze 2, 3 und 4 unterscheiden sich in dem zusätzlichen flächenwirksamen Trend $\mu_k + \beta_k \cdot j$ und der Festlegung, ob die beiden Komponenten Niveau μ_k und Trendanstieg β_k als fest oder zufällig angesehen werden. Die folgende Abbildung 3-1 soll zusammenfassend die Unterschiede dieser drei zuletzt aufgeführten Analysenansätze veranschaulichen.

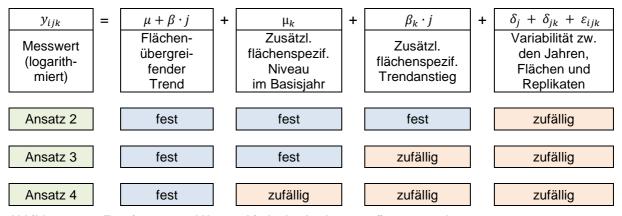


Abbildung 3-1: Erweiterung und Unterschiede der Analysenansätze 2, 3 und 4

QuoData GmbH Seite 23 von 210

3.5.5 Analysenansatz 5: Ansatz zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte

Um verschiedene Probenarten in mehreren Probenahmeflächen mit Blick auf zeitliche Trends zu untersuchen, wird die zugrundeliegende Hierarchie der flächenübergreifenden Analysenansätze 2 bis 4 um eine weitere Ebene ergänzt, welche die Probenart repräsentiert. Dadurch kann nach Trendbereinigung die Variabilität der Messwerte beschrieben werden durch

- (1) die Variabilität zwischen den einzelnen Jahren,
- (2) die Variabilität zwischen den Probenarten innerhalb eines Jahres,
- (3) die Variabilität zwischen den Probenahmeflächen innerhalb einer Probenart und,
- (4) die Variabilität zwischen den einzelnen Teilproben.

Formal wird der Analysenansatz 4 um Niveau und Trend der Probenart ($\mu_p + \beta_p \cdot j$) und den zufälligen Jahreseffekt δ_{jp} der Probenart erweitert, so dass der logarithmierte Messwert y einer Teilprobe i des Probenahmejahrs j für die Probenart p in der Fläche k wie folgt modelliert wird:

$$y_{ijpk} = \mu + \beta \cdot j + \mu_p + \beta_p \cdot j + \mu_{pk} + \beta_{pk} \cdot j + \delta_j + \delta_{jp} + \delta_{jpk} + \varepsilon_{ijpk}$$

mit y_{ijpk} ... gemessener Analytgehalt (logarithmiert) der Teilprobe i im Jahr j für die Probenart p in der Fläche k

j ... Probenahmejahr j bezogen auf das Basisjahr (j = Jahr – Basisjahr)

 μ ... Festes probenart- und flächenübergreifendes Konzentrationsniveau im Basisjahr

 β ... Fester probenart- und flächenübergreifender linearer Trend

 μ_p ... zusätzliches festes flächenübergreifendes Konzentrationsniveau der Probenart p im Basisjahr

 β_p ... zusätzlicher zufälliger linearer Trend der Probenart p

 μ_{pk} ... zusätzliches Konzentrationsniveau der Fläche k für die Probenart p im Basisjahr

Dasisjani

 β_{vk} ... zusätzlicher zufälliger linearer Trend der Fläche k für die Probenart p

 δ_j ... zufälliger probenart- und flächenübergreifender Jahreseffekt im Jahr j

 δ_{jp} ... zufälliger probenartspezifischer und flächenübergreifender Jahreseffekt der Probenart p im Jahr j

 δ_{jpk} ... zufälliger probenart- und flächenspezifischer Jahreseffekt der Fläche k für die Probenart p im Jahr j

 ε_{ijpk} ... Residuum.

Aufgrund deutlich zu erwartender Niveauunterschiede von Probenart zu Probenart und von Fläche zu Fläche werden die zu ermittelnden probenartspezifischen flächenübergreifenden sowie probenart- und flächenspezifischen Niveaus (μ_p und μ_{pk}) gegebenenfalls als feste Größen betrachtet.

Seite 24 von 210 QuoData GmbH

3.5.6 Erweiterung der Analysenansätze um biologische und nicht biologische Parameter

Die Variabilität der chemisch-analytischen Messergebnisse ist auch von biologischen und nicht-biologischen Parametern abhängig. Um den Einfluss einzelner qualitativer und quantitativer Parameter zu ermitteln, werden die vorgestellten Analysenansätze 1 bis 5 additiv um die Terme zur Charakterisierung des Einflusses dieser Parameter ergänzt. Anschließend kann geprüft werden, ob die Parameter einen signifikanten systematischen Einfluss haben und wie sie die Streuungen der Fehlerkomponenten beeinflussen und ob sie zu einer Verbesserung der Modellanpassung führen.

Als biologische Parameter können die biometrischen Daten der einzelnen Probenarten einfließen, wie z. B. das Gewicht oder das Alter. Im letzten Fall könnte beispielsweise das mittlere Fischalter eines Fangs in den Analysenansatz 4 aufgenommen werden. Formal wird dann Ansatz 4 um einen festen flächenspezifischen Koeffizienten γ_k ergänzt, welcher linear auf das mittlere Alter g_{jk} eines Fanges wirkt:

$$y_{ijk} = \mu + \beta \cdot j + \mu_k + \beta_k \cdot j + \delta_j + \delta_{jk} + \gamma_k \cdot g_{jk} + \varepsilon_{ijk}$$

Neben biologischen Parametern können auch meteorologische Faktoren, wie die jährlichen Niederschlagsmengen in einer Probenahmefläche oder geographische Lagedaten, wie die geographische Höhe einer Probenahmefläche entsprechend berücksichtigt werden.

Die additive Modellierung der Biometrieparameter bedeutet, dass für die zugrundeliegenden Konzentrationen grundsätzlich von proportionalen Effekten ausgegangen wird, d.h., dass z.B. der Alterseffekt zu einer prozentualen Erhöhung der Konzentration um 10 % pro Altersjahr führt. Die Alternative wäre eine Modellierung gewesen, die von additiven Effekten ausgeht, dass z.B. pro Altersjahr die Konzentration um 10 ng/g zunimmt. Diese Modellierung wird jedoch als nicht sinnvoll erachtet, wenn das Modell für eine große Spanne unterschiedlicher Konzentrationen Anwendung finden soll.

Anhand eines Beispiels soll der Effekt des biologischen Parameters Fischalter verdeutlicht werden. Wird das Fischalter direkt als Größe in die Modellierung einbezogen, erhöht sich die Konzentration – unabhängig vom Alter der Fische – jedes Jahr um einen festen prozentualen Anteil. Wie groß dieser Anteil ausfällt, hängt vom Koeffizienten γ ab. Bei einem γ von 0,1 resultiert eine jährliche Zunahme von ca. 11 % ($e^{0,1}-1$), bei einem γ von 0,3 liegt die jährliche Zunahme schon bei ca. 35 % ($e^{0,3}-1$). Bei der Modellierung als direkte Größe wird nicht berücksichtigt, dass die jährliche Zunahme der Konzentration auch vom Alter der Fische abhängen kann. So kann bei jüngeren Fischen die jährliche prozentuale Zunahme größer ausfallen als bei älteren Fischen. Durch die Verwendung des logarithmierten Fischalters als biologischen Parameter kann dies berücksichtigt werden.

Für ein γ von 0,1 ergibt sich für einen 8 Jahre alten Fisch eine Zunahme von ca. 1,3 % im Vergleich zu einem 7 Jahre alten Fisch ((8/7)^{0,1} – 1). Wird jedoch die Zunahme von einem 12 Jahre alten Fisch im Vergleich zu einem 11 Jahre alten Fisch betrachtet resultiert nur ein Wert von ca. 0,9 % ((12/11)^{0,1} – 1). Für ein γ von 0,3 ergibt sich für das obige Beispiel eine Zunahme von 4,1 % (8 Jahre alter Fisch) und 2,6 % (12 Jahre alter Fisch).

QuoData GmbH Seite 25 von 210

Sofern sich das System im Gleichgewicht befindet, sollte der Koeffizient γ im Bereich zwischen 0 und 1 liegen. Falls dies nicht so ist, liegt das möglicherweise an Ungleichgewichten, z.B. an zeitlichen Trends o.ä. Es kann daher passieren, dass Einflusskoeffizienten γ deutlich größer als 1 oder kleiner als 0 sind. Aufgrund lokal unterschiedlicher Umwelteinflüsse und lokal unterschiedlicher Einflüsse der biologischen oder nicht-biologischen Parameter erfolgt eine Betrachtung der Koeffizienten γ_k für jede Probenahmefläche separat. Demzufolge müssen die geschätzten Koeffizienten auch flächenspezifisch interpretiert werden.

3.6 Anwendung der Analysenansätze und Interpretation der Parameter

Die vorgestellten Analysenansätze sollen dazu dienen, Ähnlichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsentwicklung zwischen den Probenahmeflächen zu erfassen. Analysenansatz 1, der sogenannte Basisansatz dient zunächst dazu, jede Probenahmefläche einzeln zu charakterisieren. Hierzu werden der Trend, das mittlere Konzentrationsniveau und die zufällige Jahresschwankung je Fläche ermittelt.

Mit Analysenansatz 2 wird der Basisansatz auf mehrere Probenahmeflächen erweitert. Der zeitliche Trend und das mittlere Niveau werden weiterhin flächenspezifisch betrachtet, doch bei den zufälligen Jahresschwankungen wird danach unterschieden, ob die Schwankungen (a) flächenübergreifend wirksame sind oder (b) flächenspezifisch. Durch die Unterscheidung der zufälligen Schwankungen in flächenübergreifenden ("globalen") und flächenspezifischen ("lokalen") Anteil ist es möglich, Aussagen auch über nicht untersuchte Probenahmeflächen zu machen. Weiterhin gibt das Verhältnis von flächenübergreifendem zu flächenspezifischem Jahreseffekt Informationen darüber, ob Jahresschwankungen eher durch bundesweit wirksame oder durch lokale Effekte bestimmt werden. Falls der flächenspezifische Jahreseffekt deutlich größer als der flächenübergreifende Jahreseffekt ausfällt, dann werden die vorhandenen Schwankungen vornehmlich durch lokale Ursachen dominiert.

Der Analyseansatz 2 wird im Analyseansatz 3 so erweitert, dass die ermittelten Trends von Fläche zu Fläche in einen flächenübergreifenden Trendanteil und einen flächenspezifischen Trendanteil aufgetrennt werden. Dies ermöglicht die Prüfung, wie ähnlich die Trendentwicklungen zwischen den Flächen sind und ob die Trends nur zufällig von Fläche zu Fläche variieren. In einem abschließenden Entwicklungsschritt wird im Analysenansatz 4 diese Prüfung auch in Bezug auf ein einheitliches Konzentrationsniveau vorgenommen. Das mittlere Konzentrationsniveau weicht nur dann zufällig von Fläche zu Fläche ab, wenn die Abweichungen der flächenspezifischen Niveaus gering im Verhältnis zum mittleren flächenübergreifenden Niveau sind.

3.6.1 Basisansatz

Für eine grundlegende Charakterisierung der Analytgehalte einer Probenart und einer Probenahmefläche innerhalb eines festgelegten Zeitraums dient Analysenansatz 1. Dieser Analysenansatz ermöglicht die Ermittlung eines zugrundeliegenden linearen Trends um einen Anstieg oder Rückgang des Analytgehaltes zu bestimmen. Mittels Hypothesentest wird zudem geprüft, ob von

Seite 26 von 210 QuoData GmbH

einem statistisch gesicherten Trend ausgegangen werden kann. Anderenfalls handelt es sich bei den beobachteten Schwankungen nur um zufällige Veränderungen, die nicht durch einen systematischen Trend verursacht sind.

Abweichungen vom systematischen Trend können auf zufällige Faktoren, wie z.B. Probenahme, Probenvorbereitung oder klimatisch bedingte Ereignisse zurückzuführen sein. Um diese zufälligen jährlichen Schwankungen abzubilden, findet in allen Analysenansätzen zusätzlich zum Trend ein zufälliger Jahreseffekt Berücksichtigung.

Die folgende Abbildung 3-2 soll beispielhaft (Probenart: Brassen, Leber, Analyt: Cadmium, Probenahmefläche: Koblenz) die Wirkung dieses als zufällig modellierten Jahreseffekts verdeutlichen. Darin sind die logarithmierten Einzelwerte als Rauten und die dazugehörige lineare Trendgerade als rote Linie dargestellt. Die blauen Pfeile für die Abweichungen zwischen Jahrestrendwert und Jahresmittelwert (als rot umrandete orange Balken) stellen die einzelnen Jahreseffekte δ_j dar. Da diese Effekte als zufällig und normalverteilt angenommen werden, ergibt sich die rechts dargestellte Verteilungskurve, auf welcher die einzelnen Effektwerte durch blaue Kreise gekennzeichnet sind. Der grüne Balken kennzeichnet den Erwartungswert 0 und die geschätzte Standardabweichung mit einem Wert von 0,307 (= 30,7 %), d.h. die jährlichen Schwankungen folgen in diesem Beispiel der blau dargestellten Normalverteilungskurve.

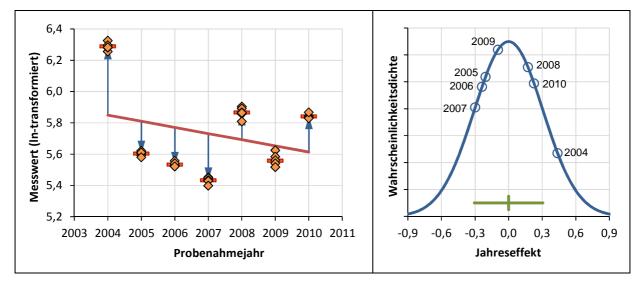


Abbildung 3-2: Illustration der zufälligen Jahreseffekte (es handelt sich dabei um eine Kombination aus Jahreseffekt, Probenahme und Probenvorbereitung).

Als Beispiel für den Basisansatz sind für die Probenart Brassen (Muskulatur), den Analyten Quecksilber und die Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Mulde (Dessau) und Saale (Wettin) der berechnete lineare Trend und das Niveau sowie die Standardabweichungen für den Jahreseffekt und

QuoData GmbH Seite 27 von 210

das Residuum in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Die Einzelwerte sowie die ermittelten Trendgeraden sind für alle vier Flächen in Abbildung 3-3 zu sehen.¹

Die Standardabweichung für den Jahreseffekt liegt zwischen 14,0 % für die Fläche Saale (Wettin) und 19,3 % für Barby. Wie zuvor beschrieben, beinhaltet dieser "Jahreseffekt" Schwankungen zwischen den Jahren ebenso wie den nicht separat ausgewiesenen Tageseffekt, den Probenahmefehler sowie Effekte der Probenvorbereitung. Wenn die Standardabweichung für den Jahreseffekt sehr groß ist, kann das dazu führen, dass der zugrundeliegende Trend durch die Schwankungen überlagert und somit nicht erkannt wird. Erst wenn die Messwerte einer längeren Zeitreihe vorliegen, kann der Trend nachgewiesen werden. Dies soll am Beispiel der Probenahmefläche Cumlosen verdeutlicht werden. Für diese Fläche ergibt sich ein Trendverlauf mit einer Abnahme um 7,7 % pro Jahr.

Die Standardabweichung für das Residuum liegt zwischen 2,7 % und 4,4 % und spiegelt annähernd den analytischen Fehler wieder, der in diesen Beispielen klein ausfällt. Hinsichtlich des Trends ist in allen Flächen eine Abnahme der Analytkonzentration zu verzeichnen. Die Konzentrationsniveaus für das Basisjahr (2007) beziehen sich auf die logarithmierten Messwerte und variieren zwischen 1088 ng/g TG (Mulde/Dessau) und 1612 ng/g TG (Saale/Wettin).

Seite 28 von 210 QuoData GmbH

¹ Die in Kapitel 3 dargestellten Quecksilberwerte für Brassen beinhalten nicht die Nachmessungen für das Jahr 2011, da diese Daten während der Konzeption der Analyseansätze noch nicht verfügbar waren. Dennoch sind die Daten geeignet, um die Anwendung der Analyseansätze beispielhaft zu demonstrieren. Bei der anschließenden umweltstatistischen Bewertung wurden die Nachmessungen von 2011 berücksichtigt.

Tabelle 3-1: Parameterwerte des Basisansatzes (keine Berücksichtigung biometrischer Einflüsse) für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin. Das Niveau bezieht sich dabei auf die logarithmierte Konzentration.

Drobonobmotičako	Standardabw	Feste Effekte		
Probenahmefläche	Jahreseffekt δ_j	Residuum $arepsilon_{ij}$	Trend β	Niveau μ
Barby	19,3 %	3,7 %	-4,0 % p.a.	7,2
Cumlosen	17,5 %	4,4 %	-7,7 % p.a.	7,2
Saale bei Wettin	14,0 %	3,8 %	-2,8 % p.a.	7,4
Mulde/Dessau	14,6 %	2,7 %	-0,8 % p.a.	7,0

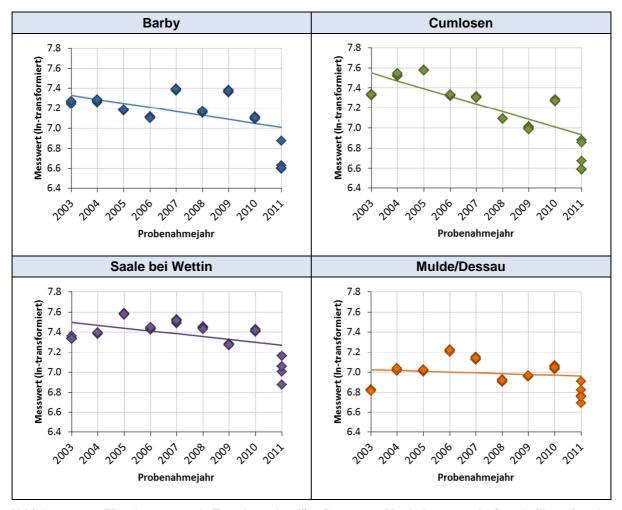


Abbildung 3-3: Einzelwerte und Trendgerade für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin.

QuoData GmbH Seite 29 von 210

3.6.2 Ansatz zur Ermittlung einer flächenübergreifenden Jahresschwankung

Für Untersuchungen einer Probenart und mehrerer Probenahmeflächen sind die Analysenansätze 2, 3 und 4 geeignet. Mit Analysenansatz 2 kann geprüft werden, inwieweit die jährlichen Schwankungen durch flächenübergreifende Effekte oder flächenspezifische Effekte bedingt sind, da der lineare Trend flächenspezifisch ermittelt wird. Als Beispiel soll das Gebiet Cumlosen (Elbe), Barby (Elbe), Dessau (Mulde) und Wettin (Saale) für Brassen (Muskulatur) und den Analyt Quecksilber dienen. Diese Flächen weisen im Analysenansatz 1 (siehe Tabelle 3-1) eine Standardabweichung für den Jahreseffekt zwischen 14,0 % (Saale) und 19,3 % (Barby) sowie einen ähnlichen Trendverlauf auf (Abbildung 3-3).

Werden diese vier Flächen parallel im Analysenansatz 2 betrachtet, ergibt sich eine Standardabweichung von 12,0 % für das Jahr (flächenübergreifender Effekt) und 11,3 % für die Fläche (Tabelle 3-2). Dies bedeutet, dass sich die zufälligen Jahresschwankungen jeweils ca. zur Hälfte aus flächenspezifischen und flächenübergreifenden Effekten zusammensetzen. Die Wurzel der summierten Quadrate als Maß für die Summe beider Variabilitätskomponenten liegt mit 16,5 % im Bereich der zufälligen Jahreseffekte aus dem ersten Analysenansatz.

Tabelle 3-2: Parameterwerte des Analyseansatzes 2 für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin. Das Niveau bezieht sich dabei auf die logarithmierte Konzentration.

	Sta	Feste Effekte			
Probenahme- fläche	flächen- übergreifenden Jahreseffekt δ_j	flächen- abhängigen Jahreseffekt δ_{jk}	Residuum ε_{ij}	Trend eta	Niveau μ
Barby	12,0 %			-4,0 % p.a.	7,2
Cumlosen		11,3 %	3,7 %	-7,7 % p.a.	7,2
Saale bei Wettin				-2,8 % p.a.	7,4
Mulde/Dessau				-0,8 % p.a.	7,0

Im genannten Beispiel ist die Stärke des flächenübergreifenden ("globalen") sowie des flächenspezifischen (lokalen) Jahreseffektes mit 12,0 % und 11,3 % vergleichbar, so dass keiner der beiden Effekte dominiert. Ist die Standardabweichung des flächenunabhängigen Jahreseffekts δ_j relativ klein im Verhältnis zum flächenabhängigen Jahreseffekt δ_{jk} , ist davon auszugehen, dass es starke Wechselwirkungen zwischen Fläche und Jahr gibt, die z. B. auf Probenahme oder lokalen Effekten (Emissionsquellen, Hotspots) basieren könnte. Die Ursachen flächenübergreifender Effekte sind eher in "globalen" bzw. bundesweit oder ökosystemweit wirksamen Ereignissen (z. B. regulatorische Vorgaben oder Veränderung des Klimas) zu finden, die nicht unmittelbar beeinflusst werden können.

Seite 30 von 210 QuoData GmbH

3.6.3 Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends

Wenn das primäre Interesse der Untersuchung in der Ermittlung des mittleren Trends liegt und die flächenspezifischen Abweichungen des Anstieges vom mittleren Trendanstieg vergleichsweise gering ausfallen, dann kann Analysenansatz 3 zur Erfassung eines flächenübergreifenden Trends Anwendung finden. Für das vorherige Beispiel sind die Parameterwerte für Analyseansatz 3 in

Tabelle 3-3 zusammengefasst. Die Standardabweichung für den flächenabhängigen Trend β_k beträgt 2,5 % pro Jahr. Das bedeutet, dass die Trends der einzelnen Flächen nur in geringem Maße vom flächenübergreifenden Trend abweichen und Analyseansatz 3 zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends Anwendung finden kann. Entsprechend einer Standardabweichung von 2,5 % pro Jahr folgt, dass für 95 % aller Flächen die Trends in einem Bereich von -3,8 % \pm 2 x 2,5 %, also einem Bereich von -8.8 % bis 1.2 % liegt. Erwartungsgemäß liegen in diesem Intervall insbesondere die Trends der in die Datenerhebung einbezogenen Einzelflächen (Tabelle 3-2). Zur besseren grafischen Veranschaulichung sind in Abbildung 3-4 die logarithmierten Messwerte der einzelnen Flächen sowie die Trendgeraden mit flächenübergreifendem Trend β dargestellt.

Tabelle 3-3: Parameterwerte des Analyseansatzes 3 für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin.

flächen- übergreifenden Jahreseffekt δ_j	flächen- abhängigen Jahreseffekt δ_{jk}	Residuum $arepsilon_{ijk}$	flächen- abhängigen Trend eta_k	Trend $oldsymbol{eta}$
12,0 %	11,3 %	3,7 %	2,5 % p.a.	-3,8 % p.a.

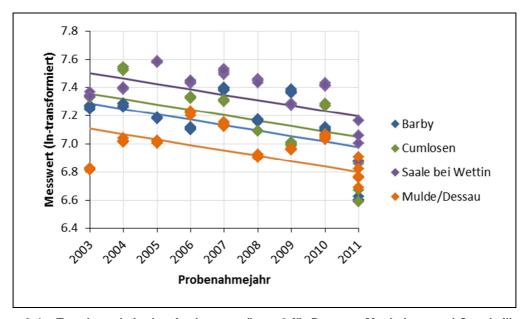


Abbildung 3-4: Trendgerade in den Analysenansätzen 3 für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin.

QuoData GmbH Seite 31 von 210

3.6.4 Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Konzentrationsniveaus

Wenn die flächenspezifischen Abweichungen von der flächenübergreifenden Trendgerade vergleichsweise gering ausfallen, d. h. wenn Unterschiede sowohl im Anstieg als auch im Niveau gering sind, kann Analysenansatz 4 Anwendung finden. In Tabelle 3-4 sind die Parameterwerte für Analyseansatz 2 bis 4 für Quecksilber in Brassen, Muskulatur in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin zusammengefasst. Für Ansatz 4 beträgt die Streuung der Anstiege 2,5 % pro Jahr und die Streuung der Konzentrationsniveaus im Jahr 2007 15,9 %. Für das flächenübergreifende Niveau resultiert für 95 % aller Flächen eine Schwankungsbreite von 7,2 ± 2 x 0,159 (6,9 – 7,5) in Bezug auf die In-transformierte Konzentration. Bezogen auf die reale Konzentration des Analyten bedeutet dies eine Spannweite von 975 – 1841 ng/g Trockengewicht und somit einen erheblichen Unterschied zwischen den Flächen. In Abbildung 3-5 sind die Intransformierten Messwerte sowie die flächenübergreifende Trendgerade dargestellt.

Tabelle 3-4: Parameterwerte der Analysenansätze 2 bis 4 für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin.

	Standardabweichung für						
Analyse- ansatz	flächen- übergreifenden Jahreseffekt δ_j	flächen- abhängigen Jahreseffekt δ_{jk}	flächen- abhängigen Trend β_k	flächen- abhängiges Niveau μ_k	Residuum ε_{ijk}		
2	12,0 %	11,3 %	1	1	3,7 %		
3	12,0 %	11,3 %	2,5 % p.a.	-	3,7 %		
4	12,0 %	11,3 %	2,5 % p.a.	15,9 %	3,7 %		

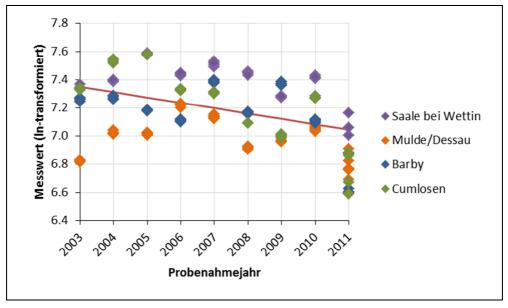


Abbildung 3-5: Trendgerade im Analysenansatz 4 für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin.

Um ein Beispiel aufzugreifen, bei dem die Anwendung der Analyseansätze 3 und 4 nicht geeignet ist, sind nachfolgend die Ergebnisse für den Analyten Cadmium für die Probenart Brassen, Leber in den Probenahmeflächen Koblenz, Bimmen, Rehlingen und Güdingen dargestellt. Zunächst sind in

Seite 32 von 210 QuoData GmbH

Abbildung 3-6 die In-transformierten Messwerte sowie die flächenspezifischen Trendgeraden aufgetragen. Die Ergebnisse für die Parameterwerte der Analyseansätze 2 bis 4 sind in Tabelle 3-5 zusammengestellt. Hinsichtlich der flächenübergreifenden und flächenspezifischen Jahreseffekte ist deutlich zu erkennen, dass die flächenspezifischen Jahreseffekte sehr viel größer ausfallen als die flächenübergreifenden Jahreseffekte. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es starke Wechselwirkungen zwischen Fläche und Jahr gibt, die zum Beispiel durch lokale Emissionen oder Hotspots mit starken jährlichen Schwankungen verursacht werden können.

Auffallend hoch ist auch die Streuung des flächenabhängigen Trends mit einem Wert von 6,6 %, der vor allem auf dem signifikant ansteigenden Trend von Koblenz basiert, und die Streuung des flächenabhängigen Niveaus mit einem Wert von 104,6 %, welcher auf den großen Niveauunterschieden zwischen den Flächen beruht. In diesem konkreten Fall würde daher die Anwendung der Analysenansätze 3 und 4 weniger Sinn machen. Wenn zu konstatieren ist, dass Trends und Niveaus im vorliegenden Fall durch lokale Einflüsse dominiert werden, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die betrachteten Probenahmeflächen in dem Sinne repräsentativ sind, dass daraus regionale Trends oder ein mittleres Konzentrationsniveau abgeleitet werden könnten.

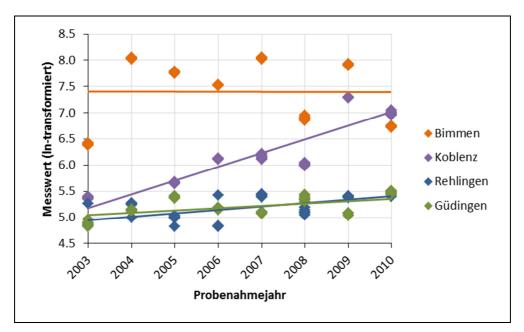


Abbildung 3-6: Trendgeraden des Analysenansatz 2 für Brassen, Leber und Cadmium in den Probenahmeflächen Koblenz, Bimmen, Rehlingen und Güdingen.

Tabelle 3-5: Parameterwerte der Analysenansätze 2 bis 4 für Brassen, Leber und Cadmium in den Probenahmeflächen Koblenz, Bimmen, Rehlingen und Güdingen.

		Standarda	bweichung fi	ir	
Analyse- ansatz	flächen- übergreifenden Jahreseffekt δ_j	flächen- abhängigen Jahreseffekt δ_{jk}	flächen- abhängigen Trend β_k	flächen- abhängiges Niveau μ_k	Residuum ε_{ijk}
2	12,4 %	40,5 %	_	-	2,5 %
3	12,4 %	40,5 %	6,6 % p.a.	ı	2,5 %
4	12,4 %	40,5 %	6,6 % p.a.	104,6 %	2,5 %

QuoData GmbH Seite 33 von 210

3.6.5 Charakterisierung der beobachteten Unterschiede in Fläche und Zeit – eine Typologie der zufälligen Schwankungen

Die oben beschriebenen Analysenansätze beinhalten zwischen 2 und 5 zufällige Komponenten, die normalverteilt sind mit dem Mittelwert 0. Die zugehörigen Standardabweichungen beschreiben die Stärke der jeweiligen Zufallskomponente:

Zufälliger flächenübergreifender Jahreseffekt mit der Standardabweichung σ_{0,Year}:

Ein Teil der beobachteten zufälligen Jahresschwankungen kann auf "globale" Einflussfaktoren zurückgeführt werden, welche in allen Probenahmeflächen eines Gebiets zu denselben Abweichungen führen.

Zufälliger flächenspezifischer Jahreseffekt mit der Standardabweichung σ_{1,Year}:

Der zweite Teil der beobachteten zufälligen Jahresschwankungen ist auf lokalen Faktoren begründet, die nur in der einzelnen Fläche zu Abweichungen führen.

3. Zufälliger flächenspezifischer Trend mit der Standardabweichung $\sigma_{\text{1,Trend}}$:

Jede Fläche weist einen individuellen Trend auf. Die Abweichungen dieser flächenspezifischen Trends vom mittleren "globalen" Trend werden mittels der Standardabweichung $\sigma_{1.Trend}$ quantifiziert.

Zufälliges flächenspezifisches Konzentrationsniveau mit der Standardabweichung σ_{1,Level}:

Ebenso werden die Unterschiede der Niveaus von Fläche zu Fläche und somit die Abweichungen der flächenspezifischen Niveaus vom mittleren "globalen" Niveau durch eine weitere Standardabweichungskomponente ausgedrückt.

5. Zufälliger analytischer Fehler $\sigma_{0,Residual}$:

Die Residualstandardabweichung quantifiziert die durch die Analysenansätze nicht erklärten Abweichungen und stellt aufgrund der Auslegung der Ansätze ein Maß für den analytischen Fehler über alle untersuchten Proben dar. Dabei ist zu beachten, dass alle Probenvorbereitungsschritte bis zum Homogenat nicht in $\sigma_{0,Residual}$, sondern in $\sigma_{1,Year}$ enthalten sind – weil diese Schritte nur einmal durchgeführt werden und nicht separat für jede einzelne Messung.

Eine Zusammenfassung der verschiedenen Standardabweichungskomponenten ist Tabelle 3-6 zu entnehmen.

Tabelle 3-6: Zufallsschwankungen, die in den Analysenansätzen 1 bis 4 untersucht werden.

Effekt	Analysenansatz			Standardabweichungskomponenten		
Ellekt	2	3	4	Flächenübergreifend	Flächenspezifisch	
Jahreseffekt	Х	Х	х	$\sigma_{0, {\sf Year}}$	$\sigma_{1, \mathrm{Year}}$	
Trendeffekt		Х	х		σ _{1,Trend}	
Niveaueffekt			Х		$\sigma_{\scriptscriptstyle 1, Level}$	
Residuum (Analytischer Fehler)	х	х	х	$\sigma_{ m 0,Residual}$		

Seite 34 von 210 QuoData GmbH

Je nach Größe der einzelnen Standardabweichungskomponenten ergeben sich für die Datensätze sehr unterschiedliche Daten- und Korrelationsstrukturen. Das Ziel besteht nun darin, die unterschiedlichen Datensätze in Bezug auf eine Typologie der Zufallsschwankungen in Fläche und Zeit zu charakterisieren.

Da sich in vielen Untersuchungen während des Projekts herausgestellt hat, dass deutliche Niveauunterschiede zwischen den Probenahmeflächen zu konstatieren sind, weil die Standardabweichungen des flächenspezifischen Niveaus $\sigma_{1,Level}$ sehr hoch ausfallen und somit die Anwendung des Analysenansatzes 4 vielfach nicht sinnvoll erscheint, beschränkt sich die Prüfung auf die Standardabweichungskomponenten des Analysenansatzes 3.

Für die Typologie der Datensätze entscheidend ist zunächst die Frage, ob bzw. welche der Standardabweichungskomponenten eine dominierende Rolle einnimmt. Beantworten lässt sich dies anhand des Anteils der einzelnen Standardabweichungskomponenten an der Gesamtvariabilität der Differenz zwischen je zwei Messwerten aus unterschiedlichen Jahren und unterschiedlichen Probenahmeflächen. Da diese Variabilität naturgemäß mit längerer Zeitdifferenz zunimmt, muss man sich dabei auf eine feste zeitliche Differenz von z. B. 6 Jahren festlegen. Dann ergibt sich für die Gesamtvarianz der Differenz zweier Einzelwerte von zwei unterschiedlichen Probenahmeflächen aus zwei unterschiedlichen Jahre, die einen zeitlichen Abstand von 6 Jahren und zugleich den gleichen zeitlichen Abstand zum mittleren Zeitpunkt der Beobachtungsreihe aufweisen:

Varianz der 6-Jahresdifferenz =
$$18 \cdot \sigma^2_{1,Trend} + 2 \cdot \sigma^2_{0,Year} + 2 \cdot \sigma^2_{1,Year} + 2 \cdot \sigma^2_{0,Residual}$$

Für jede der 4 Zufallskomponenten erfolgt anschließend die Bestimmung des Einflusses an der Gesamtschwankung. Die Berechnung ist im Folgenden angegeben (Tabelle 3-7):

Tabelle 3-7: Berechnung des Anteils der Zufallsschwankungen an der Gesamtschwankung für die 4 Standardabweichungskomponenten des Analysenansatzes 3.

Zufallskomponente	Anteil an Gesamtschwankung
Flächenübergreifender Jahreseffekt	2·σ _{20,Year} / Varianz der 6-Jahresdifferenz
Flächenspezifischer Jahreseffekt	2·σ² _{1,Year} / Varianz der 6-Jahresdifferenz
Flächenspezifischer Trendeffekt	18·σ ² _{1,Trend} / Varianz der 6-Jahresdifferenz
Analytischer Fehler	2·σ ² _{0,Residual} / Varianz der 6-Jahresdifferenz

QuoData GmbH Seite 35 von 210

Aus dem Vergleich der einzelnen Anteile leiten sich verschiedene Ergebnisse ab.

- Wenn mindestens 50 % der Gesamtschwankung durch eine Zufallskomponente erklärt werden, kann von einem dominierenden Effekt dieser Komponente ausgegangen werden.
- ➤ Wenn mindestens 70 % der Varianz der 6-Jahresdifferenz durch Jahreseffekte (flächenübergreifender Jahreseffekt und flächenspezifischer Jahreseffekt) erklärt werden, ist davon auszugehen, dass sich langfristige Trends nur schwer vorhersagen lassen, insbesondere dann, wenn die Varianz der 6-Jahresdifferenz größer ist als 0,2.
- Wenn mindestens 70 % der Varianz der 6-Jahresdifferenz durch flächenspezifische Zufallskomponenten (flächenspezifischer Jahres- und Trendeffekt) erklärt werden, sind lokale Einflüsse dominierend.
- Andernfalls ist von einer Mischung verschiedener Unsicherheitskomponenten auszugehen, so dass keine eindeutige Hauptquelle für die beobachteten Schwankungen identifiziert werden kann.

Tabelle 3-8: Aus dominierenden Effekten abgeleitete Folgerungen für das System/ Probenahmegebiet.

Dominierender Effekt	Schlussfolgerung
Flächenübergreifender Jahreseffekt	Das System/Probenahmegebiet ist in hohem Maße "globalen" Einflüssen von Jahr zu Jahr unterworfen (z. B. meteorologische Schwankungen, bundesweit oder global wirksame Emissionen)
Flächenspezifischer Jahreseffekt	Das System/Probenahmegebiet ist in erster Linie durch starke lokale Unterschiede von Jahr zu Jahr beeinflusst (z. B. lokal wirksame Emissionsquellen)
Flächenspezifischer Trendeffekt	Das System/Probenahmegebiet ist verhältnismäßig stabil und nur in geringem Maße von zufälligen Jahresschwankungen betroffen. Allerdings gibt es in den einzelnen Probenahmeflächen unterschiedliche langfristige Entwicklungen
Analytischer Fehler	Sofern der analytische Fehler im Rahmen des Üblichen liegt, ist das System/Probenahmegebiet stabil, so dass auch langfristige Trends flächenübergreifend prognostiziert werden können. Andernfalls könnte ein analytisches Problem vorliegen oder - aufgrund von Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze - die analytische Unsicherheit zu groß werden, als dass Trends und Jahreseffekte adäquat bestimmt werden könnten.

Die notwendigen Berechnungen und die aus den Ergebnissen abgeleiteten Erkenntnisse sollen durch die beiden im vorigen Abschnitt 3.6.4 angeführten Beispiele unterlegt werden.

Seite 36 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 3-9: Charakterisierung bzgl. der Typologie der Zufallskomponenten am Beispiel Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Probenahmeflächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin. Die Standardabweichungen resultieren aus Analysenansatz 3.

Effekt		Std.abw. gemäß Ansatz 3	Beitrag zur Varianz der 6- Jahresdifferenz	Anteil a Varianz der 6-Ja	
Flächen-	Jahreseffekt	12,0 %	$2.0,120^2$ = 0.029	0,029 / 0,068 = 42,2 % < 50 %	42,2 % + 4,0 %
übergreifend	Analytischer Fehler	3,7 %	$2 \cdot 0.037^2$ = 0.003	0,003 / 0,068 = 4,0 % < 50 %	= 46,2 % < 70 %
Flächen-	Jahreseffekt	11,3 %	2·0,113² = 0.026	0,026 / 0,068 = 37,4 % < 50 %	37,4 % + 16,5 %
spezifisch	Trendeffekt	2,5 % p.a.	18·0,025² = 0.011	0,011 / 0,068 = 16,5 % < 50 %	= 53,8 % < 70 %
Varianz der 6-Jahresdifferenz		Σ 0,068			

In diesem Beispiel (Tabelle 3-9) kann für Brassen, Muskulatur und Quecksilber in den Flächen Cumlosen, Barby, Dessau und Wettin kein dominierender Effekt ausgemacht werden, da weder eine Zufallskomponente einen Anteil von mehr als 50 % an der Gesamtvarianz der 6-Jahresdifferenz liefert noch die beiden flächenübergreifenden bzw. flächenspezifischen Effekte insgesamt 70 % beitragen. Deshalb ist in diesem Beispiel davon auszugehen, dass die Schwankungen von Fläche zu Fläche sowohl auf lokale als auch globale Effekte zurückzuführen sind.

Im Gegensatz dazu sind im zweiten Beispiel (Tabelle 3-10) für Brassen, Leber und Cadmium in den Flächen Koblenz, Bimmen, Rehlingen und Güdingen, die Unterschiede von Fläche zu Fläche, wie bereits in Abschnitt 3.6.4 festgehalten, sehr stark. Da der flächenspezifische Jahreseffekt mit nahezu 75 % Anteil an der Gesamtvarianz der 6-Jahresdifferenz die dominierende Unsicherheitskomponente darstellt, ist von stark unterschiedlichen lokalen Einflüssen auszugehen.

QuoData GmbH Seite 37 von 210

Tabelle 3-10: Charakterisierung bzgl. der Typologie der Zufallskomponenten am Beispiel Brassen, Leber und Cadmium in den Probenahmeflächen Koblenz, Bimmen, Rehlingen und Güdingen. Die Standardabweichungen resultieren aus Analysenansatz 3.

Effekt		Std.abw. gemäß Ansatz 3	Beitrag zur Varianz der 6- Jahresdifferenz	Anteil an der Varianz der 6-Jahresdifferen		
Flächen-	Jahreseffekt	12,4 %	2·0,124² = 0.031	0,031 / 0,438 = 7,0 % < 50 %	7,0 % + 0,3 %	
übergreifend	Analytischer Fehler	2,5 %	$2 \cdot 0,025^2$ = 0.001	0,001 / 0,438 = 0,3 % < 50 %	= 7,3 % < 70 %	
Flächen-	Jahreseffekt	40,5 %	$2 \cdot 0,405^2$ = 0.328	0,328 / 0,438 = 74,8 % ≥ 50 %	74,8 % + 17,9 %	
spezifisch	Trendeffekt	6,6 % p.a.	18-0,066 ² = 0.078	0,078 / 0,438 = 17,9 % < 50 %	= 92,7 % ≥ 70 %	
Varianz der 6-Jahresdifferenz		Σ 0,438				

3.6.6 Ansatz zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte

Wenn die Ermittlung von probenartübergreifenden Effekten von Interesse ist, sollte zunächst separat für jede Probenart geprüft werden, ob flächenspezifische Abweichungen von der flächenübergreifenden Trendgerade vergleichsweise gering ausfallen, d. h. ob Unterschiede sowohl im Anstieg als auch im Niveau gering sind. Ist dies der Fall, kann für jede Probenart ein flächenübergreifendes Konzentrationsniveau und ein flächenübergreifender Trendanstieg ermittelt werden.

Im Anschluss daran können mit Analysenansatz 5 probenartübergreifende Effekte betrachtet werden. Im Vordergrund steht hierbei zunächst die Frage nach Unterschieden zwischen den flächenübergreifenden probenartspezifischen Trends gibt. Ist die Standardabweichung dieser Trends relativ gering, kann von einem probenartübergreifenden Trend ausgegangen werden, d. h. für alle Probenarten wird eine ähnliche Konzentrationsabnahme oder -zunahme über alle Probenahmeflächen beobachtet. Falls von Interesse, kann zusätzlich die Standardabweichung der flächenübergreifenden probenartspezifischen Niveaus bewertet werden. Fällt auch diese gering aus, ist für alle Probenarten ein vergleichbares Konzentrationsniveau gegeben.

Für die Probenarten Fichtentriebe und Buchenblätter wurden für den Analyten Fluoranthen probenartübergreifende Effekte analysiert, wobei alle sieben vorhandenen Probenahmeflächen einbezogen wurden. In Tabelle 3-11 sind die resultierenden Standardabweichungen des Analysenansatzes 5 zusammengefasst. Die Standardabweichung des Jahreseffektes δ_j und des probenartspezifischen Jahreseffektes δ_{jp} fallen für den Analyten Fluoranthen sehr klein aus, d. h., es gibt sowohl zwischen den Probenarten als auch zwischen den Flächen einer Probenart keine deutliche Korrelation zwischen den Messwerten. Der probenart- und flächenspezifische Jahreseffekt δ_{jpk} beträgt hingegen 21,3 %, womit die zufälligen Schwankungen von Jahr zu Jahr auf die spezifischen Probenart-Flächen-Kombinationen zurückzuführen sind.

Seite 38 von 210 QuoData GmbH

Die Standardabweichung des probenart- und flächenabhängigen Trendanstieges β_{pk} fällt klein aus, so dass davon auszugehen ist, dass für die betrachteten Flächen einer Probenart ein ähnlicher Trendanstieg vorhanden ist. Hinsichtlich der Standardabweichung des probenart- und flächenabhängigen Niveaus μ_{pk} ist anzumerken, dass aufgrund der hohen Schwankung von ca. 58 % nicht davon ausgegangen werden kann, dass zwischen den Flächen innerhalb einer Probenart vergleichbare Konzentrationsniveaus vorliegen. Die geschätzte Standardabweichung des probenartabhängigen Trends β_p beträgt 0 %, so dass in diesem Beispiel für Fichtentriebe und Buchen von einem vergleichbaren flächenübergreifendem Trendanstieg ausgegangen werden kann.

Zur besseren Veranschaulichung ist der flächenübergreifende Trend für die Probenarten Fichtentriebe und Buchenblätter in Abbildung 3-7 dargestellt. Für beide Probenarten ist über den analysierten Zeitraum eine ähnliche Konzentrationsabnahme des Analyten Flouranthen zu verzeichnen. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich das absolute Konzentrationsniveau zwischen den Probenarten deutlich unterscheidet, wobei in Buchenblättern im Allgemeinen niedrigere Konzentrationen vorliegen als in Fichtentrieben. Die hohe Standardabweichung des probenart- und flächenabhängigen Niveaus μ_{pk} kann bei Betrachtung der Messwerte für die Probenart Fichtentriebe auf das Probenahmegebiet BR/NP Berchtesgaden zurückgeführt werden. Dieses Probenahmegebiet zeigt im Vergleich zu den anderen Flächen eine deutlich niedrigere Konzentration.

Tabelle 3-11: Zusammenfassung der zufälligen Modellparameter des Analysenansatzes 5 zur Ermittlung probenartübergreifender Effekte für die Probenarten Fichtentriebe und Buchenblätter für den Analyten Fluoranthen für alle sieben vorhandenen Probenahmeflächen.

		Standardabweichung für						
Analyt	probenart- abhängigen Trend eta_p	probenart- und flächen- abhängiges Niveau μ_{pk}	probenart- und flächen- abhängigen Trend eta_{pk}	Jahres- effekt δ_j	probenart- spezifischen Jahreseffekt δ_{jp}	probenart- und flächen- spezifischen Jahreseffekt δ_{jpk}		
Fluoranthen	0,0%	58,3%	3,8%	0,0%	0,0%	21,3%		

QuoData GmbH Seite 39 von 210

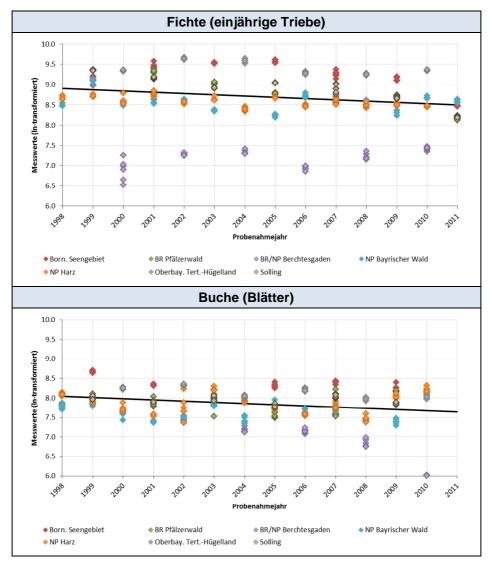


Abbildung 3-7: Trendgeraden des Analysenansatzes 5 für die Probenarten Fichtentriebe und Buchenblätter für den Analyten Fluoranthen für alle vorhandenen Probenahmeflächen.

3.6.7 Um biologische und nicht biologische Parameter erweiterte Analysenansätze

3.6.7.1 Eliminierung von Streuungskomponenten

Durch die Einbeziehung biologischer oder nicht biologischer Parameter in die Analysenansätze kann die Variabilität zwischen den Jahren und diejenige zwischen den Flächen verringert werden. Für eine exemplarische Darstellung soll die PCB – B101 Konzentration der Brassen in den drei Probenahmeflächen der Donau betrachtet werden. Als zusätzlicher Parameter soll das mittlere relative Fischgewicht den Einfluss der Biometrie wiedergeben und in die Analyse eingehen. Das relative Fischgewicht bestimmt sich aus dem Verhältnis des gemessenen Fischgewichts zum mittleren Gewicht über alle in der Umweltprobenbank dokumentierten Brassen desselben Altersjahrs. Das mittlere relative Fischgewicht ergibt sich aus dem Mittelwert aller ermittelten relativen Fischgewichte eines Fanges.

Seite 40 von 210 QuoData GmbH

Interessant ist die zeitliche Gegenüberstellung der mittleren gemessenen Konzentration und relativen Fischgewichte für die drei Flächen Jochenstein, Kelheim und Ulm (Abbildung 3-8).

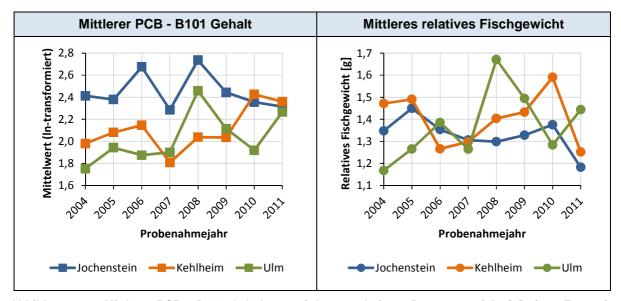


Abbildung 3-8: Mittlerer PCB - B101 Gehalt vs. mittlerem relativem Brassengewicht [g] eines Fangs in den Probenahmeflächen Ulm, Kehlheim und Jochenstein.

Während in Jochenstein relatives Fischgewicht und Gehalt nicht korrelieren, ist zwischen diesen Größen in Kelheim ein schwacher Zusammenhang und in Ulm eine sehr großer Zusammenhang ersichtlich. Für Ulm ist zu beobachten, dass mit höherem relativen Fischgewicht eine höhere Belastung vorliegt.

Wird z. B. im Analysenansatz 3 das mittlere relative Fischgewicht berücksichtigt, reduziert sich die Standardabweichung der zufälligen Jahreseffekte auf einen Wert von 5,4 %, während sich im gleichen Analysenansatz ohne Biometrie ein Wert von 6,6 % ergibt (Abbildung 3-9). Vor allem für die Fläche Ulm wird durch die Hinzunahme des relativen Fischgewichts als weiteren Modellparameter der zeitliche Verlauf der Messwerte durch das Modell relativ gut wiedergegeben.

QuoData GmbH Seite 41 von 210

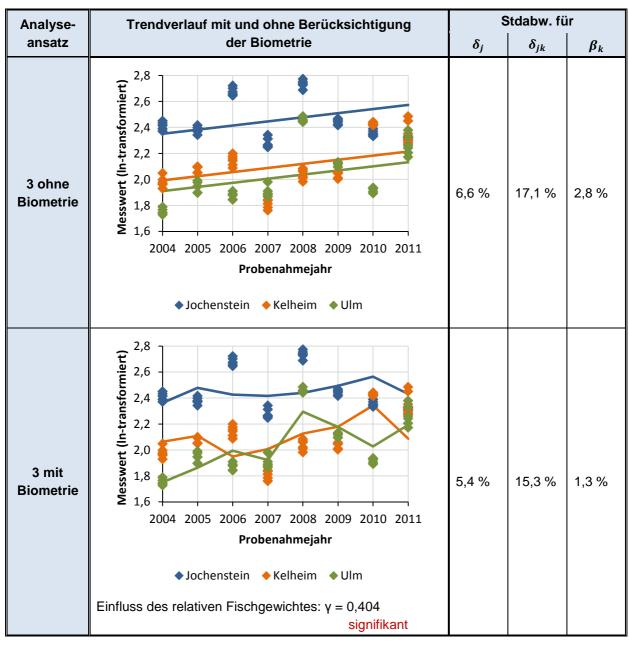


Abbildung 3-9: Vergleich der Modellparameter des Ansatzes 3 mit und ohne Berücksichtigung des relativen Fischgewichtes als zusätzlichen Parameter für Brassen, Muskulatur und PCB – B101 im Probenahmegebiet Donau.

3.6.7.2 Identifizierung scheinbarer Trends

Es ist zu beachten, dass es sich bei den ermittelten signifikanten Trends immer auch um scheinbare Trends handeln kann, welche z.B. durch Probenahme (wie z.B. Fangeffekte bei Brassen) verursacht sein können. Sollte sich beispielsweise ein signifikanter Einfluss eines biologischen Parameters zeigen, können die Messdaten auf ein einheitliches Niveau dieses Parameters adjustiert werden, um den um die Biometrie bereinigten Trend zu bestimmen. Im Fall des PCB – B101 Gehaltes von Brassen in der Fläche Koblenz ergibt sich ohne Berücksichtigung der Biometrie ein signifikanter Trend. Des Weiteren zeigt sich ein signifikanter Einfluss des mittleren relativen Brassengewichts im Gebiet Rhein und Saar. Um das in der Probenahmefläche Koblenz zunehmende mittlere relative

Seite 42 von 210 QuoData GmbH

Brassengewicht von 2003 bis 2011 zu berücksichtigen, wird eine Adjustierung der Messwerte auf ein gemitteltes mittleres relatives Fischgewicht vorgenommen. Dadurch ist kein Trend mehr zu verzeichnen (Abbildung 3-10). Die Berücksichtigung biometrischer Parameter ermöglicht daher nicht nur einen besseren Nachweis tatsächlich vorhandener Trends, sondern ggf. auch die Eliminierung scheinbarer Trends.

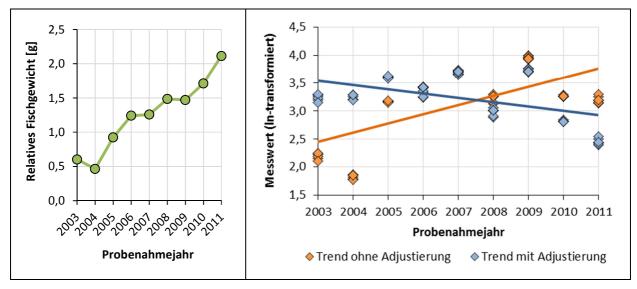


Abbildung 3-10: Entwicklung des mittleren relativen Fischgewichts [g] der Brassen und Adjustierung des PCB – B101 Gehalts der Probenahmefläche Koblenz an das mittlere relative Fischgewicht.

3.7 Analyse von längeren Zeitreihen

Ein Zeitfenster von 7-12 Jahren ermöglicht in der Regel eine günstige Anpassung an den allgemeinen Trendverlauf mithilfe einer linearen Trendgerade. Bei längeren Zeitreihen ist die Annahme eines linearen Trendverlaufs nicht mehr als realistisch anzusehen, da der jeweilige Trendverlauf von einer Vielzahl unterschiedlicher Einflussfaktoren bestimmt ist, die sich im Laufe der Zeit verstärken oder auch wieder abnehmen können. Daher empfiehlt sich bei längeren Zeitreihen eine Berücksichtigung nichtlinearer Trendkomponenten.

3.7.1 LOESS-Verfahren

Um den Trend längerer Zeitreihen zu bestimmen, kann die Trendlinie mittels LOESS-Smoother ermittelt werden. Die vorgestellten Analysenansätze können einfach auf die Residuen zwischen der LOESS-Trendlinie und dem Messwert übertragen werden. Anstatt der flächenübergreifenden linearen Trendgerade $\mu + \beta \cdot j$ wird eine glatte Trendfunktion g betrachtet, die auf Basis aller Einzelwerte bestimmt wird. Diese Vorgehensweise soll beispielhaft am Analysenansatz 4, dem Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Niveaus, gezeigt werden:

$$y_{ijk} = g(j) + \mu_k + \beta_k \cdot j + \delta_i + \delta_{ik} + \varepsilon_{ijk}$$
.

QuoData GmbH Seite 43 von 210

Es soll der Zeitraum von 1996 bis 2011 für Quecksilber, für die Probenart Brassen im Probenahmegebiet Elbe, betrachtet werden. Die grafische Veranschaulichung der Jahresmittelwerte in den einzelnen fünf Probenahmeflächen sowie die flächenübergreifende Trendgerade und LOESS-Trendlinie finden sich in der folgenden Abbildung 3-11.

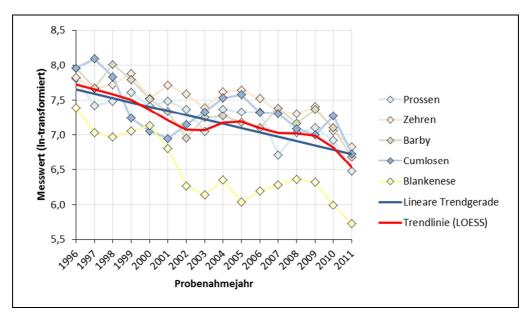


Abbildung 3-11: Flächenübergreifender Trendverlauf für das Probenahmegebiet Elbe, die Brassen und den Analyt Quecksilber (zur besseren Anschaulichkeit sind nur die gemittelten Messwerte abgebildet).

Die Entwicklung der Quecksilberkonzentration aller fünf Probenahmeflächen verläuft relativ ähnlich in einem wellenförmigen Abwärtstrend. Dieser flächenübergreifende Trend wird in der statistischen Analyse als nicht-linear angenommen. Die Abweichungen zwischen der geglätteten Trendlinie und den Flächenmittelwerten folgen weitgehend einem linearen Zusammenhang, so dass eine Analyse auf Basis einer nicht-linearen flächenübergreifenden Trendlinie mit linearen flächenspezifischen Trendabweichungen als sinnvoll erachtet werden kann.

Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle 3-12 die geschätzten Parameterwerte des Analysenansatzes 4 für eine zugrundeliegende lineare und geglättete Trendlinie gegenübergestellt.

Tabelle 3-12: Parameterwerte des Analysenansatzes 4 auf Basis einer linearen Trendgerade und eines LOESS-Trendlinie für das Probenahmegebiet Elbe, die Brassen und den Analyt Quecksilber.

Standardabweichung für	Lineare Trendgerade	Trendlinie (LOESS)
flächenübergreifender Jahreseffekt	9,3 %	0,0 %
flächenabhängiger Jahreseffekt	20,7 %	19,0 %
flächenabhängigen Trend	1,2 %	1,1 %
flächenabhängiges Niveau	38,7 %	38,8 %
Residuum	3,0 %	3,0 %

Die flächenübergreifenden Jahresschwankungen von 9,3 % auf Basis einer linearen Trendgerade können durch die LOESS-Trendlinie auf 0 % reduziert werden. Es gibt nur noch flächenabhängige

Seite 44 von 210 QuoData GmbH

Jahresschwankungen, und auch diese fallen durch die Glättung mit 19 % etwas geringer im Vergleich zur Linearisierung mit einem Wert von 20,7 % aus. Die Streuungen des flächenabhängigen Trends und Niveaus unterscheiden sich nur geringfügig.

Die Glättung führt also dazu, dass die Jahresschwankungen reduziert werden können, da die Entwicklung der Jahresmittelwerte besser wiedergegeben werden und somit der zufällige Jahreseffekt gemindert wird.

Wird im Gegensatz zu diesem Beispiel das Probenahmegebiet Dübener Heide mit den beiden Probenahmeflächen der Elbe Barby und Cumlosen betrachtet, wird offensichtlich, dass vor allem die Fläche Wettin an der Saale einen anderen Trendverlauf aufzeigt, als die anderen drei Flächen (Abbildung 3-12).

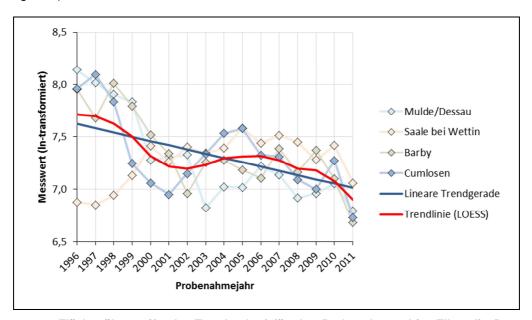


Abbildung 3-12: Flächenübergreifender Trendverlauf für das Probenahmegebiet Elbe, die Brassen und den Analyt Quecksilber (zur besseren Anschaulichkeit sind nur die gemittelten Messwerte abgebildet).

In Tabelle 3-13 werden auch für diesen Fall die resultierenden Parameterwerte für beide Trendschätzungen gegenübergestellt. Die Standardabweichung des flächenabhängigen Trendverlaufs liegt mit ca. 4 % erheblich höher als im vorigen Fall mit gut 1 %. Auch wenn 4 % gegenüber den erheblich größeren Jahreseffekten optisch sehr klein erscheint, bedeutet eine Trendveränderung um 4 % nach 10 Jahren bereits eine Niveauänderung um 40 %. Die Modellierung einer flächenübergreifenden Trendlinie ist in diesem Fall wenig sinnvoll; es sollte hier auf flächenspezifische Analysenansätze zurückgegriffen werden.

QuoData GmbH Seite 45 von 210

Tabelle 3-13: Parameterwerte des Analysenansatzes 4 auf Basis einer linearen Trendgerade und eines LOESS-Trendlinie für das Probenahmegebiet Elbe, die Brassen und den Analyt Quecksilber.

Standardabweichung	Lineare Trendgerade	Trendlinie (LOESS)
flächenübergreifender Jahreseffekt	7,0 %	0,0 %
flächenabhängiger Jahreseffekt	23,2 %	20,8 %
flächenabhängigen Trend	4,4 %	3,8 %
flächenabhängigen Niveaus	0,0 %	2,1 %
Residuums	3,8 %	3,8 %

3.7.2 Gleitende Zeitfenster

Eine Alternative zum LOESS-Smoother, um Perioden von mehr als 10 Jahren zu analysieren, sind sogenannte gleitende Zeitfenster. Gleitende Zeitfenster beziehen sich auf einen festen Zeitraum von 7 bis 10 Jahren; lediglich der Anfangszeitpunkt der Zeitfenster wird beginnend beim Anfangsjahr jeweils um ein Jahr oder eine bestimmte Zeitperiode verschoben, so lange, bis der Endzeitpunkt des interessierenden Zeitraums erreicht ist.

Der Vorteil des Einsatzes gleitender Zeitfenster besteht darin, dass die Vorzüge der gemischten linearen Modellierung und der vorgestellten Analysenansätze auch für längere Zeitperioden genutzt werden können. Für jedes Zeitfenster können die Parametergrößen bestimmt und die Veränderung, z.B. in Abhängigkeit des Anfangszeitpunktes, abgebildet werden. Dadurch können Anomalien, wie beispielsweise Diskontinuitäten, Ausreißer oder Trendbrüche aufgedeckt werden.

Als Beispiel soll der Basisansatz für die Fichtentriebe und die Fläche Warndt im Saarländischen Verdichtungsraum dienen (Abbildung 3-13). Diese Fläche wird seit 1985 beprobt und am Beispiel von 10-Jahres-Zeitfenstern und dem Analyten Benzo[a]pyren soll die Veränderung des Jahreseffektes und des Trendanstiegs demonstriert werden (Abbildung 3-14).

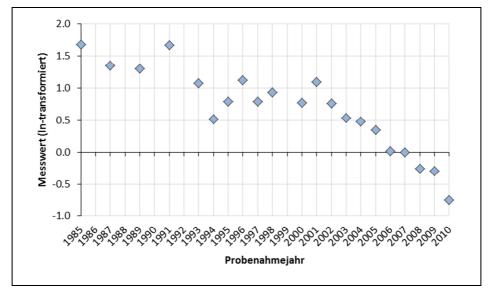


Abbildung 3-13: Jahresmittelwerte von Benzo[a]pyren für Fichtentriebe in der Fläche Warndt.

Seite 46 von 210 QuoData GmbH

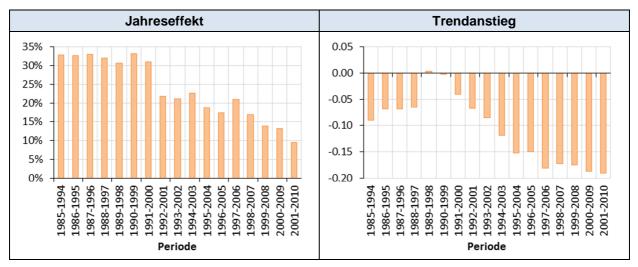


Abbildung 3-14: Gleitende Jahreseffekte und Trendanstiege für Fichtentriebe und Benzo[a]pyren in der Fläche Warndt.

Die Schwankungen von Jahr zu Jahr nehmen mit zunehmender Zeit ab. Zugleich fällt diese Streuungskomponente von annähernd 30 % auf 20 %, wenn der Zeitraum ab 1992 betrachtet wird. Dies begründet sich darin, dass der Trendanstieg ab 1991 stetig weiter abfällt.

Obgleich durch dieses Verfahren der gleitenden Zeitfenster keine Betrachtung der Gesamtperiode erfolgt und gesamtübergreifende Jahreseffekte oder Trendbetrachtungen fehlen, können mittels der temporären Partitionen der Zeitreihe Änderungen zwischen den Jahren verdeutlicht werden.

3.8 Berechnung der Modellparameter

Die festen Parameter und zufälligen Fehlerkomponenten werden mittels REML-Verfahren (Restricted Maximum Likelihood) ermittelt. Das REML-Verfahren ist eine Verallgemeinerung der klassischen Varianzanalyse zur Ermittlung von Varianzkomponenten. Es basiert auf dem Maximum Likelihood-Prinzip, wonach die zu berechnenden Parameter so bestimmt werden, dass das Auftreten der beobachteten Daten maximal wahrscheinlich wird. Das REML-Verfahren gilt für derartige Analysemodelle in der mathematischen Statistik als "Goldstandard".

Die numerische Implementierung dieser Modelle wird auf der Basis von eigenen Berechnungsmodulen mittels R bzw. mittels des Softwarepakets GAUSS umgesetzt. R ist eine Open-Source-Programmiersprache zur statistischen Datenverarbeitung, welche im akademischen Bereich weit verbreitet ist; leider sind viele statistische Verfahren nicht sauber dokumentiert, so dass die Nachvollziehbarkeit der Berechnungen nicht immer möglich ist. GAUSS ist eine von Aptech Systems entwickelte matrixorientierte Programmiersprache zur Lösung numerischer Berechnungsprobleme in den Themenschwerpunkten Statistik und Zeitreihenanalyse.

Nachdem sich in den ersten Berechnungen der Analysenansätze in Einzelfällen unplausible Ergebnisse in R gezeigt hatten, wurden alle Beispiele mit GAUSS überprüft; nachfolgende Berechnungen wurden generell mit QuoData-eigenen Berechnungsmodulen in GAUSS realisiert.

QuoData GmbH Seite 47 von 210

3.9 Schlussfolgerung

Der erarbeitete statistische Prüfansatz orientiert sich an den an die Umweltprobenbank gerichteten Fragestellungen, die in Kapitel 2 benannt worden. Die verwendeten regressionsanalytischen Ansätze auf Basis gemischter linearer Modelle berücksichtigen lineare zeitliche Trendkomponenten, standortabhängige Niveaukomponenten sowie zusätzlichen Komponenten zur Charakterisierung des Einflusses biologischer und nicht-biologischer Parameter.

Zusammenfassend können die entwickelten Analyseansätze:

- 1. die Veränderung der Messergebnisse über die Zeit und in der Fläche erfassen und
- 2. die zugrundeliegenden Schwankungen der Messwerte quantifizieren und auf verschiedene Ursachen zurückführen.

Damit lässt sich die Variabilität der Messwerte in zeitliche Komponenten, räumliche Komponenten, biologische Faktoren und die analytische Unsicherheit zerlegen. Diese Zerlegung in unterschiedliche Streuungskomponenten lässt sich anhand der bereits vorliegenden Daten wie folgt verwenden:

- um zu pr
 üfen, ob und inwieweit Auswertungen eines überregionalen Trends, einer überregional g
 ültige mittleren Konzentration oder eines ökosystemaren (probenart
 übergreifenden) Trends statistisch sinnvoll sind,
- um eine statistisch abgesicherte und aussagekräftige flächenübergreifende statistische Auswertung vorzunehmen und um z. B. einen überregionalen Trend in den Stoffkonzentrationen zu identifizieren,
- um die Datensätze anhand der ermittelten Streuungskomponenten zu charakterisieren und nach unterschiedlichen Verteilungsmustern einzuordnen, welche wiederum Rückschlüsse auf die jeweils dominierenden Einflussfaktoren (z.B. lokal oder überregional wirksame Einflussfaktoren) ermöglichen,
- 4. um abzuschätzen, ob für zukünftig zu erhebende Daten ein (überregionaler) hypothetischer Trend einer vorgegebenen Stärke innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums statistisch signifikant nachgewiesen werden kann.
- um abzuschätzen, welchen voraussichtlichen Einfluss eine Veränderung des Probennahmeplanes (z. B. die Periodizität der Probenahme, die Erfassung der biologischen Variabilität oder die Reduzierung des Analyseaufwandes) auf die Aussagekraft der statistischen Auswertung haben wird,
- 6. um die Qualität der Daten bzw. des Monitoringprogramms beurteilen zu können.

Diese verschiedenen Aspekte ermöglichen es letztlich, die Signifikanz bzw. Redundanz der Messergebnisse hinsichtlich verschiedener Probenarten und Flächen zu bewerten.

Seite 48 von 210 QuoData GmbH

4 Statistische Analyse von Fingerprints

4.1 Analytübergreifende Analysenansätze

Die im vorigen Kapitel beschreibenen Analysenansätze lassen sich bequem zu Fingerprint-Analysen erweitern. Die Möglichkeiten sind vielfältig, daher soll die Vorgehensweise nur exemplarisch für den Basisansatz, den Analysenansatz 1, verdeutlicht werden.

Für einen Einzelanalyten hat der Ansatz die Form

$$y_{ij} = \mu + \beta \cdot j + \delta_i + \varepsilon_{ij}$$

wobei j das Jahr und i das Replikat bezeichnet. Wenn nun mehrere Homologe m parallel zu analysieren sind, bietet sich der Analysenansatz

$$y_{ijm} = \mu_m + \beta_m \cdot j + \delta_{mj} + \varepsilon_{mij}$$

an. Alle Komponenten sind hier von dem Parameter m abhängig, so dass es keinen Unterschied macht, ob die Daten getrennt nach Homologen oder kombiniert ausgewertet werden. Die Erfahrung zeigt allerdings, dass bei strukturell ähnlichen Analyten vielfach mit ähnlichen Zufallseffekten gerechnet werden kann, d. h. es ist oftmals davon auszugehen, dass der Parameter δ_{mj} für alle Homologen nahezu identisch ist. Im Rahmen des gemischten linearen Modells kann dies mit einem Hypothesentest überprüft werden. Wenn keine signifikanten Abweichungen festzustellen sind, vereinfacht sich der Ansatz zu

$$y_{ijm} = \mu_m + \beta_m \cdot j + \delta_j + \varepsilon_{mij}.$$

Trifft dieser Analysenansatz zu, stellt sich weiterhin die Frage, ob die Trendparameter β_m über alle Homologen nahezu identisch sind oder signifikante Unterschiede aufweisen. Wenn keine signifikanten Unterschiede vorliegen, vereinfacht sich der Ansatz zu

$$y_{ijm} = \mu_m + \beta \cdot j + \delta_j + \varepsilon_{mij}$$
.

Andernfalls ist davon auszugehen, dass z.B. eine tendenzielle Verschiebung von einer Emissionsquelle zu einer anderen vorliegt, die jeweils unterschiedliche Fingerprints aufweisen. Eine statistisch angemessene Beurteilung solcher Analysenansätze setzt jedoch die Kenntnis der analytischen Unsicherheit voraus, denn bei paralleler Betrachtung verschiedener Analyten ist immer auch von unterschiedlicher Messunsicherheit auszugehen.

4.2 Anwendung analytübergreifender Analysenansätze und Interpretation der Parameter

Die Analyse von Fingerprints soll im Folgenden exemplarisch für den Ansatz zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends (Analysenansatz 3) für die Homologen der Substanzklasse PAK für die Probenart Fichtentriebe dargestellt werden. Mit dem zusätzlichen Index m zur Berücksichtigung der verschiedenen Homologen sieht der Analysenansatz folgendermaßen aus:

$$y_{mijk} = \mu_m + \beta_m \cdot j + \mu_{mk} + \beta_{mk} \cdot j + \delta_{mj} + \delta_{mjk} + \varepsilon_{mijk}.$$

QuoData GmbH Seite 49 von 210

Bei diesem Ansatz erfolgt für jeden Analyten m die Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends $(\mu_m + \beta_m \cdot j)$ sowie eines flächenspezifischen Konzentrationsniveaus μ_{mk} . Der flächenspezifische Trendanstieg β_{mk} je Analyt m wird dabei als zufällig angenommen. Falls die Standardabweichung der flächenspezifischen Trendanstiege verhältnismäßig gering ausfällt, kann davon ausgegangen werden, dass für alle betrachteten Probenahmeflächen ein vergleichbarer Trendanstieg vorhanden ist (je Analyt).

Bei Gültigkeit der zuvor genannten Voraussetzung kann nun der flächenübergreifende Trendanstieg β zwischen verschiedenen Homologen (Analyten) beurteilt werden. Hier steht die Frage im Mittelpunkt, ob für alle Homologe ein gemeinsamer Trendanstieg vorhanden ist. Falls dies zutrifft, bedeutet dies insbesondere, dass sich die relativen Konzentrationsverhältnisse für die Homologen von Jahr zu Jahr nicht wesentlich verändern.

Als Beispiel sind in Tabelle 4-1 die Ergebnisse für die Homologen der PAK für die Probenart Fichtentriebe dargestellt. Alle 9 vorhandenen Probenahmeflächen wurden in die Analyse einbezogen (Zeitraum 1998 – 2011).

Tabelle 4-1: Parameterwerte des Analysenansatzes zur Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends für die Homologen der PAK für die Probenart Fichtentriebe über alle vorhandenen Probenahmeflächen im Probenahmezeitraum von 1998 bis 2011.

Hemelen		Stdab	w. für		feste E	Effekte
Homolog	δ_{jk}	δ_j	$\boldsymbol{\beta}_k$	ε	β	t-Wert
Anthanthren	33,0%	28,9%	4,6%	25,9%	-0,050	-1,81
Anthracen	37,1%	32,2%	8,0%	17,6%	-0,022	-0,61
Benz[a]anthracen	24,4%	12,5%	5,9%	10,5%	-0,058	-2,50
Benzo(b)naphtho[2,1-d]thiophen	24,6%	7,6%	2,0%	7,5%	-0,057	-4,84
Benzo[a]pyren	24,1%	0,0%	5,0%	11,4%	-0,050	-2,65
Benzo[c]phenanthren	21,8%	12,2%	3,7%	13,0%	-0,034	-1,97
Benzo[e]pyren	27,2%	11,0%	5,6%	11,5%	-0,045	-2,03
Benzo[ghi]fluoranthen	21,5%	12,1%	2,5%	12,6%	-0,037	-2,60
Benzo[ghi]perylen	29,2%	10,1%	4,4%	10,1%	-0,080	-4,19
Benzofluoranthene [b+j+k]	19,2%	10,6%	4,0%	4,7%	-0,048	-2,91
Chrysen + Triphenylen	18,9%	10,3%	3,5%	5,8%	-0,052	-3,48
Coronen	23,7%	24,6%	3,4%	10,7%	0,029	1,35
Dibenz[a,h]anthracen	35,1%	29,8%	2,9%	14,5%	-0,078	-3,12
Fluoranthen	18,7%	10,4%	3,2%	6,2%	-0,045	-3,13
Indeno[1,2,3-cd]pyren	21,5%	2,9%	3,5%	8,2%	-0,044	-3,16
Phenanthren	27,2%	11,1%	3,0%	11,1%	-0,061	-3,94
Pyren	20,1%	11,7%	2,8%	10,0%	-0,042	-2,98

Für alle Homologe ist eine im Vergleich zum flächenübergreifenden Trend β geringe Standardabweichung (β_k) der flächenspezifischen Trendanstiege zu verzeichnen, so dass die Ermittlung eines flächenübergreifenden Trends je Analyt als sinnvoll erscheint. Weiterhin kann für den flächenübergreifenden Trend β für 16 von 17 Analyten ein negativer Wert verzeichnet werden

Seite 50 von 210 QuoData GmbH

(abnehmende Konzentration), wobei für 12 Analyten ein signifikanter Trend vorliegt. Der positive Trendanstieg für den Analyten Coronen ist nicht signifikant (Betrag des t-Wertes kleiner als 2). Auch die Schwankungsbreite der Trendanstiege ist als relativ gering einzustufen. Zudem wird durch Abbildung 4-1 veranschaulicht, dass der Trendanstieg und die dazugehörige Unsicherheit (Standardfehler) unabhängig vom Konzentrationsniveau ist, d. h. sowohl bei höheren als auch niedrigen Konzentrationen ist ein z. T. starker Abfall zu erkennen. Es ist zu erwähnen, dass der Standardfehler des Trends in erster Linie von den Jahreseffekten abhängt und auch bei geringen Analytkonzentrationen und relativ hohem anayltischen Fehler ε ein signifikanter Trend vorhanden sein kann, wie z.B. bei Dibenz[a,h]anthracen.

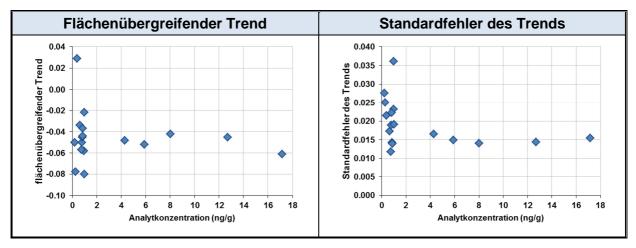


Abbildung 4-1: Darstellung der flächenübergreifenden Trends und des zugehörigen Standardfehlers in Abhängigkeit der mittleren Analytkonzentration im Jahr 2004 für die Homologen der PAKS in Fichtentrieben.

Für die hier dargestellte Fingerprintanalyse der PAK könnte somit davon ausgegangen werden, dass die relativen Konzentrationsverhältnisse von Jahr zu Jahr relativ konstant bleiben.

Alle Komponenten in Tabelle 4-1 sind in Abhängigkeit des Analyten bestimmt worden. Da die Trendparameter β_m mit Ausnahme von Coronen keine signifikanten Unterschiede aufweisen, kann ein analytübergeifender und flächenübergreifender Trend β bestimmt werden. Für eine analytübergreifende Betrachtung eignen sich die schwerflüchtigen PAK mit 4 bis 6 Benzolringen, d. h. alle PAK aus Tabelle 4-1 bis auf Phenanthren, Anthracen und Coronen.

Neben dem flächenübergreifenden Trend β werden zudem für die zufälligen Schwankungen der flächen-spezifischen Trends β_k und der flächenspezifischen Jahreswerte δ_{jk} analytübergreifende Werte bestimmt, da die entsprechenden Parameter über alle PAK nahezu identisch sind. Für den Trend β ergibt sich so ein signifikanter Wert von -0,047, für die Standardabweichung der β_k resultiert 3,7 % und für die Standardabweichung von δ_{jk} 18,5 %. Für die schwerflüchtigen PAK kann also flächenübergreifend im Mittel ein Rückgang der Konzentrationen um 4,7 % jährlich konstatiert werden. Flächenspezifische Effekte führen zu einer Aufspreizung des tatsächlichen Jahrestrends um $\pm 2 \times 3,7$ %, so dass dieser für 95 % aller Flächen in einem Bereich von -4,7 $\pm 7,4$ %, also in einem Bereich von -12,1 % bis 2,7 % liegt. Dass die genannten PAK sich in der statistischen Analyse so

QuoData GmbH Seite 51 von 210

überraschend ähnlich verhalten, deutet darauf hin, dass ihre Emission und Verteilung im Boden ähnlichen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen.

4.3 Analysenansatz zur Ermittlung des Bioakkumulationsverhaltens zwischen verschiedenen Probenarten

Um Bioakkumulationsprozesse abzubilden, benötigt man einen Analysenansatz, welcher die Beziehungen zwischen den Probenarten modelliert. Dabei werden solche Probenarten berücksichtigt, zwischen denen ein Pfad besteht, z. B. über eine Anreicherung von Substanzen durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium oder über die Nahrung. Um statistisch abgesicherte Aussagen treffen zu können, werden Mittelwerte einer Zeitperiode betrachtet und Veränderungen im Zeitablauf nicht berücksichtigt.

Zur Vereinfachung werden zwei Probenarten betrachtet. Die Anreicherung von Substanz in einer Zielmatrix durch Aufnahme aus einer Quellmatrix, z.B. kann der Pfad aus der Quellmatrix Boden in die Zielmatrix einjährige Triebe abgebildet werden.

Ausgangspunkt des statistischen Analysenansatzes ist die Annahme, dass die Konzentration eines Analyten m der Zielmatrix in einer Fläche k

- (1) proportional zu einem zufälligen Flächenfaktor μ_k ist (der also für alle Analyten gleichermaßen gilt),
- (2) proportional zu einem festen analytspezifischen Akkumulationsfaktor α_m ist (der für alle Flächen gleich ist) und
- (3) proportional zur Konzentration x_{mk} der Quellmatrix ist.

Für die Konzentration y_{km} des Konsumenten in der Fläche k für den Analyten m ergibt sich somit der Analysenansatz

$$y_{km} = \mu_k \cdot \alpha_m \cdot x_{km} \cdot \varepsilon_{km} ,$$

wobei ε_{km} den zufälligen Messfehler bezeichnet.

Um zu überprüfen, ob sich die Belastung des Produzenten tatsächlich statistisch signifikant auf die Analytverteilung des Konsumenten auswirkt, wird der obige Ansatz um einen festen, unbekannten Parameter θ erweitert:

$$y_{km} = \mu_k \cdot \alpha_m \cdot (x_{km})^{\theta} \cdot \varepsilon_{km}$$

Durch Logarithmierung resultiert folgender additiver Analysenansatz mit normalverteilter Messabweichung ε:

$$\ln y_{km} = \tilde{\mu}_k + \tilde{\alpha}_m + \theta \cdot \ln x_{km} + \tilde{\varepsilon}_{km}.$$

 θ kann als Transferparameter bezeichnet werden. Liegt θ bei 1, sind die Konzentrationen der einen Zielmatrix proportional zu den Konzentrationen in der Quellmatrix. Im Regelfall jedoch liegt θ im Bereich zwischen 0 und 1. Das bedeutet, dass nicht jede Schwankung der Konzentration in der einen

Seite 52 von 210 QuoData GmbH

Probenart zu 100 % von der Konzentration in der anderen Probenart nachvollzogen wird. $\theta=0$ bedeutet währenddessen, dass keinerlei Zusammenhang hinsichtlich der Konzentration für beide Probenarten besteht. Ist hingegen θ kleiner als 1, reflektiert sich eine Veränderung des Massenverhältnisses in einer Probenart nur in geringerem Ausmaß auch in der anderen Probenart.

4.4 Anwendung des Analysenansatzes zur Ermittlung des Bioakkumulationsverhaltens

Der Analysenansatz zur Ermittlung des Bioakkumulationsverhaltens findet Anwendung, um den Eintragspfad (1) zwischen einjährigen Trieben und Boden bzw. Blättern und Boden sowie (2) zwischen den Schichten des Bodens abzubilden. Dazu wurde unterstellt, dass die Substanzanreicherung (1) von den einjährigen Trieben bzw. Blättern in den Boden erfolgt sowie (2) von der Auflage in den Oberboden und vom Oberboden in den Unterboden.

Für die Anwendung des Modells wurde auf die Untersuchungsergebnisse der Analytgruppe PAK zurückgegriffen. Für die Fichte und Buche sowie die einzelnen Bodenschichten wurden die Jahresmittelwerte der vorliegenden Jahre 2002 und 2006 separat für jedes PAK und für jede Probenahmefläche ermittelt.

Für die Fichte (einjährige Triebe) zeigt sich bei Betrachtung von insgesamt 6 Szenarien (Quellmatrix Fichtentriebe – Zielmatrix Auflage, Fichtentriebe – Unterboden, Fichtentriebe – Oberboden, separat für 2002 und 2006), dass die Schwankungen des Transferparameters θ relativ niedrig sind (0.273 und 0.599). Im Wesentlichen ist die Beziehung "Fichtentriebe – Unterboden" gut darstellbar. Im Vergleich zur Fichte sind die Schwankungen des Transferparameters bei der Buche deutlich stärker (0.069 - 0.674) und die Modellanpassungen unbefriedigend. Eine gute Modellanpassung zeigt sich hingegen für den Stofftransport innerhalb des Bodens. Für die 6 Szenarien (Quellmatrix Auflage – Zielmatrix Oberboden, Auflage – Unterboden, Oberboden – Unterboden, separat für 2002 und 2006) ergibt sich eine Schwankungsbreite des Transferparameters θ von 0.340 bis 0.760.

Allerdings sind große Unterschiede von Fläche zu Fläche und große Modellfehler festzuhalten, die darauf schließen lassen, dass weitere Eintragspfade und Faktoren (Ausprägung des Wurzelsystems, Vitalität des Baums) betrachtet werden müssten, deren Daten aber nicht in der Umweltprobenbank vorhanden sind. Aufgrund der generell großen Schwankungen von Jahr zu Jahr müsste auch ein bisher unberücksichtigt gebliebener jahresspezifischer Faktor einbezogen werden, welcher die Wirkung von Größen wie z. B. des Wassers und der Temperatur wiederspiegelt.

Auch wenn der Wirkungszusammenhang zwischen Quellmatrix und Zielmatrix erheblich komplexer sein dürfte und weitere Einflussfaktoren berücksichtigt werden müssen, sind die erhaltenen Ergebnisse erstaunlich gut. So lässt der zugrundeliegende Ansatz unberücksichtigt, dass

(i.) zeitliche Veränderungen z. B. im Profil des Bodens stattfinden.

QuoData GmbH Seite 53 von 210

- (ii.) eine etwaige proportionale Beziehung möglicherweise nur in einem mittleren Konzentrationsbereich liegt, und dass Transferparameter z.B. bei sehr hohen Konzentrationen möglicherweise geringer ausfallen können.
- (iii.) möglicherweise unterschiedliche Eintragspfade existieren.

Unter Bezugnahme weiterer Daten und unter weiterer Entwicklungsarbeit können diese Einschränkungen aber möglicherweise abgestellt werden und der Analysenansatz erweitert werden. Dies beinhaltet insbesondere, dass die Kette der relevanten Umweltmatrices und Pfade standardortabhängig möglichst komplett abgebildet sein sollte. Jedoch stellt der vorgestellte Analysenansatz in der jetzigen Form und basierend auf den in der Umweltprobenbank vorhandenen Daten durchaus eine Grundlage dar, um das Akkumulationsverhalten zwischen verschiedenen Medien abzubilden.

Seite 54 von 210 QuoData GmbH

Beurteilungskriterien für Signifikanz und Redundanz

Wie in der Einleitung bereits dargelegt, wird die Qualität des empirischen Messinstrumentes Umweltprobenbank mithilfe der Signifikanz, also mithilfe der Richtigkeit und Präzision, und mithilfe etwaiger Redundanzen der Ergebnisse bemessen. Kriterien bzw. Mindestanforderungen an die Richtigkeit und Präzision werden in diesem Kapitel definiert.

Richtigkeit und Präzision der geschätzten Parameter

Um das Niveau bzw. den Trend einer Zielgröße zu bestimmen, werden mittels der vorhandenen Messdaten die Parameter der zugrunde gelegten Analysenansätze geschätzt. Die Schätzung der einzelnen Parameter ist jedoch mit einer Unsicherheit verbunden, so dass auch das abgeleitete Niveau bzw. die Differenz von zwei Niveaus sowie der Trend mit einer Unsicherheit behaftet sind. Die Unsicherheit der Schätzung basiert z. B. auf zufälligen Jahresschwankungen, auf analytischen Fehlern, auf der Anzahl der Probenahmezeitpunkte und der Replikatanzahl.

Statistisch kann diese Unsicherheit als Standardfehler oder Power ausgedrückt werden. Der Standardfehler ist die Präzision, mit der ein Parameter bestimmt werden kann. Die Power entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte statistische Hypothese, z.B. eine vorgegebene Konzentrationsdifferenz, tatsächlich erkannt wird.

Um die Eignung der vorliegenden Daten für einen bestimmten Zweck zu überprüfen, wie z. B. die Ermittlung von nachweisbaren Trends oder von signifikanten Unterschieden zwischen dem gegenwärtigen Niveau und einem Referenzniveau, müssen Kriterien hinsichtlich der maximal tolerierbaren Unsicherheit aufgestellt und überprüft werden.

Dies soll beispielhaft für das Niveau, den Niveauvergleich und den Trend einer Zielgröße veranschaulicht werden:

(1) Niveau:

Um das mittlere Konzentrationsniveau für ein Gebiet statistisch abgesichert anzugeben, kann ein Standardfehler von 10 % toleriert werden. Daraus ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit von +/- 20 %. Eine noch höhere Messunsicherheit erscheint für den Regelfall nicht mehr als angemessen.

(2) Niveauunterschied: Um einen Niveau-Unterschied zwischen zwei Gebieten von z. B. 20 % (bezogen auf die Konzentration) sicher zu erkennen, darf der Standardfehler für die Differenz der beiden Konzentrationsniveaus einen Wert von 10 % nicht überschreiten. Dies bedeutet. dass der Standardfehler für das Konzentrationsniveau eines Gebietes nicht mehr als 7 % betragen darf.

(3) Trend:

Um einen Trend von 5 % jährlich nach 10 Jahren sicher zu erkennen, darf eine bestimmte Unsicherheit der Modellparameter nicht überschritten werden.

QuoData GmbH Seite 55 von 210

5.2 Beurteilung anhand des Standardfehlers

Nicholson und Fryer (1997) beurteilen ein empirisches Messinstrument anhand des nachweisbaren Trends, d. h. jenes hypothetischen Trends, der mit 90 % Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Der nachweisbare Trend ist dagegen wiederum unmittelbar abhängig vom Standardfehler des Trendparameters, d.h. der Präzision, mit welcher der Trendparameter bestimmt werden kann.

Zur Überprüfung der Eignung der Umweltprobenbank die in Kapitel 2 beschriebenen Fragestellungen adäquat zu beantworten, bietet sich daher die Beurteilung anhand des Standardfehlers an.

Zu erwähnen ist, dass der Standardfehler auf Basis der konkret vorliegenden Daten ermittelt wird. Die Berechnung der Standardfehler beschränkt sich auf die real vorliegende Situation und es erfolgt keine Bewertung hypothetischer Modelle mit einer vom konkreten Modell abweichenden Messwertanzahl.

Gleichwohl sollte sichergestellt sein, dass ein Trend sicher erkannt werden kann. Wenn erst ein Trend von z. B. 10 % jährlich erfasst werden kann, bestehen gemäß Nicholson und Jennings (2004) die Optionen, dass

- (1) mehr Proben untersucht werden oder
- (2) zur Trendanalyse längere Zeiträume betrachtet werden oder
- (3) alternative Probentypen, Probenmatrizes oder Probenahmeflächen verwendet werden.

Im Abschnitt 10.1 dargelegt sind die konkreten Festlegungen der Gütekriterien zur Ermittlung der flächenübergreifenden Niveaus und Trends.

Seite 56 von 210 QuoData GmbH

6 Vorbereitung der statistischen Auswertung

Nachdem die statistischen Verfahren zur Auswertung der numerischen Untersuchungsergebnisse der Umweltprobenbank vorgestellt worden sind, wird in diesem Kapitel die Vorgehensweise zur Vorbereitung der statistischen Auswertung der RTM-Daten erklärt. Beginnend mit der Abgrenzung der drei verschiedenen Auswerteszenarien "marin", "limnisch" und "terrestrisch", werden nachfolgend die Mindestanforderungen für eine unverzerrte Trendanalyse und entsprechende Ausschlusskriterien an die Datensätze beschrieben.

6.1 Auswerteszenarien

Die statistische Auswertung erfolgt gemäß Leistungsbeschreibung für die in nachfolgender Tabelle 6-1 beschriebenen Auswerteszenarien.

Tabelle 6-1: Übersicht der zu betrachtenden Auswerteszenarien.

Szenario	Probenarten	Analyten
marin	AalmutterleberAalmuttermuskulaturSilbermöweMiesmuschelnBlasentang	■ Elemente
limnisch	BrassenleberBrassenmuskulaturDreikantmuschelnSchwebstoffe	 Chlorkohlen- wasserstoffe (CKW) Polyzyklische aromatische
terrestrisch	 Einjährige Triebe der Fichten- und Kiefern Buchen- und Pyramidenblätter Boden Regenwurm Rehleber Stadttaube 	Kohlenwasserstoffe (PAK) Perfluorierte Chemikalien (PFC)

Für jedes Auswerteszenario werden die verschiedenen Probenarten hinsichtlich der relevanten Analyten gemäß der in den Abschnitten 3 und 4 beschriebenen Analysenansätzen und Vorgehensweisen untersucht. Ausgehend von der chemisch-analytischen Impräzision wird zunächst der Einfluss biologischer und nicht-biologischer Parameter ermittelt, bevor zeitliche Trends, räumliche Unterschiede und Ähnlichkeiten in den Probenarten identifiziert werden.

6.2 Datenauswahl

Im ersten Schritt erfolgt die zeitliche, räumliche und probenartspezifische Zuordnung der RTM-Daten zu den drei Auswerteszenarien. Anschließend werden diejenigen Daten ausgewählt, die in die

QuoData GmbH Seite 57 von 210

statistische Auswertung eingehen sollen. Dazu werden die Kriterien Probenzusatz und Freigabestatus entsprechend gewählt, sowie eine Filterung der Daten entsprechend des festgelegten Untersuchungszeitraums vorgenommen.

6.2.1 Auswahl des Probenzusatzes

Für die Analyse werden alle Proben zum Real-Time Monitoring berücksichtigt, d.h. es werden jene Daten einbezogen, welche den Probenzusatz "normale UPB-Probe, entsprechend der SOP" tragen. Ergebnisse von Screeningproben und Sonderuntersuchungen finden in der Trendanalyse keine Berücksichtigung.

6.2.2 Auswahl des Freigabestatus

Für die Analyse werden alle Daten berücksichtigt, die entweder zur externen Nutzung und somit auch für das UPB-Web (Freigabestatus 2) oder zur internen Nutzung (Freigabestatus 1) freigegeben worden sind. Sollten für eine Probenart-Probenahmefläche-Analyt-Kombination Messwerte eines Probenahmejahres vorliegen, die sowohl den Status 1 oder 2 tragen, wird abgeklärt, welcher Status von Relevanz ist. Daten, welche für Auswertungen gesperrt worden sind (Freigabestatus 0), werden nicht berücksichtigt.

6.2.3 Auswahl des Analysezeitraums

Für die Erfassung von Trends in Biota empfiehlt es sich, Datenfenster von 7 bis 10 Jahren zu betrachten. Um zum einen die Aktualität des Trends und zum anderen die einheitliche Datengrundlage für alle Probenarten zu gewährleisten, werden alle Messwerte der Probenahmejahre 2003 bis 2012 herangezogen. Dieser Zeitraum von 10 Jahren wird auch auf Fälle angewandt, welche auf einer Beprobung im Abstand von zwei Jahren beruhen.

6.3 Datenvorbetrachtung

Im Rahmen der Trendanalyse wird für jede Kombination aus Probenart, Analyt und Fläche zuerst eine einheitliche Bestimmungsgrenze ermittelt, anschließend auf Einzelausreißer getestet und abschließend geprüft, ob eine unverzerrte lineare Trendschätzung möglich ist.

6.3.1 Ermittlung einer einheitlichen Bestimmungsgrenze zur Behandlung von Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze

Die Behandlung von Messwerten, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, folgt dem Vorgehen in Grath, Scheidleder, Uhlig et al. (2001). Um Verzerrungen des zu berechnenden zeitlichen Trends zu vermeiden, wird die Trendanalyse mit einer einheitlichen Bestimmungsgrenze durchgeführt. Dazu wird zunächst probenartspezifisch und analytspezifisch das Maximum (MAXBG) und der Median (MEDBG) der messwertspezifischen Bestimmungsgrenzen ermittelt. Die einheitliche Bestimmungsgrenze (BG $_{max}$) wird definiert als das Minimum aus dem oben genannten Maximum und dem zweifachen Median, d.h. BG $_{max}$ = Min{MAXBG, 2 x MEDBG}.

Seite 58 von 210 QuoData GmbH

Alle Messungen unter der Bestimmungsgrenze, bei denen eine Bestimmungsgrenze größer als BG_{max} angegeben wurde, werden ausgeschlossen. Die anderen Messwerte unterhalb der maximalen Bestimmungsgrenze BG_{max} werden durch den halben Wert von BG_{max} ersetzt. Diese Vorgehensweise stellt einerseits sicher, dass mit einer einheitlichen Bestimmungsgrenze gearbeitet wird, andererseits bleiben Messungen mit sehr hoher Bestimmungsgrenze, also sehr hoher Unsicherheit, unberücksichtigt.

6.3.2 Identifizierung eines Einzelausreißers

Es wird für jede Kombination eine Ausreißerprüfung auf einen Jahreseinzelwert durchgeführt. Dazu wird zuerst mittels Cochran-Test auf dem 1 % Signifikanzniveau geprüft, ob die Einzelwerte eines Jahres eine signifikant höhere Streuung im Vergleich zur Streuung der Einzelwerte innerhalb der anderen Jahre aufzeigen. Falls sich die Streuung innerhalb eines Jahres als signifikant höher erweist, wird anschließend mittels Grubbs-Test auf dem 1 % Signifikanzniveau geprüft, ob ein Einzelwert innerhalb des entsprechenden Jahres signifikant kleiner oder größer im Vergleich zu den anderen Jahreseinzelwerten ist. Nur wenn nach Cochran-Test und folgendem Grubbs-Test ein Einzelwert als Ausreißer identifiziert wird, wird dieser entsprechende Wert eliminiert. Um Ausreißerkaskaden zu vermeiden, wird dieses Verfahren zur Identifizierung eines Einzelausreißers nur einmal angewandt.

6.3.3 Prüfung der Unverzerrtheit des Trends

Um künstliche Trends oder große Verzerrungen zu vermeiden, werden Trends nur dann berechnet, wenn Messwerte von mindestens vier Probenahmejahren zur Verfügung stehen und der Anteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht zu hoch ist. Für die letztgenannte Forderung wird deshalb geprüft, ob das durchschnittliche Verhältnis über alle Probenahmejahre von AM0 und AM100 die Grenze 0,6 nicht unterschreitet. Dabei ist AM0 bzw. AM100 das arithmetische Mittel über alle Messwerte eines Probenahmejahres, wenn für Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze einmal der Wert 0 bzw. der Wert BG_{max} angesetzt wird. Dieses Kriterium stellt sicher, dass das maximale Risiko einer Trendverzerrung minimiert wird, präziser ausgedrückt, dass die maximale Verzerrung einen Wert von 25 % nicht überschreitet.

Für die weiteren Auswertungen werden also nur jene Kombinationen berücksichtigt, welche die beiden Kriterien A1 und A2 erfüllen.

- Kriterium A1) Die Anzahl der Probenahmejahre innerhalb des Zeitraumes von 2003 bis 2011 ist mindestens 4.
- Kriterium A2) Der Durchschnitt des für jedes Probenahmejahr ermittelten Quotienten aus AM0 und AM100 ist größer gleich 0,6.

6.3.4 Test auf einen linearen Trendverlauf

Um zu prüfen, ob die logarithmierten Einzelwerte einem linearen Verlauf folgen, wird ein auf dem LOESS-Smoother basierendes Testverfahren gemäß Uhlig (2001) angewandt. Mittels F-Test wird dabei geprüft, ob es signifikante Unterschiede zwischen einer linearen Regressionsgerade und einer geglätteten Trendkurve gibt.

QuoData GmbH Seite 59 von 210

6.4 Ergebnisse der Datenauswahl und Datenvorbetrachtung

Entsprechend der Datenfilterung gemäß Abschnitt 6.2 verbleiben für das marine Auswerteszenario insgesamt 17670 Einzelwerte und 486 zu untersuchende Kombinationen aus Probenart, Probenahmefläche und Analyt und für das limnische Auswerteszenario 76941 Einzelwerte bzw. 2190 zu untersuchende Kombinationen.

Im marinen Auswerteszenario werden 114 der 17670 Einzelwerte (≈0,65 %) von der Trendanalyse ausgeschlossen, da die dazugehörige Bestimmungsgrenze bei einem Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze größer als die entsprechende maximale Bestimmungsgrenze (siehe Abschnitt 6.3.1) ist. Im limnischen Auswerteszenario werden nach diesem Kriterium 367 von 76941 Einzelwerten (≈0,48 %) eliminiert. Die Ausreißerprüfung gemäß Abschnitt 6.3.2 hat zur Folge, dass 18 Einzelwerte (≈0,10 %) im marinen Szenario und 67 Einzelwerte (≈0,09 %) im limnischen Szenario ausgeschlossen werden.²

Nach Prüfung der Unverzerrtheit der Trendbestimmung gemäß Abschnitt 6.3.3 sind für die marinen Proben 288 der insgesamt 486 Kombinationen auswertbar. Die anderen Kombinationen werden von weiteren Auswertungen ausgeschlossenen, da diese mindestens eines der beiden Kriterien A1 und A2 nicht erfüllen. Für die limnischen Proben sind insgesamt 1480 der 2190 Kombinationen auswertbar. Eine genaue Aufstellung der absoluten Häufigkeiten in Bezug auf die Ausschlusskriterien ist für das marine Auswerteszenario in Tabelle 6-2 und für das limnische Auswerteszenario in Tabelle 6-3 zu finden.

Tabelle 6-2: Anzahl der Probenart – Probenahmefläche – Analyt – Kombinationen für das marine Szenario, welche die Ausschlusskriterien A1 und A2 erfüllen bzw. nicht erfüllen.

Krit. A1: mind. 3 Jahre	Krit. A2: AM0/AM100>0,6	Aalmutter, Leber	Aalmutter, Muskulatur	Blasen- tang	Mies- muschel	Silber- möwe, Ei	Gesamt
erfüllt	erfüllt	17 (29,8 %)	60 (66,7 %)	48 (100,0 %)	73 (44,2 %)	90 (71,4 %)	288 (59,3 %)
erfüllt	nicht erfüllt	12 (21,1 %)	27 (30,0 %)	-	50 (30,3 %)	33 (26,2 %)	122 (25,1 %)
nicht erfüllt	erfüllt	7 (12,3 %)	-	-	1 (0,6 %)	3 (2,4 %)	11 (2,3 %)
nich erfüllt	nicht erfüllt	21 (36,8 %)	3 (3,3 %)	-	41 (24,8 %)	-	65 (13,4 %)
Ges	samt	57	90	48	165	126	486

Seite 60 von 210 QuoData GmbH

_

² Die Ausreißer sind in der Datei "Zusammenstellung-Ausreisser.xlsx" zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Anzahl der Probenart – Probenahmefläche – Analyt – Kombinationen für das limnische Szenario, welche die Ausschlusskriterien A1 und A2 erfüllen bzw. nicht erfüllen.

Krit. A1: mind. 3 Jahre	Krit. A2: AM0/AM100>0,6	Brassen, Leber	Brassen, Muskulatur	Dreikant- muschel	Schweb- stoffe	Gesamt
erfüllt	erfüllt	102 (100,0 %)	364 (69,1 %)	433 (62,1 %)	581 (67,2 %)	1480 (67,6 %)
erfüllt	nicht erfüllt	-	129 (24,5 %)	191 (27,4 %)	108 (12,5 %)	428 (19,5 %)
nicht erfüllt	erfüllt	-	28 (5,3 %)	52 (7,5 %)	119 (13,8 %)	199 (9,1 %)
nicht erfüllt	nicht erfüllt	-	6 (1,1 %)	21 (3,0 %)	56 (6,5 %)	83 (3,8 %)
Ges	samt	102	527	697	864	2190

Eine explizite Auflistung der Kombinationen, welche die beiden Ausschlusskriterien erfüllen und folglich für die Trendanalyse in Frage kommen, sowie der Kombinationen, welche mindestens eines der beiden Ausschlusskriterien nicht erfüllen und für eine Trendbetrachtung unberücksichtigt bleiben, sind in einer separaten Datei zu finden.³ In diesen Tabellen sind ergänzend die maximalen Bestimmungsgrenzen BG_{max} angegeben.

Die Prüfung, ob die Einzelwerte auf Basis des Logarithmus einen signifikanten nicht-linearen Trendanteil aufweisen, führt bei 18 der 288 (≈6,3 %) auswertbaren Kombinationen im marinen Szenario und 57 der 1480 (≈3,9 %) auswertbaren Kombinationen im limnischen Szenario zu einem signifikanten Ergebnis. Da aufgrund des Signifikanzniveaus von 5 % von ca. 5 % falsch-positiven Ergebnissen auszugehen ist, kann für alle Kombinationen angenommen werden, dass die nicht-lineare Trendkomponente vernachlässigbar ist und alle zu untersuchenden Zeitreihen nur einem linearen Trendverlauf unterliegen. Zudem muss erwähnt werden, dass bei dieser Prüfung keine biologischen oder nicht-biologischen Parameter berücksichtigt wurden, welche für die Nichtlinearität verantwortlich sein könnten, so dass auch aus diesem Grunde nichts gegen die Annahme eines rein linearen Trends spricht.

Für das terrestrische Auswerteszenario insgesamt verbleiben nach der Datenfilterung 54114 Einzelwerte (ohne Bodenproben) und 1607 zu untersuchende Kombinationen aus Probenart, Probenahmefläche und Analyt.

Von der Trendanalyse ausgeschlossen werden 412 Einzelwerte (≈0,76 %), da die dazugehörige Bestimmungsgrenze bei einem Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze größer als die entsprechende maximale Bestimmungsgrenze ist.

Die Ausreißerprüfung hat zur Folge, dass 98 Einzelwerte (≈0,18 %) ausgeschlossen werden. Nach Prüfung der Unverzerrtheit der Trendbestimmung sind für die terrestrischen Proben (außer Boden)

QuoData GmbH Seite 61 von 210

³ Die Ausreißer sind in der Datei "Zusammenstellung-Ausreisser.xlsx" zusammengefasst.

917 der insgesamt 1607 Kombinationen auswertbar. Die anderen Kombinationen werden von weiteren Auswertungen ausgeschlossenen, da diese mindestens eines der beiden Kriterien A1 und A2 nicht erfüllen.⁴

Eine genaue Aufstellung der absoluten Häufigkeiten in Bezug auf die Ausschlusskriterien ist für Baumproben (Blätter und einjährige Triebe) in Tabelle 6-4 zu finden. Die Resultate für die Probenarten Reh, Stadttaube und Regenwurm sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Anzahl der Probenart – Probenahmefläche – Analyt – Kombinationen für das terrestrische Szenario, welche die Ausschlusskriterien A1 und A2 erfüllen bzw. nicht erfüllen.

Krit. A1: mind. 3 Jahre	Krit. A2: AM0/AM100>0,6	Fichte, einjährige Triebe	Kiefer, einjährige Triebe	Pyramiden- pappel, Blätter	Buche, Blätter	Gesamt
erfüllt	erfüllt	248 (79,2 %)	33 (94,3 %)	92 (90,2 %)	186 (78,8 %)	559 (81,5 %)
erfüllt	nicht erfüllt	49 (21,1 %)	2 (5,7 %)	3 (2,9 %)	5 (2,1 %)	59 (8,6 %)
nicht erfüllt	erfüllt	16 (5,1 %)		7 (6,9 %)	43 (18,2 %)	66 (9,6 %)
nicht erfüllt	nicht erfüllt	-	-	-	2 (0,8 %)	2 (0,3 %)
Ges	samt	313	35	102	236	686

Tabelle 6-5: Anzahl der Probenart – Probenahmefläche – Analyt – Kombinationen für das terrestrische Szenario, welche die Ausschlusskriterien A1 und A2 erfüllen bzw. nicht erfüllen.

Krit. A1: mind. 3 Jahre	Krit. A2: AM0/AM100>0,6	Reh, einjährig, Leber	Stadttaube, Eiinhalt	Regen- wurm (<i>A. longa</i>)	Regen- wurm (<i>L. terrestris</i>)	L. terrestris, Kot	Gesamt
erfüllt	erfüllt	152 (38,6 %)	47 (42,0 %)	21 (41,2 %)	138 (44,7 %)	-	358 (38,9 %)
erfüllt	nicht erfüllt	30 (7,6 %)	2 (1,8 %)	2 (3,9 %)	49 (15,9 %)	39 (70,9 %)	122 (13,2 %)
nicht erfüllt	erfüllt	185 (47,0 %)	59 (52,7 %)	27 (52,9 %)	102 (33,0 %)	-	373 (40,5 %)
nicht erfüllt	nicht erfüllt	27 (6,9 %)	4 (3,6 %)	1 (2,0 %)	20 (6,5 %)	16 (29,1 %)	68 (7,4 %)
Ges	samt	394	112	51	309	55	921

Seite 62 von 210 QuoData GmbH

⁴ Die Ausreißer sind in der Datei "Zusammenstellung-Ausreisser.xlsx" zusammengefasst.

7 Untersuchung von biologischen und nicht-biologischen Effekten

Wenn die Schadstoffkonzentrationen nicht nur von zeitlichen Trends abhängig sind, sondern auch von biologischen und nicht-biologischen Parametern, ist die Variabilität der Messwerte unter Umständen in starkem Maße durch die Variabilität der zuletzt genannten Parameter abhängig. Durch eine Normalisierung der Schadstoffkonzentrationen zur Adjustierung von biologischen und nichtbiologischen Effekten kann die Sensitivität der Trendanalyse verbessert werden und Auswirkungen statistisch zufälliger Effekte verringert werden (siehe dazu Abschnitt 3.6.7).

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung und Bewertung des Einflusses nicht-biologischer und biologischer Parameter auf die Variabilität der RTM-Daten. Biologische Parameter umfassen dabei die während der Probenaufbereitung erhobenen biometrischen Daten zu den einzelnen Probenarten. Nicht-biologische Parameter können in statische und dynamische Parameter unterschieden werden und werden ebenfalls artspezifisch während der Probenahme erfasst und dokumentiert.

7.1 Ergebnisse der Untersuchung nicht-biologischer Parameter

Für die statistische Analyse der nicht-biologischen Parameter wurden in Absprache mit dem Umweltbundesamt statische nicht-biologische Parameter wie z. B. geographische Höhe und Lage eines Probenahmestandorts außer Acht gelassen. In Bezug auf dynamische nicht-biologische Parameter wurden jährliche Wetterdaten und der Salzgehalt in den Meeren untersucht. Die Untersuchungen beschränkten sich auf diese Parameter, da zum Zeitpunkt der Trendanalyse keine weiteren Messdaten, wie z.B. jährliche Wassertemperatur oder andere wasseranalytische Informationen der relevanten Flüsse, Seen und Meere verfügbar waren.

7.1.1 Einfluss der Jahrestemperatur und des Jahresniederschlags

Die Untersuchung des Einflusses der Meteorologie umfasste die Berücksichtigung der mittleren Jahreslufttemperatur sowie des mittleren Jahresniederschlags am Probenahmestandort. Die zugrundeliegenden Wetterdaten wurden aus der WebWerdis Datenbank (Web Weather Request and Distribution System) vom Deutschen Wetterdienst (DWD) recherchiert, indem für jede Probenahmefläche für die nächstliegende Wetterstation die vorliegenden Daten zu Temperatur und Niederschlag über ein Jahr rückwirkend vom Probenahmezeitpunkt gemittelt wurden. Zeitgleich zur Probenahme erfasste Niederschlagsereignisse wurden in die Auswertung nicht einbezogen.

Der Einfluss von Lufttemperatur und Niederschlag wurde separat und für jede Kombination einzeln mittels des Basisansatzes geprüft, um etwaige Wechselwirkungen auszuschließen. Auch etwaige Scheinkorrelationen können ausgeschlossen werden, da geprüft wurde, ob Trends innerhalb der Zeitreihen für Temperatur und Niederschlag vorliegen.

Für 267 von 1656 analysierten Kombinationen (16,1 %) des marinen und limnischen Szenarios weist der Niederschlag einen signifikanten Einfluss auf. Die Lufttemperatur zeigt für insgesamt 207 von

QuoData GmbH Seite 63 von 210

1656 Kombinationen (12,5 %) einen signifikanten Einflusskoeffizienten γ. Temperatur und vor allem Niederschlag lassen deutliche Effekte vermuten. Um von einem eindeutigen Einfluss auszugehen, ist der Anteil der signifikanten Fälle jedoch zu klein. Teils fallen die Ergebnisse auch gegensätzlich aus, so kann ein signifikanter Einflusskoeffizient der Temperatur für Kupfer in Brassenleber von 1,12 in Barby und von -1,01 in Cumlosen ermittelt werden.

Für das terrestrische Auswerteszenario wurde in gleicher Weise wie für das marine und limnische Szenario der Einfluss von Temperatur und Niederschlag geprüft. Für 147 von 917 Kombinationen (16,0 %) weist die Temperatur im Basisansatz einen signifikanten Einflusskoeffizienten auf. Für den Niederschlag konnte für 129 Kombinationen (14,0 %) ein signifikanter Einfluss festgestellt werden.

Aufgrund der nur geringen und nur bei relativ wenigen Datensätzen nachweisbaren Temperatur- und Niederschlagseffekte fanden für die weiterführenden Trendanalysen meteorologische Faktoren keine weitere Berücksichtigung.

7.1.2 Einfluss des Salzgehaltes im Meer

Die Prüfung des Einflusses der Salinität auf die Schadstoffbelastung in den Proben erfolgte anhand der von der Universität Trier bereitgestellten Aufzeichnungen der Salzgehalte für die marinen Probenahmegebiete der Umweltprobenbank. Aus den Jahren 2007 bis 2012 lagen von den Probenahmegebieten Sylt, Meldorfer Bucht, Rügen und Darß die gemessenen Salzgehalte mehrerer Tage vor. Diese wurden zu Monatswerten gemittelt und gingen als mittlere Jahreswerte in den Basisansatz ein, wobei der Zeitraum von 2007 bis 2012 abgedeckt wurde.

Ein signifikanter Einfluss der jährlichen Salzgehalte konnte nur bei 12 von insgesamt 112 analysierten Kombinationen (10,7 %) nachgewiesen werden. Damit kann nicht von einem eindeutigen Einfluss der Salinität des Meerwassers auf die Chemikalienkonzentration in marinen Proben ausgegangen werden. Eine mögliche Erklärung für diesen zunächst überraschenden Befund ergibt sich aus der Tatsache, dass nicht die tatsächlichen Salzgehalte bei Probennahme, sondern nur die zeitlich gemittelten Werte zur Verfügung standen.

7.2 Ergebnisse der Untersuchung biologischer Parameter

7.2.1 Marines und limnisches Szenario

Hinsichtlich biologischer Parameter sollte in Absprache mit dem Umweltbundesamt für die beiden beprobten Fischarten Aalmutter und Brassen für alle Analyten der Einfluss des Fischalters und darüber hinaus für alle marinen und limnischen Biota-Proben der Einfluss des Fettanteils auf die CKW-Konzentrationen untersucht werden. Um den Einfluss des Fettanteils zu bestimmen, wird der mittlere Fettanteil über alle gemessenen Einzelwerte (bis zu 6 Bestimmungen) pro Jahr betrachtet. Zur Ermittlung des Einflusses des Fischalters wird der Mittelwert über das Alter der Fische eines Fangs herangezogen. Diese Altersbestimmungen konnten den Aufzeichnungen zu den biometrischen Kenndaten entnommen werden.

Seite 64 von 210 QuoData GmbH

Ob das Alter und der Fettanteil einen signifikanten Einfluss haben, kann für jede Kombination aus Probenart, Analyt und Probenahmefläche auf Grundlage des um biologische Parameter erweiterten Basisansatzes (siehe dazu Abschnitt 3.5.6) geprüft werden. Werden die Analyten den vier zu untersuchenden Gruppen (CKW, PAK, Elemente und PFC) zugeordnet, resultieren die in den beiden folgenden Tabellen (Tabelle 7-1 für das Alter und Tabelle 7-2 für den Fettanteil) zusammengefassten relativen und absoluten Häufigkeiten der signifikanten Kombinationen.

Da bei Aalmutter und den Elementanalysen nur insgesamt 4 von 30 Analyt-Probenahmefläche-Kombinationen einen signifikanten Alterseinfluss zeigen, wird das Fischalter in den weiteren Trendanalysen nicht berücksichtigt. Die Ursache für diesen geringen Einfluss ist möglicherweise auf das niedrige Fischalter zurückzuführen. Das mittlere Alter über alle Fänge liegt zwischen 1,2 und 2,5 Jahren. Jedoch zeigt sich schon bei diesen jungen Fischen ein deutlicher Einfluss des Alters in Bezug auf die CKW-Konzentrationen. In fast ein Drittel aller untersuchten Kombinationen weist das Fischalter einen signifikanten Einfluss auf, so dass der biometrische Parameter Alter bei Aalmutter und allen CKW in nachfolgende Analysen einbezogen wird. Auch bei Brassen und den CKW-Analysen kann ein erheblicher Einfluss des Alters verzeichnet werden. Im Gegensatz zur Aalmutter wird das Fischalter bei Brassen aber ebenso für die Elemente berücksichtigt, da in ca. einem Viertel aller Fälle der Einflusskoeffizient einen signifikant von 0 verschiedenen Wert aufweist.

Tabelle 7-1: Anzahl der Kombinationen für die Probenarten Aalmutter und Brassen für welche das Fischalter einen signifikanten Einfluss zeigt (in Abhängigkeit der Analytgruppe).

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist das Fischalter signifikant?	Wird das Fischalter in den Trendanalysen berücksichtigt?
Aalmutter	PFC	0 von 2 (0,0 %)	nein
(Leber)	Elemente	1 von 15 (6,7 %)	nein
Aalmutter	Elemente	3 von 15 (20,0 %)	nein
(Muskulatur)	CKW	14 von 45 (31,1 %)	ja
Brassen (Leber)	Elemente	24 von 102 (23,5 %)	ja
Brassen	Elemente	23 von 98 (23,5 %)	ja
(Muskulatur)	CKW	88 von 266 (33,1 %)	ja

Der Einfluss des Fettanteils auf die CKW-Konzentration ist von Probenart zu Probenart unterschiedlich. Bei Aalmutter zeigt sich in nahezu 60 % der untersuchten Fälle ein signifikantes Ergebnis für den Fettanteil, bei Miesmuschel sind es sogar fast 70 %, während es bei Silbermöweneiern lediglich 4 % sind. Bei den limnischen Proben beträgt dieser Anteil 25 % bei Brassen und annähernd 20 % bei Dreikantmuscheln.

QuoData GmbH Seite 65 von 210

Für die Trendanalysen der Chlorkohlenwasserstoffe findet daher der Fettanteil bei allen marinen und limnischen Biota-Proben - die Silbermöwe ausgenommen - Berücksichtigung.

Tabelle 7-2: Anzahl der Kombinationen für die marinen und limnischen Biota-Proben für welche der Fettanteil einen signifikanten Einfluss zeigt

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist der Fettanteil signifikant?	Wird der Fettanteil in den Trendanalysen berücksichtigt?
Aalmutter (Muskulatur)	CKW	26 von 45 (57,8 %)	ja
Miesmuschel	CKW	11 von 16 (68,8 %)	ja
Silbermöwe, Ei	CKW	2 von 50 (4,0 %)	nein
	PFC	0 von 22 (0,0 %)	nein
Brassen (Muskulatur)	CKW	68 von 266 (25,6 %)	ja
Dreikant- muschel	CKW	23 von 125 (18,4 %)	ja

Bezüglich der nachfolgenden Trendanalyse ist anzumerken, dass auch bei nicht signifikanten Ergebnissen der Einfluss von Fischalter und Fettanteil berücksichtigt wird, sofern dies für die betreffende Probenart und Analytgruppe so festgelegt wurde.

Die ermittelten Koeffizienten für beide Parameter liegen vorwiegend im Bereich zwischen 0 und 1, d.h. mit zunehmenden Alter und zunehmenden Fettanteil steigt die Schadstoffbelastung. Dennoch gibt es vereinzelt Fälle, wo die Einflusskoeffizienten deutlich höher als 1 ausfallen oder sogar deutlich kleiner als 0 ausfallen. Die Ursache dafür ist sicher in den unterschiedlichen Umwelteinflüssen zu finden. Eine veränderte Entwicklung kann die Lebensgrundlage der Organismen aus dem Gleichgewicht bringen. Gleichwohl ist aus der Literatur bekannt, dass sich Organismen den unterschiedlichen Umwelteinflüssen anpassen können, d. h. auf die veränderte Entwicklung reagieren. Sowohl die Veränderung der Umwelteinflüsse als auch die Anpassung an diese können also dazu führen, dass die Einflusskoeffizienten stark vom Normalfall abweichen.

7.2.2 Terrestrisches Szenario

Bei den terrestrischen Probenarten wurde in Rücksprache mit dem Umweltbundesamt der Einfluss der in Tabelle 7-3 dargestellten biologischen Parameter betrachtet. Um den Einfluss des Fettanteils sowie der C- und N-Analytik zu bestimmen, wird der mittlere Wert über alle gemessenen Einzelwerte (bis zu 6 Bestimmungen) pro Jahr betrachtet. Für die biologischen Parameter 1000-Nadelgewicht, Trieblänge und Blatttrockengewicht wurde der Mittelwert über alle Einzelwerte eines Homogenates (bis zu 20 Einzelwerte) pro Jahr herangezogen. Diese Werte wurden den Aufzeichnungen zu den biometrischen Kenndaten entnommen.

Seite 66 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 7-3: Zu untersuchende biologische Parameter für die entsprechenden Stoffgruppen Probenarten.

Biologischer Parameter	Analyt- gruppe	Probenart	
1000 Nadalgowicht	Elemente	Fights and Kistor (sinjähriga Trishs)	
1000-Nadelgewicht	PAK	Fichte und Kiefer (einjährige Triebe)	
Trieblänge	Elemente	Fichte und Kiefer (einjährige Triebe)	
Trieblange	PAK	Tichte did Nerei (einjamige Thebe)	
Blatttrockengewicht	Elemente	Buche und Pyramidenpappel (Blätter)	
Biattirockerigewicht	PAK	Buche und Fyramidenpapper (Biatter)	
C-Analytik	Elemente	Fichte und Kiefer (einjährige Triebe,	
		Buche und Pyramidenpappel (Blätter)	
N-Analytik	Elemente	Fichte und Kiefer (einjährige Triebe,	
		Buche und Pyramidenpappel (Blätter)	
	CKW	Reh (einjährig, Leber),	
Fettanteil	J	Stadttaube (Eiihnalt), Regenwurm,	
	PFC	Reh (einjährig, Leber)	

Der Einfluss der biologischen Parameter wurde für jede Kombination aus Probenart, Analyt und Probenahmefläche mittels des um biologische Parameter erweiterten Basisansatzes geprüft. In Tabelle 7-4 bis Tabelle 7-7 sind die resultierenden relativen und absoluten Häufigkeiten der signifikanten Kombinationen zusammengestellt. Für die Beurteilung der Signifikanz der biologischen Parameter wurde die Einschränkung gemacht, dass nur Kombinationen aus Probenart-Probenahmefläche-Analyt berücksichtigt wurden, für die mindestens für 6 Jahre Datensätze vorliegen.

Hinsichtlich des 1000-Nadelgewichtes kann festgehalten werden, dass für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowohl bei Fichten- als auch Kieferntrieben ein relativ hoher Anteil signifikanter Kombinationen auftritt, so dass dieser Parameter Berücksichtigung bei den statistischen Analysen findet. Über alle 129 Kombinationen betrachtet liegen die ermittelten Koeffizienten vorwiegend im negativen Bereich (69 %), d.h. mit zunehmendem 1000-Nadelgewicht sinkt die Schadstoffbelastung. Anzumerken ist ferner, dass bei der Trendanalyse für die PAKs der Probenarten Fichte und Kiefer (einjährige Triebe) alle ermittelten Einflusskoeffizienten berücksichtigt werden, d. h. auch wenn für eine Kombination kein signifikanter Effekt vorhanden war, wird mit dem geschätzten Einflusskoeffizienten gerechnet.

Für die Trieblänge konnte hingegen weder für die Elemente noch für die PAKs ein nennenswerter Effekt beobachtet werden. In gleicher Weise trifft das auf den biologischen Parameter Blatttrockengewicht zu. Weder für Elemente noch für PAKs konnte für Blätter der Buche oder Pyramidenpappel ein deutlicher Effekt beobachtet werden.

QuoData GmbH Seite 67 von 210

Tabelle 7-4: Anzahl der Kombinationen für die Probenarten Fichte und Kiefer für welche das 1000-Nadelgewicht und die Trieblänge einen signifikanten Einfluss zeigt (in Abhängigkeit der Analytgruppe).

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist der biolog. Parameter signifikant?		Wird der biolog. Parameter in den Trendanalysen berücksichtigt?	
		1000- Nadelgewicht	Trieblänge	1000- Nadelgewicht	Trieblänge
Fichte (einjährige Triebe)	Elemente	3 von 48 (6,3 %)	4 von 48 (8,3 %)	nein	nein
	PAK	12 von 48 (25,0 %)	7 von 48 (14,6 %)	ja	nein
Kiefer (einjährige Triebe)	Elemente	1 von 16 (6,3 %)	2 von 16 (12,5 %)	nein	nein
	PAK	5 von 17 (29,4 %)	0 von 17 (0 %)	ja	nein

Tabelle 7-5: Anzahl der Kombinationen für die Probenarten Buche und Pyramidenpappel für welche das Blatttrockengewicht einen signifikanten Einfluss zeigt (in Abhängigkeit der Analytgruppe).

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist das Blatttrockengewicht signifikant?	Wird das Blatttrockengewicht in den Trendanalysen berücksichtigt?
Buche,	Elemente	4 von 31 (12,9 %)	nein
Blätter	PAK	3 von 23 (13,0 %)	nein
Pyramiden- pappel,	Elemente	4 von 48 (8,3 %)	nein
Blätter	PAK	3 von 44 (6,8 %)	nein

Hinsichtlich der C- und N-Analytik konnte lediglich für die Kombination Buchenblätter-Elemente und N-Analytik ein Anteil von ca. 23 % als signifikant ermittelt werden. Trotzdem wurde die Entscheidung getroffen, die N-Analytik auch für diese Kombination nicht als biologischen Parameter in die statistische Analyse aufzunehmen. Dies begründet sich dadurch, dass lediglich für 31 von 109 Kombinationen mindestens Daten von 6 Jahren vorhanden waren. Von den 31 Kombinationen konnte wiederum nur für 7 Kombinationen ein signifikanter Effekt beobachtet werden, so dass insgesamt betrachtet die Anzahl signifikanter Kombinationen zu gering ist, um die Ergebnisse der N-Analytik bei den weiterführenden statistischen Auswertungen zu berücksichtigen.

Seite 68 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 7-6: Anzahl der Kombinationen für die Probenarten Fichte, Kiefer, Buche und Pyramidenpappel für welche die C- und N-Analytik einen signifikanten Einfluss zeigt (in Abhängigkeit der Analytgruppe).

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist der biolog. Parameter signifikant?		Wird der biolog. Parameter in den Trendanalysen berücksichtigt?	
		C-Analytik	N-Analytik	C-Analytik	N-Analytik
Fichte (einjährige Triebe)	Elemente	5 von 48 (10,4 %)	6 von 48 (12,5 %)	nein	nein
Kiefer (einjährige Triebe)	Elemente	1 von 16 (6,3 %)	2 von 16 (12,5 %)	nein	nein
Buche, Blätter	Elemente	4 von 31 (12,9 %)	7 von 31 (22,6 %)	nein	nein
Pyramiden- pappel, Blätter	Elemente	5 von 48 (10,4 %)	3 von 48 (6,3 %)	nein	nein

Der biologische Parameter Fettanteil zeigt lediglich bei den perfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFC) mit 21,7 % einen höheren Anteil signifikanter Kombinationen. Bei näherer Betrachtung der ermittelten Koeffizienten fällt jedoch auf, dass diese im Bereich von ca. -1.3 bis 1.2 schwanken, so dass ein gleichartiger Zusammenhang zwischen Fettanteil und Schadstoffkonzentration für die vorhandenen Kombinationen nicht ersichtlich ist. Eine mögliche Ursache für dieses Resultat kann darin liegen, dass der Fettanteil der vorhandenen Proben von Jahr zu Jahr nur in geringem Maße schwankt, so dass der Effekt des Fettanteils nicht zum Tragen kommt. Für den Fettanteil kann zusammenfassend festgehalten werden, dass weder für die CKW noch für die PFC eine Normalisierung des Analytgehaltes berücksichtigt wird.

Tabelle 7-7: Anzahl der Kombinationen für die Probenarten Reh, Stadttaube und Regenwurm für welche der Fettanteil einen signifikanten Einfluss zeigt (in Abhängigkeit der Analytgruppe).

Probenart	Analyt- gruppe	Bei wie vielen Kombinationen ist der Fettanteil signifikant?	Wird der Fettanteil in den Trendanalysen berücksichtigt?
Reh, einjährig,	CKW	8 von 55 (14,5 %)	nein
Leber	PFC	5 von 23 (21,7 %)	nein
Stadttaube, Eiinhalt	CKW	3 von 28 (10,7 %)	nein
Regenwurm (<i>A. longa</i>)	CKW	(*)	nein
Regenwurm (<i>L. terrestris</i>)	CKW	2 von 20 (10,0 %)	nein

(*) keine Kombinationen vorhanden, bei denen Daten zu mindestens 6 Jahren vorliegen

QuoData GmbH Seite 69 von 210

7.3 Schlussfolgerung

Ein deutlicher und flächenübergreifender Einfluss der hier betrachteten nicht-biologischen Parameter auf die Variabilität der Messergebnisse konnte im marinen und limnischen Auswerteszenario nicht eindeutig nachgewiesen werden. Daher kann eine Normalisierung der Schadstoffkonzentrationen auf Basis dieser Parameter nicht empfohlen werden kann. Auch für das terrestrische Szenario konnte weder für die Temperatur noch für den Niederschlag ein eindeutiger Einfluss ermittelt werden, so dass auch für diese Proben keine Normalisierung durchgeführt wird.

Die Untersuchung des Einflusses biologischer Parameter beschränkte sich im marinen und limnischen Szenario auf den Fettanteil und das Fischalter. Da für den Fettanteil ein deutlicher Einfluss auf die CKW-Belastung bei den beiden beprobten Fischarten Aalmutter und Brassen sowie den beiden beprobten Muschelarten Miesmuschel und Dreikantmuschel gezeigt werden konnte, wird zur Trendverbesserung eine Adjustierung bei diesen Probenarten und den Chlorkohlenwasserstoffen vorgenommen. Eine weitere Adjustierung bzgl. des Fischalters wird auch bei Brassen und allen Schadstoffen vorgenommen, weil ein signifikanter Einfluss des Fischalters konstatiert werden kann. Bei Aalmutter erfolgt eine Altersadjustierung nur für die Chlorkohlenwasserstoffe. Für alle anderen untersuchten Kombinationen aus Parameter, Analyt und Probenart konnten keine signifikanten Einflüsse nachgewiesen werden.

Im terrestrischen Szenario wurde der Einfluss der biologischen Parameter 1000-Nadelgewicht, Trieblänge, Blatttrockengewicht, C-Analytik, N-Analytik und Fettanteil auf die Konzentration der Analyten untersucht. Lediglich für das 1000-Nadelgewicht konnte ein deutlicher Effekt auf die Konzentration der PAKs nachgewiesen werden. Folglich wird für die Probenarten Fichten- und Kieferntriebe eine Adjustierung der Stoffkonzentrationen der PAKs auf das 1000-Nadelgewicht erfolgen. Für alle anderen untersuchten Kombinationen konnten keine signifikanten Effekte ermittelt werden.

Seite 70 von 210 QuoData GmbH

8 Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit

Die chemisch-analytischen Ergebnisse sind neben biologischen und nicht-biologischen Einflüssen auch durch das Analyseverfahren bestimmt. Unstetigkeiten in den Datenreihen können auf analytische Unsicherheiten zurückzuführen sein. Um umfassende, flächenübergreifende Trendanalysen und Trendbewertungen vornehmen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Analytik zuverlässige Ergebnisse liefert.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der Analytik wird in diesem Kapitel geprüft, ob die beobachtete Variabilität der Einzelwerte innerhalb eines Probenahmejahres durch den üblichen analytischen Fehler erklärt werden kann.

8.1 Vergleich der Residualstandardabweichung mit Horwitz-Funktion

Eine gute Basis zur Ermittlung der Messunsicherheit von Analysenverfahren stellt die Vergleichstandardabweichung und die Wiederholstandardabweichung aus Ringversuchen dar. Die Vergleichstandardabweichung charakterisiert die Streuung von Ergebnissen, die in verschiedenen Laboren erzielt werden und die Wiederholstandardabweichung charakterisiert die Streuung innerhalb eines Labors bei aufeinanderfolgenden Messungen.

Diese Standardabweichungen sind für jeden Analyten und jede Matrix verschieden. Sie hängen zudem von der entsprechenden Konzentration, der Probenvorbereitung, dem Messverfahren und dem Messgerät ab.

Da die erforderlichen statistischen Informationen zur Ermittlung dieser Abhängigkeiten nur partiell verfügbar sind, werden Präzisions-Konzentrationskurven auf Basis einer korrigierten Horwitz-Funktion berechnet. Gemäß der Vorgehensweise von Horwitz (1982) kann – unabhängig vom Analyten und unabhängig von der untersuchten Matrix – die relative Vergleichstandardabweichung $\frac{s_R}{M} \cdot 100 \,\%$ grob angenähert werden durch

$$\frac{s_R}{M} \cdot 100 \% = 2^{1-0.5 \cdot \log(M)},$$

wobei $\log(M)$ den dekadischen Logarithmus der Konzentration M bezeichnet. M wird dabei in relativen Massenanteilen eingesetzt. So entspricht eine Konzentration von 1 ng/g einem Massenanteil von $M=10^{-9}$, d.h. $\log(M)=-9$. Diese einfache Exponentialfunktion ist für beliebige Maßeinheiten gültig, solange die Vergleichstandardabweichung s_R und die Konzentration M in der gleichen Maßeinheit ausgedrückt werden.

Thompson und Lowthian (1997) haben bei der Auswertung von Ringversuchen festgestellt, dass die Horwitzstandardabweichung nur für Konzentrationen ab 120 ng/g eine sinnvolle Schätzung der theoretisch zu erwartenden Vergleichstandardabweichung darstellt. Bei kleineren Konzentrationen wird die Horwitz-Funktion auf 22 % gekappt.

Als Bewertungsmaß für die Leistungsfähigkeit einer Messmethode in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration kann das Verhältnis aus laborinterner Standardabweichung und

QuoData GmbH Seite 71 von 210

(korrigierter) Horwitzstandardabweichung herangezogen werden. Solange dieses Verhältnis nach einer Faustregel den Wert 1 nicht überschreitet, ist nicht von einer auffällig großen Streuung der Messwerte auszugehen.⁵

8.2 Ergebnisse der ermittelten Residualstandardabweichungen für das marine und limnische Szenario

Mittels dieser korrigierten Horwitzfunktion wird die analytische Messunsicherheit auf Basis des mittleren Konzentrationsniveaus einer Zeitreihe bestimmt und mit der ermittelten Residualstandardabweichung aus dem Basisansatz verglichen. Die Vergleiche für das marine und das limnische Auswerteszenario sind in Abbildung 8-1 (marines Szenario) bzw. Abbildung 8-2 (limnisches Szenario) grafisch veranschaulicht.

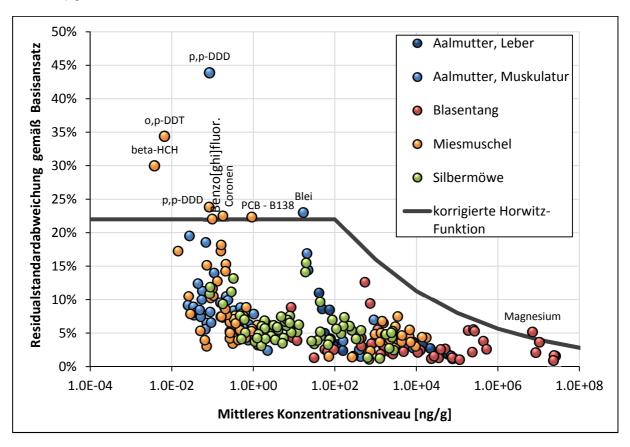


Abbildung 8-1: Vergleich der ermittelten Residualstandardabweichungen mit der Horwitz-Funktion für das marine Auswerteszenario.

Seite 72 von 210 QuoData GmbH

⁵ Ein weitverbreitetes Kriterium bezieht sich auf den Quotienten aus Vergleichstandardabweichung (zwischen den Laboren) und Horwitzstandardabweichung. Dieser Quotient sollte den Wert 2 nicht überschreiten. Da üblicherweise die Wiederholstandardabweichung (innerhalb eines Labores) nicht größer ist als das 0,5-fache der Vergleichstandardabweichung (siehe hierzu AOAC-Kriterien), ergibt sich die im Text beschriebene Faustregel.

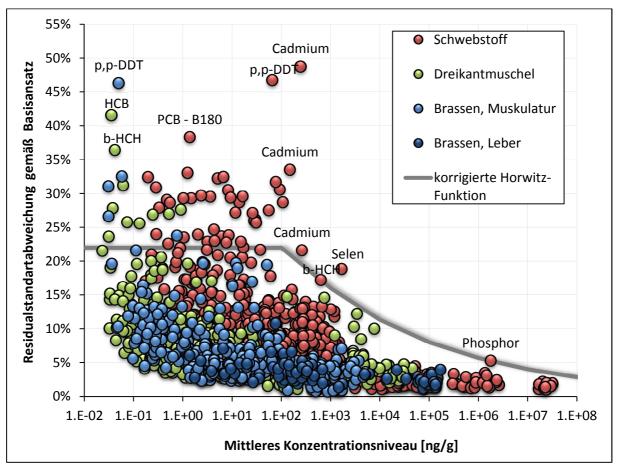


Abbildung 8-2: Vergleich der ermittelten Residualstandardabweichungen mit der Horwitz-Funktion für das limnische Auswerteszenario.

Aus den Abbildungen wird ersichtlich, dass in den meisten Fällen (≈ 96 %) die ermittelte Residualstandardabweichung kleiner als die theoretische Horwitzstandardabweichung ausfällt. Demzufolge liegt die durchschnittliche Streuung der Einzelwerte eines Jahres (bis zu 6 Einzelwerte pro Jahr) innerhalb der zu erwartenden Toleranz. Aus den Grafiken ist auch ersichtlich, dass die Messunsicherheit mit zunehmender Konzentration (exponentiell) abnimmt und unterhalb der Horwitzstandardabweichung liegt.

Die Überschreitungen der korrigierten Horwitz-Funktion treten vornehmlich bei Konzentrationen unterhalb von 1 μ g/g auf. Der Anteil an Überschreitungen beträgt insgesamt 3,3 % für Aalmutter, Muskulatur (2 Fälle von insgesamt 58), 2,1 % für Blasentang (1 von 47) und 8,2 % für Miesmuschel (6 von 67). Für Brassen, Muskulatur liegt in 1,4 % (5 von 359) der Fälle die Residualstandardabweichung oberhalb der Horwitzstandardabweichung, für Dreikantmuscheln in 2,3 % (10 von 423) der Fälle und für Schwebstoffe in 7,7 % (45 von 536) der Fälle.

Nachfolgend werden zwei Beispiele vorgestellt, bei denen die Residualstreuung deutlich größer als die korrigierte Horwitz-Funktion ausfällt. Dazu wird für das marine Auswerteszenario die Zeitreihe von p,p-DDD in Aalmutter, Muskulatur auf Mellum (Nordsee) und für das limnische Szenario die Zeitreihe von Cadmium in Schwebstoffen in Iffezheim (Rhein) in Abbildung 8-3 näher betrachtet.

QuoData GmbH Seite 73 von 210

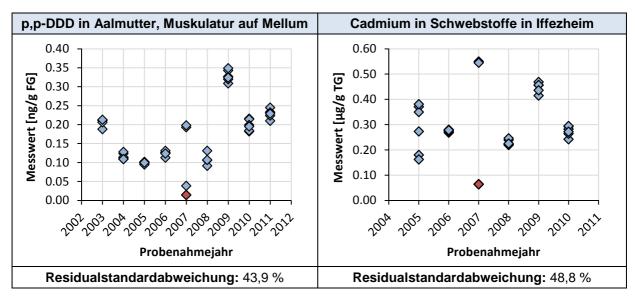


Abbildung 8-3: Unplausible Residualstandardabweichungen im Jahr 2007 für die beiden Zeitreihen Aalmutter, Muskulatur – p,p-DDD – Mellum und Schwebstoff – Cadmium – Iffezheim (in rot Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze).

Für die in der linken Abbildung dargestellten Einzelwerte beträgt die Residualstandardabweichung mehr als 40 %. Diese sehr hohe Standardabweichung ist auf die unplausible Streuung der Einzelwerte im Jahr 2007 zurückzuführen. Zwei Messwerte liegen bei ungefähr 0,20 ng/g, ein Messwert liegt bei 0,04 ng/g und die restlichen drei Messwerte sind unterhalb der Bestimmungsgrenze von annähernd 0,03 ng/g. Ohne Berücksichtigung des Probenahmejahres 2007 würde die Residualstandardabweichung mit einem Wert von 6,7 % weit unterhalb der Horwitzstandardabweichung von 22 % liegen.

Das zweite Beispiel in der rechten Abbildung weist eine Residualstandardabweichung von rund 50 % auf und ähnlich unplausible Einzelwerte im Jahr 2007. Zwei Messwerte wurden mit 0,55 μ g/g bestimmt und vier Messwerte lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,12 μ g/g. Ohne Berücksichtigung des Jahres 2007 würde die Residualstreuung nur noch bei 17,8 % liegen und damit unterhalb der Horwitzstreuung von 19,8 %. Gleichwohl ist auch die Streuung der Einzelwerte des Jahres 2005 deutlich erhöht im Vergleich zu den Jahren 2006 und 2008 bis 2010.

8.3 Ergebnisse der ermittelten Residualstandardabweichungen für das terrestrische Szenario

Der Vergleich der korrigierten Horwitzfunktion mit der Residualstandardabweichung aus dem Basisansatz für die terrestrischen Probenarten ist in Abbildung 8-4 dargestellt. In der überwiegenden Anzahl der Fälle (≈ 97 %) ist die Residualstreuung aus dem Basisansatz kleiner oder gleich der theoretischen Horwitzstandardabweichung.

Überschreitungen der korrigierten Horwitzfunktion treten vornehmlich im Konzentrationsbereich unter 1 µg/g auf. Der Anteil an Überschreitungen beträgt insgesamt 2,3 % für Fichte, 9,1 % für Kiefer, 1,1 %

Seite 74 von 210 QuoData GmbH

für Pyramidenpappel, 4,3 % für Buche, 2,0 % für Reh (Leber), 2,1 % für Stadttaube (Eiinhalt), 4,8 % für *A. longa* und 3,6 % für *L. terrestris*.

Erfolgt die Einteilung der Ergebnisse nach Analytgruppen, dann treten vornehmlich für die PAKs und CKWs Überschreitungen der Horwitzstandardabweichung auf. Für die PAKs beträgt der Anteil 5,0 % und für CKWs 4,4 %. Für die Elemente hingegen liegt nur in 1,2 % der Fälle die Residualstandardabweichung über der theoretischen Horwitzstandardabweichung. Für perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) liegen alle Ergebnisse im Toleranzbereich. Höhere Residualstreuungen im Basisansatz resultieren vornehmlich daher, dass in einigen Probenahmejahren sowohl Werte oberhalb als auch unterhalb der Bestimmungsgrenze gemessen wurden.

Besonders auffällig ist die hohe Residualstreuung von 89,2 % für den Analyten p,p-DDD (CKW) für die Probenart Reh (einjährig, Leber) und die Fläche BR/NP Berchtesgaden. Ferner ist die Überschreitung der theoretischen Horwitzfunktion in drei Fällen für das Element Chrom hervorzuheben. Für diese Kombinationen werden exemplarisch die Zeitreihen näher betrachtet.

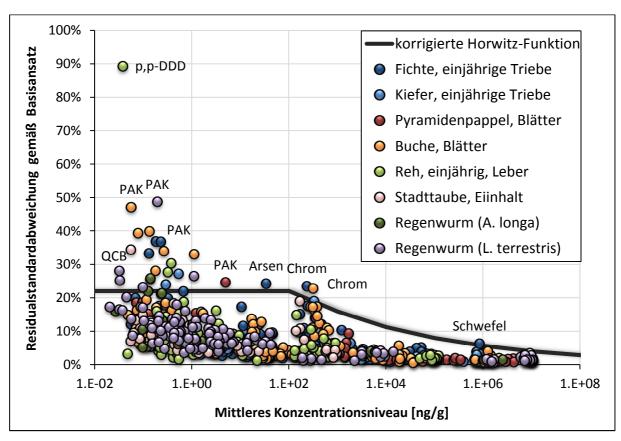


Abbildung 8-4: Vergleich der ermittelten Residualstandardabweichungen mit der Horwitz-Funktion für das terrestrische Auswerteszenario.

In Abbildung 8-5 sind die Messwerte für p,p-DDD in Reh in BR/NP Berchtesgaden aufgetragen. Rot hervorgehobene Werte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die Probenahmejahre 2005 und 2008 wurden sowohl Werte unterhalb als auch oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. Als Konsequenz ist die Variabilität der jahresspezifischen Messwerte vergleichsweise hoch und somit auch die ermittelte Residualstreuung von 89,2 % des Basisansatzes.

QuoData GmbH Seite 75 von 210

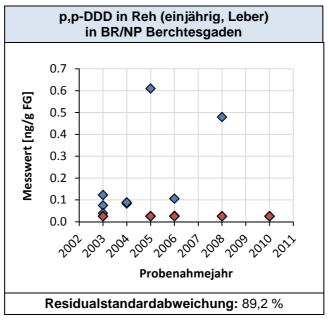


Abbildung 8-5: Unplausible Residualstandardabweichung für Reh, (einjährig, Leber) – p,p-DDD – BR/NP Berchtesgaden (in rot Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze).

Die Messwerte für den Analyten Chrom in Fichte (einjährig, Triebe) und Buche (Blätter) für das Bornhöveder Seengebiet und das Oberbayrische Tertiärhügelland sind in Abbildung 8-6 zusammengefasst. Für beide Beispiele ist auffällig, dass für mehrere Zeitpunkte eine relativ hohe Variabilität der Messwerte innerhalb eines Jahres auftritt, woraus sich eine entsprechend hohe Residualstandardabweichung im Basisansatz ergibt.

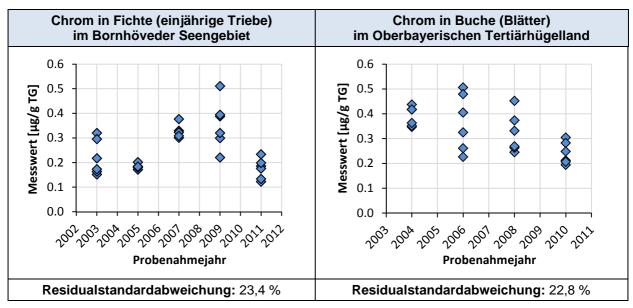


Abbildung 8-6: Unplausible Residualstandardabweichung für Chrom in Fichte (einjährige Triebe) im Bornhöveder Seengebiet und in Buche (Blätter) im Oberbayerischen Tertiärhügelland.

Seite 76 von 210 QuoData GmbH

8.4 Schlussfolgerung

Die oben beschriebenen unplausiblen Residualstandardabweichungen sind in der Umweltprobenbank äußerst selten. Es sind tatsächlich nur einige wenige Fälle festzustellen, in denen die Streuung das erwartete Maß übersteigt – und dies belegt die Qualität der RTM-Daten. Für die Auswertung werden die entsprechenden Messwerte nicht als statistische Ausreißer interpretiert, zumal zuvor bereits Plausibilitätsprüfungen sowohl vom Analyseinstitut als auch vom Umweltbundesamt vorgenommen wurden.

Weil die Residualstandardabweichung in der ganz überwiegenden Zahl der Fälle deutlich kleiner als die Horwitzstandardabweichung ist, kann insgesamt von einer sehr hohen analytischen Qualität ausgegangen werden. Folglich eignen sich die vorliegenden Zeitreihen für eine umfassende, flächenübergreifende Trendanalyse und Trendbewertung.

Aufgrund der akzeptablen Streuung der Jahreseinzelwerte, die auf Grundlage des flächenspezifischen Basisansatzes ermittelt worden ist, spricht auch nichts gegen die Annahme einer einheitlichen Standardabweichung für den analytischen Fehler über mehrere Probenahmeflächen, der mittels der flächenübergreifenden Analysenansätze ermittelt wird.

QuoData GmbH Seite 77 von 210

9 Auswahl geeigneter zu analysierender Probenahmegebiete

Um flächenübergreifende Niveau- und Trendbetrachtungen durchzuführen, müssen zunächst Kriterien aufgestellt werden, anhand derer eine sinnvolle Zusammenlegung von Probenahmeflächen möglich ist. Die Auswahl solcher Gebiete ist dabei abhängig von der Kenntnis lokaler Einflüsse und eng verbunden mit der Überprüfung der Frage, wie ähnlich die Chemikalienbelastung zwischen den verschiedenen Probenahmeflächen ist.

9.1 Korrelation als Maß für die Ähnlichkeit zwischen den Probenahmeflächen

Als Maß für die Ähnlichkeit kann z.B. das logarithmierte Verhältnis der Jahresmittelwerte herangezogen werden. Dieses Maß berücksichtigt zwar die Trendrichtung, aber große Unterschiede im Anstieg aufgrund unterschiedlicher Niveaus führen zu einer unverhältnismäßigen Abwertung der Ähnlichkeit. Eine zu starke Gewichtung finden des Weiteren die jährlichen Zufallsschwankungen. Alternativ kann mittels eines Chi-Quadrat-Tests oder eines F-Tests überprüft werden, inwieweit verschiedene Probenahmeflächen ähnlich sind. Jedoch beschränken sich diese Tests jeweils auf die Unterschiedlichkeit des Niveaus, der Trends oder der zufälligen Jahresschwankungen.

Um sowohl Trend als auch die zufälligen Jahresschwankungen adäquat in einem Maß abzudecken, wird zur Ähnlichkeitsuntersuchung der Niveau- und Trendprofile über die verschiedenen Analyten die Korrelation zwischen den Messwerten der verschiedenen Probenahmeflächen untersucht. Nach der Adjustierung auf biometrische Effekte kann der Korrelationskoeffizient nach Pearson als Maß für den Grad des linearen Zusammenhangs zwischen den Jahresmittelwerten der logarithmierten Einzelwerte von jeweils zwei Probenahmeflächen betrachtet werden.

Von einem starken Zusammenhang kann ausgegangen werden, wenn der Korrelationskoeffizient größer als 0,7 ausfällt. Ein Korrelationskoeffizient zwischen 0,4 und 0,7 steht für einen mittleren Zusammenhang und bei einem Wert kleiner als 0,4 wird in der Regel davon ausgegangen, dass es sich um einen zufälligen, nicht statistisch signifikanten Zusammenhang handelt.

In Abbildung 9-1 sind beispielhaft die Jahresmittelwerte der logarithmierten Einzelwerte für Arsen in Miesmuschel und Silbermöwe (Ei) abgebildet.

Seite 78 von 210 QuoData GmbH

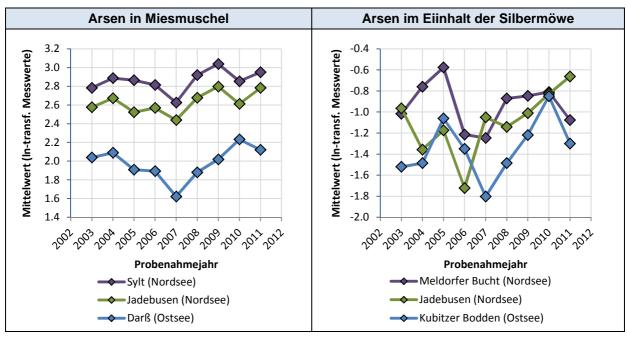


Abbildung 9-1: Jahresmittelwerte für Arsen in Miesmuschel und Silbermöwenei in den jeweils drei verschiedenen Probenahmeflächen.

Zwischen den beiden Nordseeflächen Sylt und Jadebusen ist für Arsen in Miesmuschel ein sehr starker linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,91 zu verzeichnen. Der Verlauf beider Zeitreihen ist nahezu parallel. Dieser Zusammenhang bestätigt sich in abgeschwächter Form auch zwischen der Ostseefläche Darß und der jeweiligen Nordseefläche Sylt bzw. Jadebusen mit einem Korrelationskoeffizient von 0,60 bzw. 0,61. Die Zeitreihe der Probenahmefläche Darß verläuft bis 2009 nahezu parallel zu den beiden Nordseeflächen, zeigt im Jahr 2010 und 2011 aber einen gegenläufigen Verlauf mit einem Anstieg in 2010 und einen Abstieg im darauffolgenden Jahr.

Für Arsen in Silbermöwe weisen die beiden Nordseeflächen in der Meldorfer Bucht und im Jadebusen mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,10 einen sehr unterschiedlichen Verlauf auf. Auch die Korrelation zwischen Jadebusen und dem Kubitzer Bodden in der Ostsee ist mit 0,21 gering. Gleichwohl weist die Korrelation zwischen Meldorfer Bucht und Kubitzer Bodden mit einem Wert von 0,6 einen mittleren linearen Zusammenhang auf.

9.2 Ergebnisse der Korrelationsuntersuchungen

Für alle auswertbaren Kombinationen aus Probenart, Analyt und Probenahmefläche wird unter Normalisierung auf biometrische Parameter der Korrelationskoeffizient zwischen den Jahresmittelwerten (Mittelwert der logarithmierten Jahreseinzelwerte) der paarweise verschiedenen Probenahmeflächen berechnet. Um den Zusammenhang zwischen zwei Flächen nicht nur auf einen Analyten zu beschränken, bietet sich eine allgemeine Betrachtung der vier zu untersuchenden Analytgruppen Elemente, CKW, PAK und PFC an, indem der Korrelationskoeffizient über alle Analyten der entsprechenden Gruppe gemittelt wird. Im Übrigen wird die Korrelation nur dann

QuoData GmbH Seite 79 von 210

bestimmt, wenn beim paarweisen Flächenvergleich mindestens vier Jahre zugrunde liegen, in denen von beiden Probenahmeflächen Analysenergebnisse eines Parameters ermittelt worden sind.

Die folgenden Abschnitte geben getrennt für die Auswerteszenarien einen Überblick über die ermittelten Ergebnisse.

9.2.1 Marines Auswerteszenario

Da für jede der zu untersuchenden marinen Probenarten (Aalmutter, Blasentang, Miesmuschel und Silbermöwenei) Proben nur aus einem der insgesamt drei Ostseegebiete und zwei der insgesamt drei Nordseegebiete genommen werden, ist die Ähnlichkeitsuntersuchung bzw. Korrelationsuntersuchung für eine Probenart auf den Vergleich zwischen der Ostsee-Probenahmefläche und den jeweils zwei Nordsee-Probenahmeflächen sowie zwischen beiden Nordsee-Probenahmeflächen beschränkt.

In der folgenden Abbildung 9-2 sind die mittleren Korrelationskoeffizienten in einem Säulendiagramm dargestellt. Die unterschiedlich farblich gekennzeichneten Säulen stehen für die Probenarten, während die Analytgruppe als Text über bzw. unter der Säule vermerkt ist. Die ersten 20 Säulen repräsentieren den Vergleich zwischen der entsprechenden Ostseefläche und der Nordsee. Zur besseren Darstellung wird auf die exakte Bezeichnung der Ostseefläche verzichtet. Die ersten 10 der 20 Säulen repräsentieren dabei den Vergleich zum Nordsee-Probenahmegebiet Jadebusen, die folgenden sechs Säulen zum Nordsee-Probenahmegebiet Meldorfer Bucht und die folgenden 4 Säulen zum Nordsee-Probenahmegebiet Sylt. Die letzten zehn Säulen in dieser Abbildung repräsentieren den Vergleich unter den beiden Nordseeflächen. Die ersten sechs Säulen repräsentieren dabei den Vergleich zwischen den Gebieten Meldorfer Bucht und Jadebusen und die letzten vier Säulen den Vergleich zwischen Sylt und Jadebusen.

Zur einfacheren Verdeutlichung, ob ein starker, mittlerer oder nur schwacher Zusammenhang zwischen den Flächen besteht, sind zwei Hilfslinien bei 0,7 (in rot) und 0,4 (in orange) zusätzlich eingezeichnet. Des Weiteren ist die Gesamtzahl der zugrundeliegenden Analyten pro Säule in Klammern hinter der Fläche eingetragen.

Seite 80 von 210 QuoData GmbH

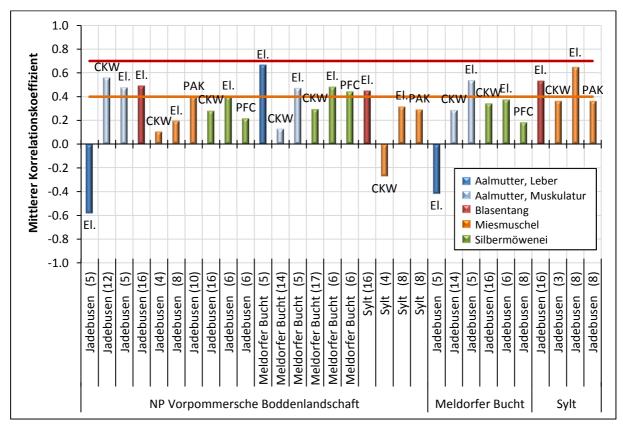


Abbildung 9-2: Jeweils über die vier Analytgruppen Elemente (El.), CKW, PAK und PFC gemittelter Korrelationskoeffizient zwischen Ostseefläche und Nordseeflächen bzw. Nordseefläche und Nordseefläche getrennt für die marinen Probenarten (in Klammern hinter der Fläche Anzahl der Analyten).

Von den insgesamt 30 untersuchten Kombinationen (Säulen) weist keine einen starken Zusammenhang auf. Für insgesamt 11 von 30 Kombinationen kann ein mittlerer Zusammenhang verzeichnet werden. Für Aalmutter, Muskulatur und Blasentang weisen über alle Elemente alle drei Flächen einen mittleren Zusammenhang untereinander auf. Bei den Silbermöweneiern kann dieser mittlere Zusammenhang nur für den Vergleich zwischen Ostsee und Sylt nicht bestätigt werden, auch wenn die mittlere Korrelation für diesen Fall mit 0,32 nur wenig unter der Grenze von 0,4 liegt. Die PAK zeigen keinerlei Zusammenhang zwischen den Flächen und die CKW weisen lediglich bei Aalmutter, Muskulatur zwischen Ostsee und Jadebusen einen mittleren Zusammenhang auf.

Interessant gestaltet sich die Betrachtung der Elemente für Aalmutter, Leber. Während es zwischen dem Darß (Ostsee) und der Meldorfer Bucht (Nordsee) einen fast schon starken Zusammenhang zu konstatieren gibt, deutet der Vergleich zwischen beiden Flächen zum Jadebusen (Nordsee) auf einen negativen Zusammenhang hin. Dieses gegensätzliche Ergebnis aus positiver und negativer Korrelation soll am Beispiel von Kupfer in Abbildung 9-3 belegt werden.

QuoData GmbH Seite 81 von 210

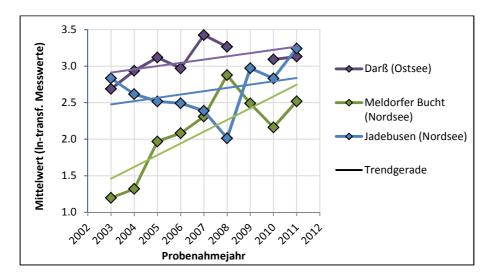


Abbildung 9-3: Jahresmittelwerte für Kupfer in Aalmutter, Leber in den jeweils drei verschiedenen Probenahmeflächen und ermittelte Trendgeraden gemäß Basisansatz.

Zwar weisen alle drei Probenahmeflächen einen steigenden Trend auf, doch die Trendverläufe unterscheiden sich stark. So sind die Trendverläufe vom Darß und von der Meldorfer Bucht in ihrer Steigung ähnlich, von 2003 bis 2007 kann ein starker Anstieg um einen Faktor größer als 2 verzeichnet werden. Hingegen ist für den Trendverlauf des gleichen Zeitraums im Jadebusen ein starker Rückgang um den Faktor 3 zu verzeichnen. Dies führt dazu, dass der Korrelationskoeffizient zwischen Darß und Meldorfer Bucht mit einem Wert von 0,8 hoch ausfällt, dagegen zwischen Jadebusen und Darß bzw. Meldorfer Bucht mit einem Wert von -0,4 bzw. -0,2 negative Werte erreicht.

Die beiden Nordseeflächen untereinander zeigen keine signifikant höhere Korrelation als die Ostseefläche im Vergleich zu den Nordseeflächen. Im Gegenteil kann, wie bei den Elementen in Aalmutterleber, sogar gezeigt werden, dass ein starker Zusammenhang zwischen der Ostsee und einer Nordseefläche vorliegt, aber keinerlei Zusammenhang zwischen den Nordseeflächen. Es spräche deshalb aus rein mathematisch-statistischer Sicht nichts dagegen, Nord- und Ostseeflächen für die Niveau- und Trendanalyse zusammen zu betrachten.

9.2.2 Limnisches Auswerteszenario

Aufgrund der hohen Zahl von insgesamt 17 Probenahmeflächen und der folglich resultierenden 136 zu betrachtenden Flächenvergleiche (ohne Aufteilung nach Probenart und Analytgruppe) ist die Darstellung der Korrelationskoeffizienten mittels Säulendiagramm für das limnische Auswerteszenario ungeeignet, so dass alternativ eine einfache Darstellung in Form eines Blasendiagramms bevorzugt wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 9-4 zu finden, wobei ein starker Zusammenhang zwischen zwei Flächen als große Blase und ein mittlerer Zusammenhang als kleine Blase wiedergegeben wird. Keine Blase ist abgebildet, wenn keinerlei Zusammenhang besteht oder eine Berechnung nicht möglich ist, weil nach Datenfilterung entsprechend Kapitel 6.3 keine auswertbaren Kombinationen vorliegen.

Seite 82 von 210 QuoData GmbH

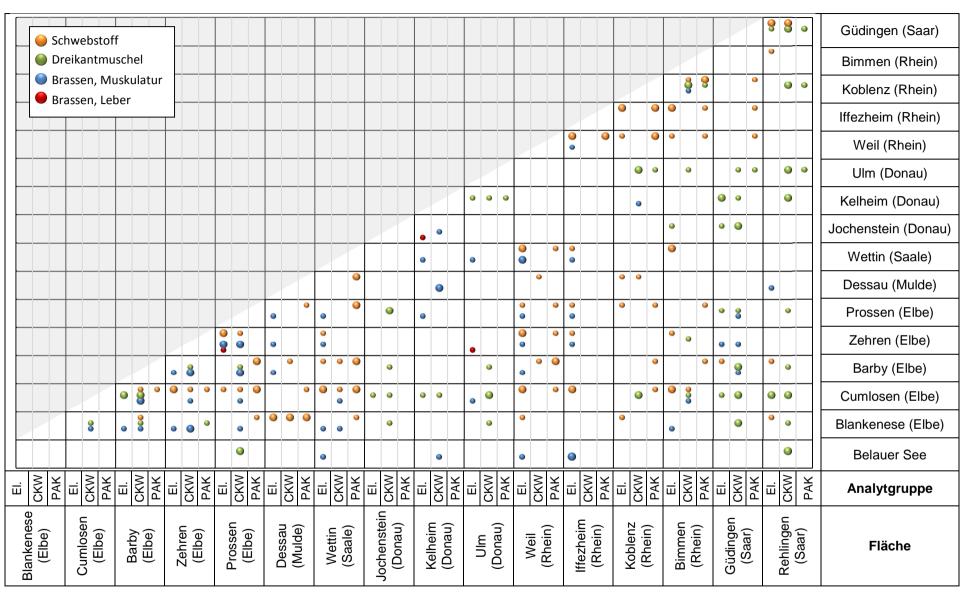


Abbildung 9-4: Jeweils über die Analytgruppen Elemente, CKW und PAK gemittelter Korrelationskoeffizient zwischen den paarweisen Flächen getrennt für die limnischen Probenarten Brassen, Dreikantmuschel und Schwebstoff (kleine Blase bedeutet Korrelation zw. 0,4 und 0,7, große Blase bedeutet Korrelation größer 0,7).

QuoData GmbH Seite 83 von 210

Der Belauer See zeigt nur für einige wenige Kombinationen einen mittleren bis starken Zusammenhang. Gleichwohl muss beachtet werden, dass die Korrelation auf höchstens fünf Probenahmejahren beruht, da der Belauer See nur alle 2 Jahre beprobt wird. Demzufolge sind diese Resultate mit Vorsicht zu betrachten.

Die Probenahmefläche Blankenese (Elbe) weist mit jeder Elbe-Fläche und auch mit Dessau an der Mulde und Wettin an der Saale für mehrere Kombinationen einen mittleren bis starken Zusammenhang auf.

Auch die anderen Elbe-Flächen sowie die beiden Flächen der Dübener Heide Dessau und Saale zeigen untereinander für verschiedene Kombinationen deutliche Ähnlichkeiten. Hervorzuheben sind dabei die Vergleiche zwischen Prossen und Zehren sowie Barby, Cumlosen und Wettin. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Saale als auch die Mulde nicht zu den Probenahmeflächen für die Dreikantmuschel gehören.

Für die drei Donau-Flächen können mittlere Zusammenhänge für die Vergleiche zwischen Kelheim und Ulm sowie zwischen Kelheim und Jochenstein festgestellt werden, aber keinerlei Zusammenhänge zwischen Ulm und Jochenstein. Die mittleren Zusammenhänge zwischen Ulm und Kelheim gelten für Dreikantmuscheln, während die mittleren Zusammenhänge zwischen Kelheim und Jochenstein für Brassen gelten. Zu beachten gilt, dass Analysenwerte für Schwebstoffe an der Donau nicht in die Korrelationsuntersuchung eingegangen sind, da zum Zeitpunkt der statistischen Analyse nur für die Jahre 2009 und 2010 Messwerte vorhanden waren.

Ähnlichkeiten in Bezug auf die Korrelation können auch zwischen den jeweiligen Rhein-Flächen bestimmt werden, aber ausschließlich für Dreikantmuscheln und Schwebstoff. Vor allem Bimmen und Koblenz sowie Iffezheim und Weil weisen mitunter starke Zusammenhänge auf. Auch die große Ähnlichkeit zwischen den beiden Saar-Flächen kann nicht für Brassen bestätigt werden. Dennoch gibt es auch mittlere bis starke Zusammenhänge für den Vergleich Saar mit Rhein festzustellen, so z.B. Koblenz und Rehlingen.

Seite 84 von 210 QuoData GmbH

9.2.3 Terrestrisches Auswerteszenario

Die Ergebnisse für das terrestrische Szenario werden, wie im limnischen Szenario, in Form eines Blasendiagramms dargestellt (Abbildung 9-5). Ein starker Zusammenhang zwischen zwei Flächen wird wieder als große Blase und ein mittlerer Zusammenhang als kleine Blase wiedergegeben. Falls kein Zusammenhang besteht oder eine Berechnung nicht möglich ist, wird keine Blase abgebildet.

Die Probenahmeflächen Halle und Leipzig (beides Dübener Heide) weisen für die Probenarten Stadttaube und Regenwurm einen starken bis mittlere Zusammenhang auf. Für die Fläche Halle sind weiterhin lediglich mittlere Zusammenhänge für den Saarländischen Verdichtungsraum, Solling und das Bornhöveder Seengebiet vorhanden. Für die Dübener Heide hingegen besteht für die CKWs in Rehleber mit sieben anderen Flächen ein mittlerer Zusammenhang.⁶ Insgesamt gesehen sind jedoch die Ähnlichkeiten zwischen den beiden Flächen Halle und Leipzig am deutlichsten.

Ein starker Zusammenhang besteht weiterhin für PAKs in Fichtentrieben zwischen den Flächen Saarländischer Verdichtungsraum, Bornhöveder Seengebiet, Solling und BR Pfälzerwald. Für Elemente und CKW kann für verschiedene Kombinationen weiterhin ein mittlerer Zusammenhang zwischen diesen vier Flächen beobachtet werden.

Ähnlichkeiten hinsichtlich der Korrelation der Jahresmittelwerte konnten ebenfalls für CKWs in Rehleber zwischen den Flachen NP Harz und dem Bornhöveder Seengebiet bestimmt werden. Weiterhin besteht ein starker Zusammenhang zwischen den PAKs in Fichtentrieben im NP Harz und dem Gebiet Solling.

Interessanterweise ist für die Flächen BR/NP Berchtesgaden, Oberbayerisches Tertiärhügelland und Bayerischer Wald für keine Kombination aus Probenart und Analytgruppe ein starker Zusammenhang mit einer anderen Fläche zu verzeichnen, d. h., dass diese Gebiete in der Hinsicht ein Alleinstellungsmerkmal aufweisen.

QuoData GmbH Seite 85 von 210

-

⁶ Die Probenart Reh (einjährig, Leber) wird im gesamten Gebietsausschnitt Dübener Heide Mitte beprobt. Zur besseren Lesbarkeit von Abbildung 9-5 wurden die Ergebnisse der Dübener Heide (Leipzig) zugeordnet.

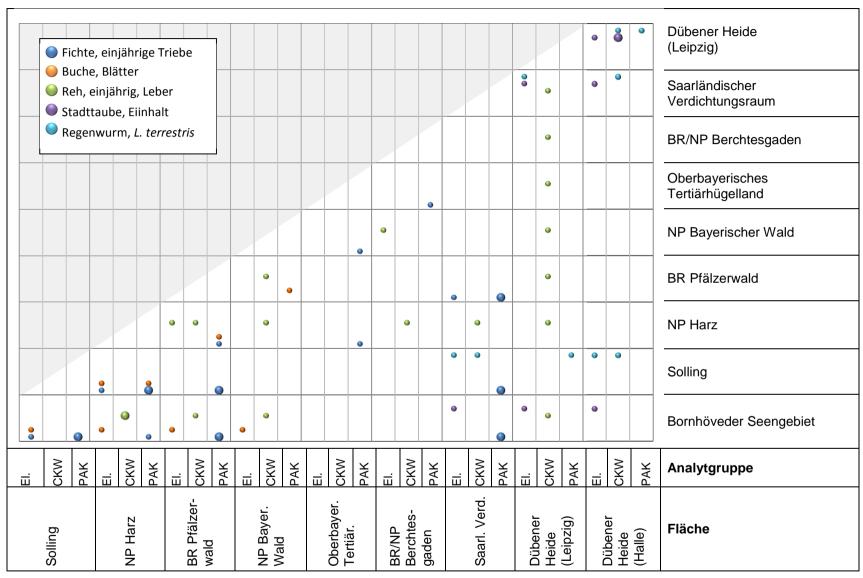


Abbildung 9-5: Jeweils über die Analytgruppen Elemente, CKW und PAK gemittelter Korrelationskoeffizient zwischen den paarweisen Flächen getrennt für die terrestrischen Probenarten Fichte (einjährige Triebe), Buche (Blätter), Reh (einjährig, Leber), Stadttaube (Eiinhalt) und Regenwurm (L. terrestris) (kleine Blase bedeutet Korrelation zw. 0,4 und 0,7, große Blase bedeutet Korrelation größer 0,7).

Seite 86 von 210 QuoData GmbH

9.3 Geeignete zu analysierende Probenahmegebiete

9.3.1 Marines Auswerteszenario

In den Korrelationsuntersuchungen hat sich gezeigt, dass aus statistischer Sicht eine gemeinsame Betrachtung des Nationalparks Wattenmeere in der Nordsee und des Nationalparks Vorpommersche Boddenlandschaft in der Ostsee möglich erscheint. Gestützt wird diese Entscheidung darauf, dass die Korrelation der beiden Nordsee-Flächen nicht größer ausfällt als die Korrelation zwischen den Ostsee und Nordsee-Flächen und eine gemeinsame Betrachtung aus statistischer Sicht daher sinnvoll ist. Die Analysenansätze 2 bis 4 sind so konzipiert, dass diese flächenübergreifende Bewertungen ermöglichen. Sollten die Trends zwischen Ostsee und Nordsee große Unterschiede aufweisen, kann auf Analysenansatz 3 zurückgegriffen werden, und sollten auch die mittleren Niveaus große Unterschiede aufweisen, kann Analysenansatz 2 Anwendung finden. Zu beachten gilt, dass die Ergebnisse der flächenübergreifenden Analysenansätze für eine Probenart auf einer Ostsee-Probenahmefläche und zwei Nordsee-Probenahmeflächen basieren.

9.3.2 Limnisches Auswerteszenario

Die ökosystemare Konzeption der Umweltprobenbank gliedert die insgesamt 17 Probenahmeflächen des limnischen Szenarios in 3 Ökosysteme. Das Fließgewässer-Ökosystem umfasst die Probenahmeflächen der drei Flüsse Donau, Elbe und Rhein. Das ballungsraumnahe Ökosystem mit der Dübener Heide und dem Saarländischen Verdichtungsraum umfasst jeweils zwei Probenahmeflächen. Dem Agrar-Ökosystem ist zuletzt der Belauer See zugeordnet.

Da der Belauer See unter allen 17 limnischen Probenahmeflächen der einzige See ist und in der Korrelationsuntersuchung keine signifikante Ähnlichkeit mit anderen Probenahmeflächen gezeigt hat, kann diese Probenahmefläche nur separat im Basisansatz analysiert werden. Ein solches Alleinstellungsmerkmal weist auch Blankenese in der Elbe auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass der marine Einfluss der Nordsee bis nach Hamburg reicht. Auch wenn die Korrelationsuntersuchung Ähnlichkeiten zu den anderen Elbe-Flächen aufgezeigt hat, kommt Blankenese für eine übergreifende Betrachtung aller Probenahmeflächen der Elbe daher nicht in Frage.

Für eine geeignete Auswahl zu analysierender Probenahmegebiete kann auf die ökosystemare Charakterisierung der Probenahmeflächen zurückgegriffen werden. So können die drei großen Fließgewässer Donau, Rhein und Elbe (ohne Blankenese) separat betrachtet werden. Jedoch erscheint eine Erweiterung des Elbegebiets um die Dübener Heide mit den Probenahmeflächen Wettin in der Saale und Dessau in der Mulde sinnvoll sowie eine Erweiterung des Rheingebiets um den Saarländischen Verdichtungsraum mit den beiden Probenahmeflächen Güdingen und Rehlingen in der Saar. Demzufolge werden die restlichen 15 Probenahmeflächen entsprechend Tabelle 9-1 zu insgesamt drei Probenahmegebieten, die im Folgenden analysiert werden, zusammengefasst.

QuoData GmbH Seite 87 von 210

Tabelle 9-1: Auf den Korrelationsuntersuchungen basierte Einteilung der limnischen Probenahmeflächen (außer Belauer See und Blankenese) zu neuen Gebieten. Diese bilden die Grundlage für flächenübergreifende Niveau- und Trendanalysen.

Zu analysierendes Probenahmegebiet	Probenahmefläche	Probenahmegebiet entsprechend UPB	Ökosystem entsprechend UPB	
	Prossen (km 13)			
	Zehren (km 96)	Elbe	Elio@gowögger	
Elbe (ohne Blankenese)	Barby (km 296)	Line	Fließgewässer	
mit Saale und Mulde	Cumlosen (km 470)			
	Saale bei Wettin	Dübanar Haida	Ballungsraumnah	
	Mulde/Dessau	Dübener Heide		
	Weil (km 174)			
	Iffezheim (km 334)	Rhein	Flic@gowäccer	
Rhein und Saar	Koblenz (km 590,3)	Knein	Fließgewässer	
Kilelli uliu Saai	Bimmen (km 865)			
	Staustufe Güdingen	Saarländischer	Ballungsraumnah	
	Staustufe Rehlingen	Verdichtungsraum		
	Ulm (km 2593)		Fließgewässer	
Donau	Kelheim (km 2404)	Donau		
	Jochenstein (km 2210)			

9.3.3 Terrestrisches Auswerteszenario

Die Ergebnisse der Korrelationsuntersuchungen legen die gemeinsame Betrachtung der Flächen Solling, NP Harz, BR Pfälzerwald und Bornhöveder Seengebiet nahe. Für diese Flächen konnte besonders für die PAKs ein starker Zusammenhang ermittelt werden. Da sich auf Basis der Korrelationsuntersuchungen keine weitere gemeinsame Betrachtung von Flächen andeutet wurde die ökosystemare Konzeption der Umweltprobenbank als Grundlage für eine weitere Analyse gewählt.

Für das terrestrische Szenario gibt es nach der Datenfilterung gemäß Abschnitt 6.2 und 6.3 nur einen Fall, wo in einem Probenahmegebiet mehrere Flächen existieren, in denen dieselben Probenarten untersucht werden. Dies trifft auf das Probenahmegebiet Dübener Heide für die Probenarten Stadttaube (Eiinhalt, Halle/Zentrum, Gesamtgebiet Leipzig), Regenwurm (L. terrestris, Halle/Würfelwiese, Gesamtgebiet Leipzig) und Pyramidenpappel (Blätter, Gesamtgebiet Halle, Gesamtgebiet Leipzig) zu. Bei den verbleibenden Probenahmegebieten werden die Probenarten jeweils nur in einer Probenahmefläche untersucht. Aus diesem Grund werden in Tabelle 9-2 ausschließlich die Probenahmegebiete den Ökosystemtypen gegenübergestellt. Insgesamt gibt es drei Probenahmegebiete, die den naturnah terrestrischen Ökosystemen zugeordnet werden. Jeweils zwei Probenahmegebiete werden den verbleibenden Ökosystemen Agrar, Ballungsraumnah und Forst zugeordnet.

Nach Zuordnung der Probenahmegebiete zu den entsprechenden Ökosystemtypen wurde der mittels Basisansatz berechnete Trend als Grundlage für eine Varianzanalyse genutzt. Dies sollte Aufschluss darüber geben, ob es zwischen den Ökosystemtypen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Schadstoffentwicklung gibt.

Seite 88 von 210 QuoData GmbH

Bei insgesamt 114 betrachteten Kombinationen aus Probenart und Analyt konnte lediglich für 17 Kombinationen (15 %) ein signifikanter Trendunterschied zwischen den Ökosystemtypen festgestellt werden. Die Ergebnisse der Varianzanalyse für den ökosystemaren Ansatz legen somit nahe, dass alle Probenahmegebiete für eine flächenübergreifende Niveau- und Trendanalyse zusammengefasst werden können.

Tabelle 9-2: Zuordnung der terrestrischen Probenahmegebiete zu den Ökosystemen.

Probenahmegebiet	Ökosystem entsprechend UPB
Oberbayrisches Tertiärhügelland	Agrar-Ökosysteme
Bornhöveder Seengebiet	Agrar-Okosysteme
Dübener Heide	Ballungsraumnahe
Saarländischer Verdichtungsraum	Ökosysteme
Solling	Forst-Ökosysteme
BR Pfälzerwald	Forst-Okosysteme
BR/NP Berchtesgaden	Naturnahe
NP Harz	terrestrische
NP Bayerischer Wald	Ökosysteme

QuoData GmbH Seite 89 von 210

10 Flächenübergreifende probenartspezifische Niveau- und Trendanalyse

Auf Basis der im vorherigen Kapitel 9 diskutierten Zusammenlegung von Probenahmeflächen zu neuen Gebieten kann nun anschließend eine Prüfung erfolgen, für welche Gebiete, welche Probenarten und welche Analyten flächenübergreifende Aussagen hinsichtlich Konzentrationsniveaus und Trends möglich sind. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel aufgeführt. Vorangehend werden jedoch die angewandten Beurteilungskriterien für die Betrachtung flächenübergreifender Trends und Konzentrationsniveaus hergeleitet.

10.1 Beurteilungskriterien für die Betrachtung eines flächenübergreifenden Trends und Konzentrationsniveaus

Die statistischen Analysen dienen primär zur Beurteilung des Probenahmedesigns zur Untersuchung "globaler" Trends und "globaler" Niveaus anhand der Messunsicherheit. Zunächst sind jedoch Gütekriterien festzulegen, die eine statistisch abgesicherte Beantwortung der Frage erlauben, wenn es überhaupt möglich ist "globale" Trend- und Niveauaussagen über mehrere Flächen hinweg treffen zu können. Aus statistischer Sicht wird dazu, wie in Abschnitt 5.1 bereits angeführt, der Standardfehler d.h. die Unsicherheit der mittels der Analysenansätze flächenübergreifenden Niveau- und Trendparameter. Diese Unsicherheit sollte eine vorgegebenes Maß nicht überschreiten. Im Abschnitt 8.2 ist gezeigt worden, dass der analytische Fehler zwischen den Replikaten tolerabel ist. d.h. unterhalb der theoretisch zu erwartenden Horwitzstandardabweichung liegt. Deshalb bietet sich an, einen Höchstwert für den Standardfehler auf Grundlage der analytischen Messunsicherheit festzusetzen.

Gütekriterium für den Trend

Für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung sollte der Standardfehler des flächenübergreifenden Trendparameters maximal ein Viertel der relativen Horwitzstandardabweichung bzgl. des mittleren flächenübergreifenden Konzentrationsniveaus betragen.

Gütekriterium für das Niveau

Für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung sollte der Standardfehler des flächenübergreifenden Niveauparameters maximal die Hälfte der relativen Horwitzstandardabweichung bzgl. des mittleren flächenübergreifenden Konzentrationsniveaus betragen.

Die beiden Kriterien resultieren aus theoretischen Vorüberlegungen. Unter den Voraussetzungen, dass für mindestens drei Probenahmeflächen Trends gemäß des Abschnitts 6.3.3 bestimmt werden können und die Identifizierung tatsächlicher flächenübergreifender Trends in diesem Projekt auf Zeitreihen von minimal 4 Jahren und maximal 10 Jahren eingeschränkt sind, ist bei Erfüllung der Gütekriterien sichergestellt, dass die Unsicherheiten für den zu schätzenden flächenübergreifenden

Seite 90 von 210 QuoData GmbH

Trend und das zu schätzende flächenübergreifende Niveau kleiner als die theoretisch nach Horwitz zu erwartenden Unsicherheiten sind.

Mittels des flächenübergreifenden Analysenansatzes 4 werden die flächenübergreifenden Trend- und Niveauparameter zusammen mit den dazugehörigen Standardfehlern ermittelt. Anschließend werden die Gütekriterien geprüft, d.h. die Standardfehler werden, entsprechend der gemachten Ausführungen, zur relativen Horwitzstandardabweichung bzgl. des flächenübergreifenden Niveaus ins Verhältnis gesetzt und mit den Grenzen von 25 % für den Trend bzw. 50 % für das Niveau verglichen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen für die verschiedenen Szenarien sind in den folgenden Abschnitten separat zusammengefasst.

10.2 Marines Auswerteszenario

10.2.1 Ergebnisse der Trendanalysen

Die Ergebnisse für das marine Auswerteszenario, d. h. wie viele und welche Analyten sich für eine übergreifende Trendbetrachtung von Ost- und Nordsee eignen, sind zum einen in Tabelle 10-1 aufgelistet und zum anderen in Abbildung 10-1 veranschaulicht. Diese Abbildung ist dabei so zu verstehen, dass für Kombinationen aus Probenart und Parameter, die unterhalb der eingezeichneten 25 % Grenzwertlinie liegen, flächenübergreifende Trendaussagen möglich sind.

Tabelle 10-1: Anzahl der Analyten je Probenart im marinen Szenario, die das Kriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen.

Probenart	Elemente	CKW	PAK
Aalmutter, Leber	4 von 5 (80,0 %)		
Aalmutter, Muskulatur	5 von 5 (100,0 %)	9 von 12 (75,0 %)	
Blasentang	11 von 16 (68,8 %)		
Miesmuschel, Weichkörper	8 von 8 (100,0 %)	0 von 3 (0,0 %)	5 von 8 (62,5 %)
Silbermöwe, Eiinhalt	5 von 6 (83,3 %)	16 von 16 (100,0 %)	

Für Aalmuttermuskulatur und Miesmuschel erfüllen alle Elemente das Kriterium für eine übergreifende Trendbetrachtung. Für Aalmutterleber und Silbermöwe erfüllen nur Kupfer bzw. Thallium dieses Kriterium nicht. Deutlich ungünstiger sieht es dagegen bei Blasentang aus. Während 11 Elemente geeignet sind, fällt der Standardfehler der Elemente Arsen, Barium, Eisen, Magnesium und Schwefel höher aus als die geforderten 25 % der relativen Horwitzstandardabweichung.

Bei CKW gibt es große Unterschiede zwischen den drei Probenarten Aalmutter (Muskulatur), Miesmuschel und Silbermöwe. Bei letzterer erfüllen alle 16 CKW das Trendkriterium. Für die

QuoData GmbH Seite 91 von 210

Aalmutter erfüllen hingegen drei (beta-HCH, pp-DDT, PCB 118) von 12 CKW dieses Kriterium nicht. Und bei Miesmuschel erfüllt keines der drei CKW (beta-HCH, pp-DDD und pp-DDE) dieses Kriterium.

Von den acht zu bewertenden PAK, alle bei Miesmuschel, erfüllen Benzo[ghi]fluoranthen, Benzo[a]pyren und Benzo[e]pyren das Trendkriterium nicht.

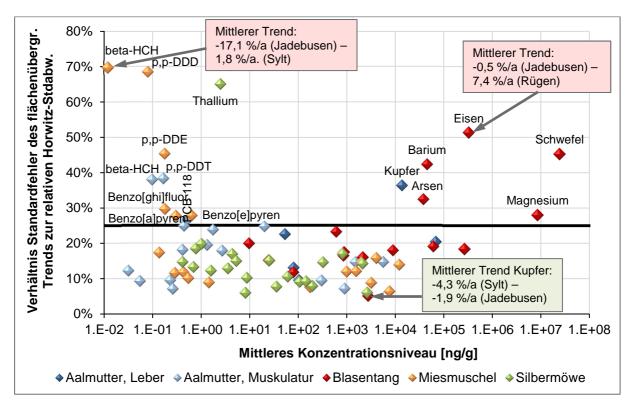


Abbildung 10-1: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung für das marine Kompartiment.

Beispielhaft ist in Abbildung 10-1 für drei Probenart-Analyt-Kombinationen die Spannweite des geschätzten Trends von Fläche zu Fläche angegeben. So sinkt z.B. die Eisenkonzentration im Blasentang im Jadebusen um 0,5 % jährlich, aber auf Rügen nimmt sie um mehr als 7 % pro Jahr zu. Hingegen ist die Spannweite bei Kombinationen mit erfülltem Trendkriterium relativ schmal. Die Kupferkonzentration in Blasentang nimmt um 4 % in Sylt und um 2 % im Jadebusen ab. Die Ostseefläche Kap Arkona auf Rügen weist einen Rückgang von 3 % auf.

Analyten, die bei mindestens drei Probenarten analysiert werden und zudem bei allen Probenarten ein positives Ergebnis hinsichtlich übergreifender Trendanalyse aufweisen, sind im marinen Kompartiment Blei, Cadmium, Cobalt, Quecksilber und Selen. Eine tabellarische Übersicht, über die Kombinationen, die das Trendkriterium erfüllten bzw. nicht erfüllen, findet sich im Anhang unter Abschnitt 15.1.

Seite 92 von 210 QuoData GmbH

10.2.2 Ergebnisse der Niveauanalysen

Von 79 zu analysierenden Analyt-Probenart-Kombinationen im marinen Auswerteszenario erfüllen lediglich sechs Kombinationen das Kriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung (siehe dazu Abbildung 10-2). Der Standardfehler bei Kupfer und Heptachlorepoxid,cis in Silbermöwe und Aalmuttermuskulatur, bei Pentachlorbenzol in Aalmuttermuskulatur sowie bei Nickel in Miesmuschel beträgt weniger als die Hälfte der relativen Horwitzstandardabweichung. Da diese sechs Kombinationen auch für eine übergreifende Trendbetrachtung in Frage kommen, sind das die einzigen Kombinationen im marinen Auswerteszenario, welche für eine nord- und ostseeübergreifende Trendund Niveaubetrachtung geeignet sind.

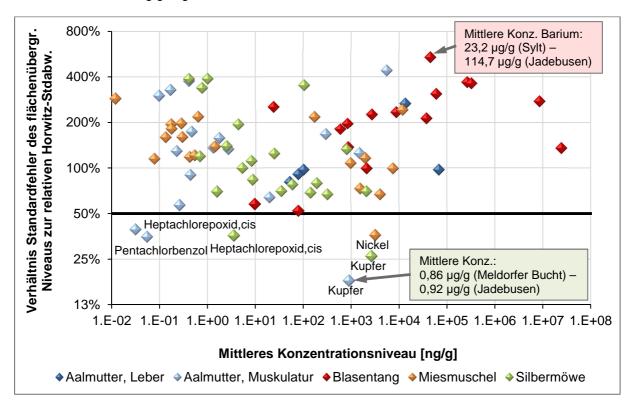


Abbildung 10-2: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Niveaus zur relativen Horwitzstandardabweichung für das marine Kompartiment.

10.3 Limnisches Auswerteszenario

Im limnischen Kompartiment erfolgt die Bewertung hinsichtlich der Erfüllung der flächenübergreifenden Betrachtung auch in Abhängigkeit des Probenahmegebietes. Das bedeutet, dass ein Analyt im Probenahmegebiet Donau für eine flächenübergreifende Betrachtung geeignet ist; diese Aussage gilt nicht für das Probenahmegebiet Rhein und Saar.

10.3.1 Ergebnisse der Trendanalysen

Eine genaue Auflistung der Anzahl an Analyten, welche das Trendkriterium erfüllen, kann Tabelle 10-2 entnommen werden; separat für die drei zu analysierenden Flussgebiete Donau, Elbe (ohne

QuoData GmbH Seite 93 von 210

Blankenese) mit Saale und Mulde sowie Rhein und Saar.⁷ Für die grafische Darstellung sei auf die Abbildung 10-3 bis Abbildung 10-5 verwiesen, in denen für alle Probenart-Analyt-Kombinationen das mittlere Konzentrationsniveau dem Verhältnis aus Standardardfehler des Trends und relativer Horwitzstandardabweichung gegenübergestellt ist.

Tabelle 10-2: Anzahl der Analyten je Probenahmegebiet und Probenart im limnischen Szenario, die das Kriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen.

Zu analysierendes Probenahmegebiet		Elemente	CKW	PAK
	Brassen, Leber	4 von 6 (66,7 %)		
Donau	Brassen, Muskulatur	3 von 5 (60,0 %)	11 von 12 (91,7 %)	
	Dreikantmuschel, Weichkörper	6 von 8 (75,0 %)	3 von 6 (50,0 %)	6 von 14 (42,9 %)
	Brassen, Leber	6 von 6 (100,0 %)		
Elbe (ohne Blankenese)	Brassen, Muskulatur	6 von 6 (100,0 %)	11 von 15 (86,7 %)	
mit Saale und Mulde	Dreikantmuschel, Weichkörper	6 von 8 (75,0 %)	10 von 15 (66,7 %)	11 von 17 (76,5 %)
	Schwebstoffe	7 von 13 (53,8 %)	9 von 17 (52,9 %)	16 von 17 (94,1 %)
	Brassen, Leber	5 von 6 (83,3 %)		
Rhein und Saar	Brassen, Muskulatur	5 von 6 (83,3 %)	18 von 20 (90,0 %)	
Kilelli ullu Saai	Dreikantmuschel, Weichkörper	3 von 8 (37,5 %)	0 von 10 (0,0 %)	10 von 16 (62,5 %)
	Schwebstoffe	10 von 13 (76,9 %)	6 von 15 (40,0 %)	11 von 17 (82,4 %)

Über alle Kombinationen aus Probenart, Analyt und Probenahmegebiet sind in nahezu 70 % der Fälle flächenübergreifende Trendaussagen möglich. Jedoch gibt es große Unterschiede zwischen den Probenahmegebieten und Analytgruppen. So sind alle Elemente bei Brassen im Gebiet der Elbe (ohne Blankenese) mit Mulde und Saale für flächenübergreifende Trendbetrachtungen geeignet, aber kein Parameter unter den 10 CKW bei Dreikantmuscheln in Rhein und Saar.

Es soll erwähnt werden, dass sich die Trendvorhersagen verbessern, wenn Trendanalysen auf die vier Probenahmeflächen am Rhein bzw. an der Elbe (ohne Blankenese) eingegrenzt werden.

Seite 94 von 210 QuoData GmbH

_

⁷ Die Schwebstoffproben in der Donau konnten bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt werden, da nur Daten für die Jahre 2009 und 2010 zur Verfügung standen.

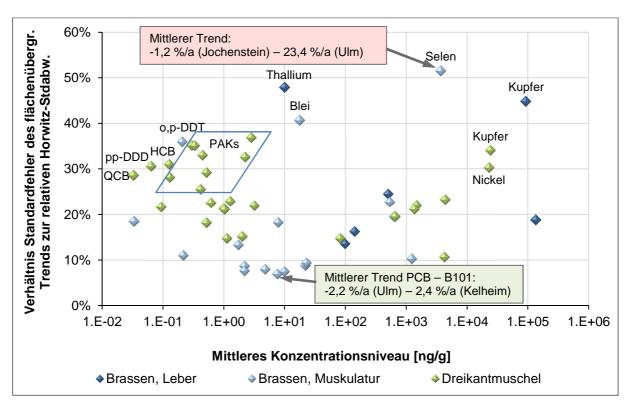


Abbildung 10-3: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Donau (Linie stellt 25 % Kriterium für Trend dar).

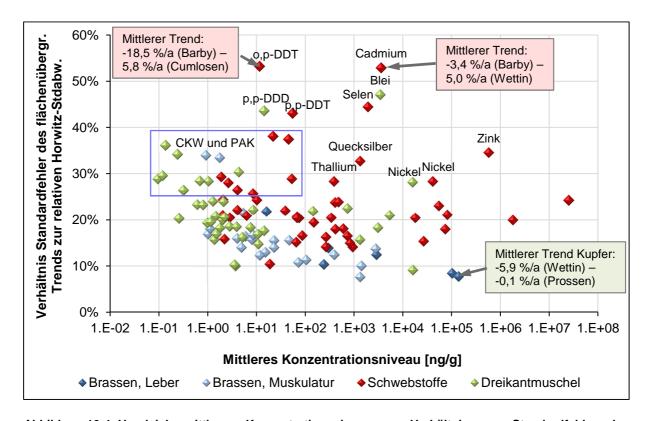


Abbildung 10-4: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Elbe (ohne Blankenese) mit Saale und Mulde (Linie stellt 25 % Kriterium für Trend dar).

QuoData GmbH Seite 95 von 210

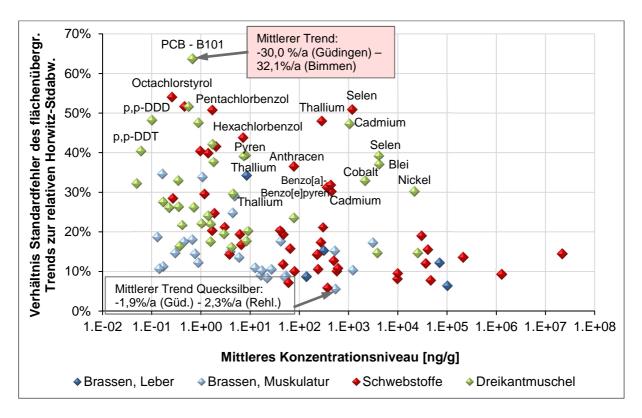


Abbildung 10-5: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Rhein und Saar (Linie stellt 25 % Kriterium für Trend dar).

Im Vergleich der drei Probenarten Brassen, Dreikantmuschel und Schwebstoff über die drei verschiedenen Probenahmegebiete fällt auf, dass der Standardfehler für den flächenübergreifenden Trend bei Brassen im Schnitt über alle Analyten hinweg am geringsten ist. Die genauesten langfristigen Trendvorhersagen können daher im limnischen Kompartiment für die Brassen getroffen werden. Wenn demzufolge flächenübergreifende Trendentwicklungen von Interesse sind, können Trendänderungen im limnischen Kompartiment durch die Brassen schon frühzeitiger erkannt werden.

10.3.2 Ergebnisse der Niveauanalysen

Genauso wie bereits im marinen sind auch im limnischen Auswerteszenario nur einige wenige Analyten für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung geeignet. Nur für 20 von 276 untersuchten Kombinationen aus Gebiet, Probenart und Analyt (≈ 7,2 %) konnte ein positives Ergebnis in Bezug auf das geforderte Niveaukriterium bestätigt werden. Die Anzahl der positiven Ergebnisse findet sich zusammenfassend in Tabelle 10-3. In Abbildung 10-6 bis Abbildung 10-8 sind die Ergebnisse grafisch aufbereitet. Werte unterhalb der 50 % Grenzwertlinie erfüllen das Kriterium der flächenübergreifenden Niveaubetrachtung. Im Übrigen eignen sich alle 20 positiven Fälle auch für eine ganzheitliche Trendbetrachtung.

Seite 96 von 210 QuoData GmbH

Eine zusammenfassende Übersicht, ob Kombinationen aus Probenart und Analyt eines Probenahmegebietes für eine flächenübergreifende Trend- und Niveaubetrachtung geeignet sind, kann dem Anhang unter Abschnitt 15.1 entnommen werden⁸.

Tabelle 10-3: Anzahl der Analyten je Probenahmegebiet und Probenart im limnischen Szenario, die das Kriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen.

Zu analysierendes Probenahmegebiet		Elemente	скw	PAK
	Brassen, Leber	1 von 6 (16,7 %)		
Donau	Brassen, Muskulatur	1 von 5 (20,0 %)	2 von 12 (16,7 %)	
	Dreikantmuschel, Weichkörper	0 von 8 (0,0 %)	0 von 6 (0,0 %)	1 von 14 (7,1 %)
	Brassen, Leber	2 von 6 (33,3 %)		
Elbe (ohne Blankenese)	Brassen, Muskulatur	3 von 6 (50,0 %)	2 von 15 (13,3 %)	
mit Saale und Mulde	Dreikantmuschel, Weichkörper Schwebstoffe	2 von 8 (25,0 %)	0 von 15 (0,0 %)	0 von 17 (0,0 %)
		0 von 13 (0,0 %)	0 von 17 (0,0 %)	1 von 17 (5,9 %)
	Brassen, Leber	0 von 6 (0,0 %)		
Rhein und Saar	Brassen, Muskulatur	2 von 6 (33,3 %)	2 von 20 (10,0 %)	
Kilelli ullu Saal	Dreikantmuschel, Weichkörper	1 von 8 (12,5 %)	0 von 10 (0,0 %)	0 von 16 (0,0 %)
	Schwebstoffe	0 von 13 (0,0 %)	0 von 15 (0,0 %)	0 von 17 (0,0 %)

QuoData GmbH Seite 97 von 210

⁸ Ähnlich wie für die Trendanalysen wurden die Schwebstoffproben in der Donau nicht berücksichtigt, da nur Daten für die Jahre 2009 und 2010 zur Verfügung standen.

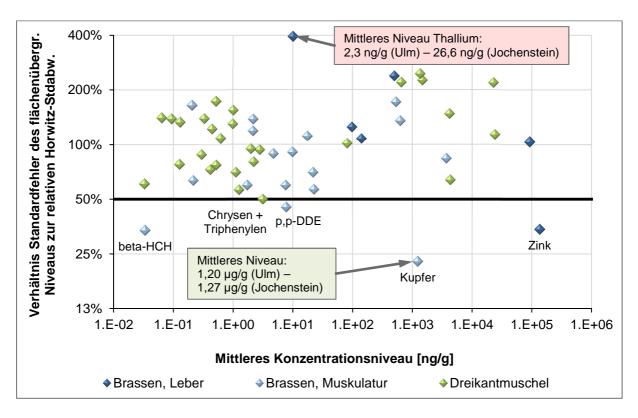


Abbildung 10-6: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Niveaus zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Donau (Linie stellt 50 % Kriterium für Niveau dar)

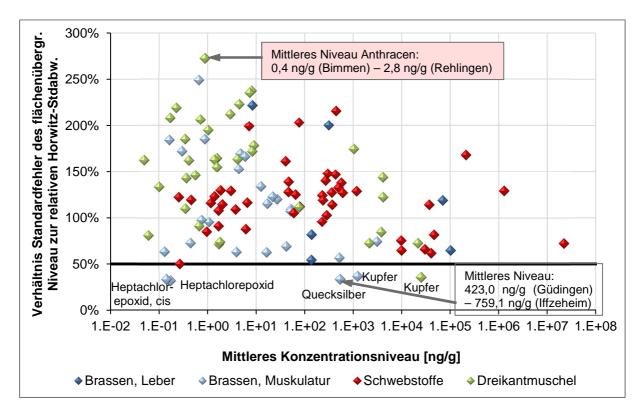


Abbildung 10-7: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Niveaus zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Rhein und Saar (Linie stellt 50 % Kriterium für Niveau dar).

Seite 98 von 210 QuoData GmbH

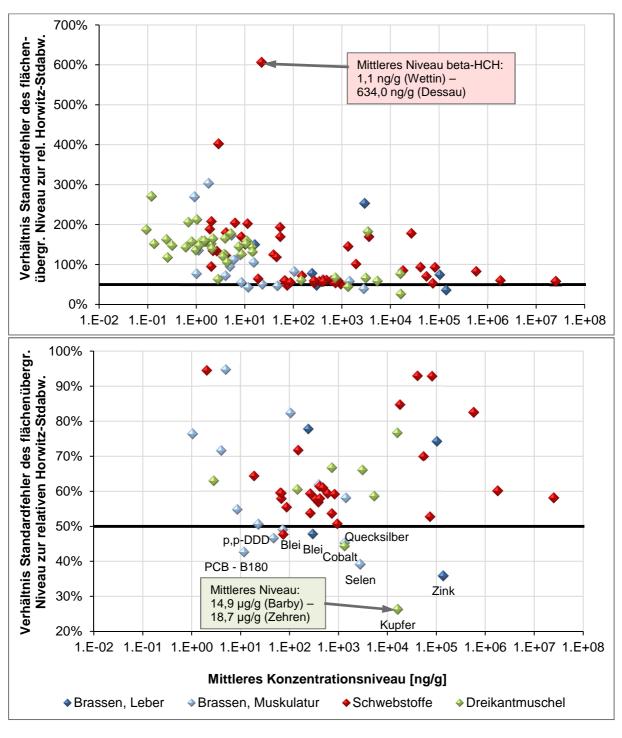


Abbildung 10-8: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Niveaus zur relativen Horwitzstandardabweichung für das Probenahmegebiet Elbe (ohne Blankenese) mit Saale und Mulde (oben dargestellt das Verhältnis von 0 % bis 700 %, unten das Verhältnis von 20 % bis 100 %) (Linie stellt 50 % Kriterium für Niveau dar).

QuoData GmbH Seite 99 von 210

10.4 Terrestrisches Auswerteszenario

Die Bewertung hinsichtlich der flächenübergreifenden Betrachtung für Niveau und Trend erfolgt im terrestrischen Kompartiment für alle vorhandenen Probenahmeflächen. Die Ergebisse der Trend- und Niveauanalysen geben somit Auskunft, ob ein deutschlandweiter Trend bzw. ein deutschlandweites Niveau hinreichend genau bestimmt werden kann.

10.4.1 Ergebnisse der Trendanalysen

Die Ergebnisse für das terrestrische Auswerteszenario, d. h. wie viele und welche Analyten sich für eine übergreifende Trendbetrachtung eignen, sind in Tabelle 10-4 zusammengefasst. Ähnlich wie für das marine und limnische Szenario kann für einen Großteil der untersuchten Kombinationen (124 von 148, ≈ 83,4 %) aus Probenart und Analyt das Trendkriterium als erfüllt angesehen werden.

Hinsichtlich der Kombinationen aus Probenart-Analyt, für die das Trendkriterium nicht erfüllt ist, können die Ergebnisse für die PFC als interessant erachtet werden. Für diese Analytgruppe kann für keine der fünf Einzelsubstanzen ein globaler (deutschlandweiter) Trend angenommen werden.

Tabelle 10-4: Anzahl der Analyten je Probenart im terrestrischen Szenario, die das Kriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen.

Probenart	Elemente	CKW	PAK	PFC
Fichte, einjährige Triebe	16 von 16 (100,0 %)		16 von 16 (100,0 %)	
Pyramidenpappel, Blätter	15 von 16 (93,8 %)		9 von 13 (69,2 %)	
Buche, Blätter	13 von 16 (81,3 %)		11 von 11 (100,0 %)	
Reh, einjährig, Leber	4 von 5 (80,0 %)	9 von 10 (90,0 %)		0 von 5 (0,0 %)
Stadttaube, Eiinhalt	3 von 3 (100,0 %)	2 von 8 (25,0 %)		
Regenwurm, <i>L. terrestris</i>	7 von 8 (87,5 %)	4 von 5 (80,0 %)	15 von 16 (93,8 %)	

In Abbildung 10-9 sind die Ergebnisse für das terrestrische Kompartiment zu sehen. Dargestellt ist das mittlere Konzentrationsniveau gegen das Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung.

Auffällig ist, dass das Trendkriterium bei niedrigeren Konzentrationen (< 10 ng/g) häufiger nicht erfüllt ist als bei höheren Konzentrationen (> 10 ng/g). In Bezug auf die Probenarten ist weiterhin anzumerken, dass ausschließlich für einjährige Fichtentriebe das Trendkriterium für alle Analyten erfüllt ist.

Seite 100 von 210 QuoData GmbH

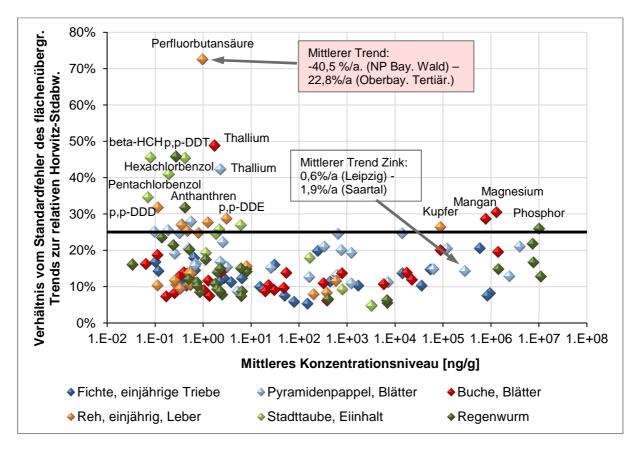


Abbildung 10-9: Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Trends zur relativen Horwitzstandardabweichung für alle terrestrischen Probenahmegebiete (Linie stellt 25 % Kriterium für Trend dar).

10.4.2 Ergebnisse der Niveauanalysen

Ähnlich wie im marinen und limnischen ist im terrestrischen Szenario nur ein geringer Anteil der untersuchten Analyten für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung geeignet. Von insgesamt 148 untersuchten Kombinationen aus Probenart und Analyt konnte lediglich für 12 Kombinationen (≈ 8,1 %) die Einhaltung des Niveaukriteriums festgestellt werden. Die Anzahl der positiven Ergebnisse findet sich zusammenfassend in Tabelle 10-5. In Abbildung 10-10 sind alle Ergebnisse zu sehen, wobei Werte unterhalb der 50 % Grenzwertlinie das Kriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen.

Flächenübergreifende Niveauanalysen sind für fünf Elemente (Fichte – Kupfer, Quecksilber; Buche – Chrom, Kupfer, Quecksilber; Stadttaube – Blei, Regenwurm *L. terrestris* – Kalium) drei CKWs (Reh – PCB-B151, PBC-B180, Stadttaube – Pentachlorbenzol) und für ein PAK (Buche – Coronen) möglich.

Eine zusammenfassende Übersicht, ob Kombinationen aus Probenart, Analyt eines Probenahmegebietes für eine flächenübergreifende Trend- und Niveaubetrachtung geeignet sind, kann dem Anhang unter Abschnitt 15.1 entnommen werden.

QuoData GmbH Seite 101 von 210

Tabelle 10-5: Anzahl der Analyten je Probenart im terrestrischen Szenario, die das Kriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen.

Probenart	Elemente	CKW	PAK	PFC
Fichte, einjährige Triebe	2 von 16 (12,5 %)		0 von 16 (0,0 %)	
Pyramidenpappel, Blätter	0 von 16 (0,0 %)		0 von 13 (0,0 %)	
Buche, Blätter	3 von 16 (18,8 %)		1 von 11 (9,1 %)	
Reh, einjährig, Leber	0 von 5 (0,0 %)	2 von 10 (20,0 %)		0 von 5 (0,0 %)
Stadttaube, Eiinhalt	2 von 3 (66,7 %)	1 von 8 (12,5 %)		
Regenwurm, L. terrestris	1 von 8 (12,5 %)	0 von 5 (0,0 %)	0 von 16 (0,0 %)	

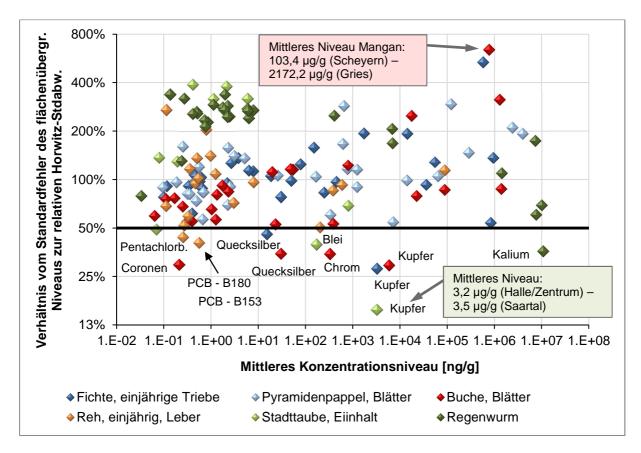


Abbildung 10-10:Vergleich mittleres Konzentrationsniveau vs. Verhältnis aus Standardfehler des flächenübergreifenden Niveaus zur relativen Horwitzstandardabweichung für alle terrestrischen Probenahmegebiete (Linie stellt 50 % Kriterium für Niveau dar).

Seite 102 von 210 QuoData GmbH

10.4.3 Vergleich der Probenahmeflächen der Dübener Heide

In der Dübener Heide werden Pyramidenpappel (Blätter), Stadttaube (Eiinhalt) und Regenwurm (*L. terrestris*) an den Standorten Halle und Leipzig beprobt. Für die verschiedenen Probenahmeflächen wurde mittels t-Test überprüft, ob es Unterschiede in der Schadstoffbelastung und –entwicklung gibt. Hierzu wurden die mittels Basisansatz berechneten Trends und Niveaus sowie deren Residualstandardabweichung herangezogen.

Die Ergebnisse für den Trend sind in Tabelle 10-6 für jede Kombination aus Probenart und Analytgruppe zusammengefasst. Lediglich bei 4 von 70 Kombinationen (≈5,7 %) lassen sich signifikante Trendunterschiede feststellen. Die 4 signifikanten Kombinationen betreffen ausschließlich Pyramidenpappel (Blätter) und Elemente (Barium, Chrom, Cobalt sowie Selen). Die Resultate für die Niveaus sind in Tabelle 10-7 dargestellt. Im Gegensatz zum Trend ist für deutlich mehr Kombinationen (28 von 70, ≈40,0 %) ein signifikanter Niveauunterschied feststellbar.

Tabelle 10-6: Anzahl der Kombinationen aus Probenart und Analyt, für die es signifikante Trendunterschiede zwischen den Standorten Halle und Leipzig (Probenahmegebiet Dübener Heide) gibt.

Probenart	Analytgruppe	Bei wievielen Kombinationen gibt es signifikante Trendunterschiede?
Pyramidenpappel,	Elemente	4 von 16 (25,0 %)
Blätter	PAK	0 von 13
D	CKW	0 von 5
Regenwurm, (<i>L. terr</i> es <i>tris</i>)	Elemente	0 von 8
(L. terrestris)	PAK	0 von 16
Stadttaube,	CKW	0 von 9
Eiinhalt	Elemente	0 von 3

Tabelle 10-7: Anzahl der Kombinationen aus Probenart und Analyt, für die es signifikante Niveauunterschiede zwischen den Standorten Halle und Leipzig (Probenahmegebiet Dübener Heide) gibt.

Probenart	Analytgruppe	Bei wievielen Kombinationen gibt es signifikante Niveauunterschiede?		
Pyramidenpappel,	Elemente	14 von 16 (87,5 %)		
Blätter	PAK	2 von 13 (15,4 %)		
D	CKW	5 von 5 (100,0 %)		
Regenwurm, (<i>L. terrestris</i>)	Elemente	5 von 8 (62,5 %)		
(L. terrestris)	PAK	1 von 16 (6,3 %)		
Stadttaube,	CKW	1 von 9 (11,1 %)		
Eiinhalt	Elemente	0 von 3 (0,0 %)		

QuoData GmbH Seite 103 von 210

Zusätzlich zum Trend und Niveau erfolgte für die Standorte Halle und Leipzig ein Vergleich des Standardfehlers des Trends für alle Kombinationen aus Probenart und Analyt. Der Standardfehler wurde hierbei mittels des Basisansatztes ermittelt. Für 47 von 70 Kombinationen ist der Standardfehler für den Standort Leipzig kleiner als für den Standort Halle. In Hinblick auf die mittlere Abweichung zwischen den Standardfehlern von Leipzig und Halle ist festzuhalten, dass der Standardfehler des Standortes Leipzig um 11,0 % kleiner ist als der von Halle. Folglich ließe sich der Trend am Standort Leipzig mit einer höheren Genauigkeit bestimmen als in Halle.

Tabelle 10-8: Vergleich des Standardfehlers zwischen den Standorten Halle und Leipzig für alle relevanten Kombinationen aus Probenart und Analyt.

Probenart	Analytgruppe	Welcher Standarfehler für den Trend ist kleiner?		Gesamt	Mittlere Abweichung SF Leipzig zu
		Leipzig	Halle		SF Halle
Pyramiden-	Elemente	9	7	16	-3,7 %
pappel, Blätter	PAK	12	1	13	-45,5 %
D	CKW	2	3	5	39,9 %
Regenwurm, (<i>L. terrestris</i>)	Elemente	6	2	8	-20,5 %
(L. terrestris)	PAK	10	6	16	-4,6 %
Stadttaube,	CKW	6	3	9	-6,8 %
Eiinhalt	Elemente	2	1	3	-7,2 %
Gesamt		47	23	70	-11,0 %

10.4.4 Ergänzende Anmerkungen zur Untersuchung der Probenart Boden

Die Untersuchung der Probenart Boden hinsichtlich der Ermittlung von Trends kann aufgrund des verfügbaren Datenbestandes nur schwer realisiert werden. Zum Zeitpunkt der Berechnungen lagen die Analysedaten der Probenahmejahre 2002 und 2006 sowie ferner des Jahres 2010 für die Elementanalytik vor. Die Ermittlung von Trends auf Basis von 2 bis 3 Jahren ist jedoch mit sehr hoher Unsicherheit verbunden und führt somit zu keinen plausiblen Ergebnissen.

Gleichwohl wurden die verfügbaren RTM-Daten der Bodenproben verwendet um

- a) Transferprozesse beispielhaft abzubilden, z. B. Transferprozesse innerhalb des Bodens und zwischen Boden und Fichtentrieben oder Buchenblättern. Für Details sei auf den Abschnitt 4.4 auf Seite 53 verwiesen.
- b) festzustellen, inwieweit sich die Messdaten der UPB mit Messdaten eines weiteren Umweltmonitoringprogramms, der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) des Bundes, ergänzen. Die zugrundeliegende Methodik und die Ergebnisse des Vergleichs der chemischen Belastungen finden sich in Abschnitt 12.3 ab Seite 129.

Seite 104 von 210 QuoData GmbH

10.5 Schlussfolgerung

Im vorangegangenen Kapitel wurde überprüft, ob flächenübergreifende Aussagen bzgl. des Trends und des Niveaus in Bezug auf eine Probenart und einen Analyt möglich sind.

Für alle Szenarien (marin, limnisch, terrestrisch) hat sich gezeigt, dass es eine Vielzahl von Analyten gibt, die für flächenübergreifende Trendaussagen geeignet sind. Flächenübergreifende Niveauaussagen können hingegen nur für wenige Probenart-Analyt-Kombinationen gemacht werden. Die Ursachen hierfür sind in lokal unterschiedlichen Einflüssen zu sehen.

Gleichwohl muss aber herausgestellt werden, dass es für einige Analyten auch signifikant unterschiedliche Trendentwicklungen von Fläche zu Fläche gibt. Die Bewertung, ob diese Trendunterschiede, insbesondere bei Zunahmen, kritisch sind, hängt vom speziellen Analyten ab. Im Rahmen dieser Arbeit geht es jedoch nicht um die Bewertung, inwieweit Trendentwicklungen potentielle Risiken zur Folge haben, sondern um die Bewertung und die Entscheidung, ob es die Datengrundlage der Umweltprobenbank erlaubt, globale (flächenübergreifende bzw. überrregionale) oder bestenfalls regionale (flächenspezifische) Trends gesichert bestimmen zu können. Und erst wenn dies gewährleistet ist, können Fragen in Hinblick auf Redundanzaussagen geprüft werden.

QuoData GmbH Seite 105 von 210

11 Probenartübergreifende Trendanalysen

Um die unterschiedliche Chemikalienbelastung von Probenart zu Probenart zu untersuchen und um sowohl probenartübergreifende als auch flächenübergreifende Trends zu identifizieren, wird die probenartspezifische flächenübergreifende Betrachtung aus dem vorherigen Kapitel erweitert.

Die probenartübergreifenden Trendanalysen stellen den Kern dieses Kapitels dar. Die Ergebnisse der einzelnen Auswerteszenarien werden in den Abschnitten separat zusammengefasst.

Zur Untersuchung probenartübergreifender Effekte findet der statistische Analysenansatz 5 Verwendung. Dieser Ansatz kann dann angewandt werden, wenn von mindestens drei Probenarten und drei verschiedenen Probenahmeflächen ausreichend Daten zur Verfügung stehen.

Wie bereits gezeigt werden konnte, werden die probenartspezifischen und flächenübergreifenden sowie probenart- und flächenspezifischen Niveauparameter (μ_p und μ_{pk}) in diesem Analysenansatz, infolge der zum Teil deutlichen Unterschiede im mittleren Konzentrationsniveau zwischen den Flächen und auch zwischen den Probenarten, als fest angenommen. Die Auswertung richtet sich daher gezielter auf mögliche probenartübergreifende Trendaussagen und auf mögliche Unterschiede der zufälligen Jahreseffekte von Probenart zu Probenart.

11.1 Marines Auswerteszenario

Insgesamt 15 Parameter kommen im marinen Szenario für probenartübergreifende Trendanalysen in Frage. Für drei von insgesamt sieben Elementen kann dabei ein übergreifender Trend gezeigt werden. Sowohl Arsen und Selen als auch Cobalt weisen einen signifikanten Trendanstieg über alle Probenarten (für Arsen und Selen über Aalmuttermuskulatur, Blasentang, Miesmuschel und Silbermöwe sowie für Cobalt über Aalmutterleber, Blasentang und Miesmuschel) und alle Flächen in Nord- und Ostsee auf. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die drei der insgesamt acht analysierten CKW beta-HCH, o,p-DDT und PCB 118 eine signifikante probenart- und flächenübergreifende Abnahme des Niveaus von Jahr zu Jahr.

Die Ergebnisse des probenartübergreifenden Ansatzes für alle 15 Analyten sind in Tabelle 11-1 aufgelistet. Zur Interpretation der Zahlenwerte soll Arsen beispielhaft beschrieben werden. Probenart- und flächenübergreifend kann ein zunehmender Trend von nahezu 3 % pro Jahr bestimmt werden mit einer Unsicherheit von 2,4 % pro Jahr, d.h. der wahre Trend liegt zu 95 % zwischen 0,5 % und 5,3 % pro Jahr. Werden zusätzlich die Unsicherheiten der probenartspezifischen Trends betrachtet, zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen allen Flächen einer Probenart mit einer Standardabweichung von 0,1 % untergeordnet sind, die Unterschiede aber spezifisch von Fläche und Probenart herrühren mit einer Standardabweichung von 1,4 %. So ist die Arsenbelastung in den Eiern der Silbermöwe auf Trischen (Meldorfer Bucht) seit 2003 nahezu unverändert, jedoch in Aalmuttermuskulatur ebenfalls in der Meldorfer Bucht um nahezu 8 % pro Jahr zunehmend.

Die kleine Standardabweichung der übergreifenden Jahreseffekte (0,1 %) und die hohen Standardabweichungen der probenartspezifischen Jahreseffekte (14,2 % für den

Seite 106 von 210 QuoData GmbH

flächenübergreifenden und 15,5 % für den flächenspezifischen Jahreseffekt) führen zu dem Schluss, dass die Jahreseffekte bei Arsen probenartspezifisch und flächenübergreifend, aber nicht flächenspezifisch und probenartübergreifend sind. Dieses Ergebnis kann auch anhand der Einzeldarstellung in Abbildung 11-1 bestätigt werden.

QuoData GmbH Seite 107 von 210

Tabelle 11-1: Ergebnis des probenartübergreifenden Analysenansatzes für das marine Auswerteszenario (Rot hinterlegt sind signifikante globale Trends).

			probenart- und		Stand	lardabweichung	der zufälligen E	ffekte	
	Analyt	Probenarten*	flächenüber- greifender Trend	probenartspez. flächenübergr. Trend	probenartspez. flächenspez. Trend	probenartübergr. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenspez. Jahreseffekt	Residuum
	Arsen	Am, B, M, S	2,9 %/a +/- 2,4 %/a	0,1 %/a	1,4 %/a	0,1%	14,2%	15,5%	3,6%
	Blei	Al, Am, B, M, S	-2,7 %/a +/- 9,2 %/a	9,5 %/a	3,0 %/a	5,2%	15,3%	31,7%	11,2%
ì	Cadmium	AI, B, M	1,2 %/a +/- 3,4 %/a	0,9 %/a	0,1 %/a	10,0%	6,6%	18,5%	3,5%
l ŭ	Cobalt	AI, B, M	3,1 %/a +/- 2,9 %/a	0,5 %/a	1,9 %/a	4,6%	0,1%	24,2%	3,7%
E	Kupfer	Al, Am, B, M, S	1,7 %/a +/- 4,0 %/a	4,0 %/a	2,2 %/a	2,4%	0,1%	17,7%	4,0%
	Quecksilber	Am, B, M, S	-0,6 %/a +/- 4,8 %/a	3,5 %/a	2,0 %/a	10,7%	3,3%	16,2%	2,4%
	Selen	Am, B, M, S	3,8 %/a +/- 2,7 %/a	1,4 %/a	1,4 %/a	3,9%	12,2%	12,5%	4,2%
	beta-HCH	Am, M, S	-11,3 %/a +/- 9,5 %/a	5,0 %/a	3,4 %/a	20,5%	0,1%	36,1%	12,1%
	o,p-DDT	Am, M, S	-11,7 %/a +/- 9,4 %/a	3,6 %/a	0,1 %/a	0,1%	32,5%	46,2%	15,2%
	p,p-DDD	Am, M, S	-3,0 %/a +/- 10,3 %/a	6,3 %/a	0,1 %/a	0,1%	24,9%	37,2%	18,5%
≥	p,p-DDE	Am, M, S	-1,2 %/a +/- 4,1 %/a	0,1 %/a	1,5 %/a	11,0%	0,1%	28,5%	4,5%
강	p,p-DDE p,p-DDT	Am, M, S	-7,4 %/a +/- 10,5 %/a	4,2 %/a	0,1 %/a	22,5%	29,6%	46,2%	7,7%
	PCB 118	Am, M, S	-7,7 %/a +/- 4,3 %/a	0,5 %/a	2,7 %/a	0,1%	13,2%	25,9%	4,6%
	PCB 138	Am, M, S	4,8 %/a +/- 19,9 %/a	16,1 %/a	1,8 %/a	12,7%	0,1%	24,9%	7,7%
	PCB 153	Am, M, S	-4,3 %/a +/- 4,6 %/a	2,4 %/a	0,1 %/a	6,8%	0,1%	23,9%	5,5%

^{*)} Al...Aalmutterleber, Am...Aalmuttermuskulatur, B...Blasentang, M...Miesmuschel, S...Silbermöwe, Eiinhalt

Seite 108 von 210

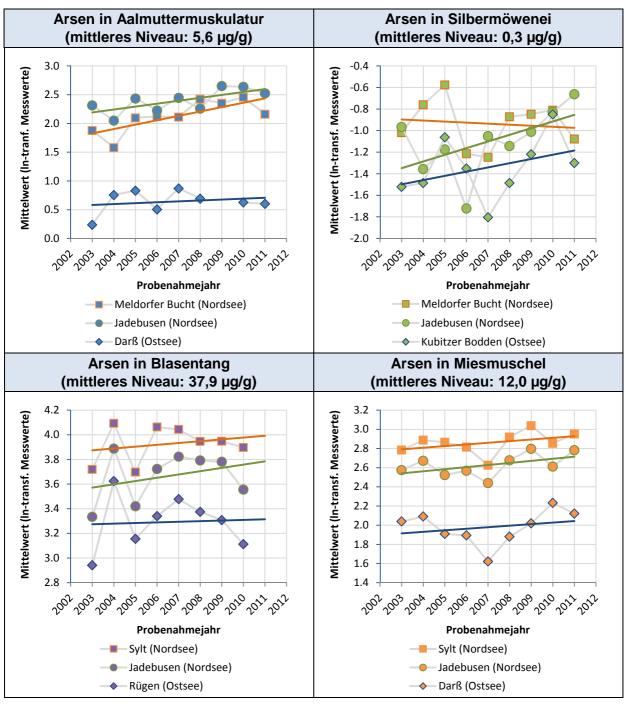


Abbildung 11-1: Jahresmittelwerte und ermittelte Trendgeraden für Arsen in Blasentang, Miesmuschel, Aalmuttermuskulatur und Silbermöwenei.

QuoData GmbH Seite 109 von 210

11.2 Limnisches Auswerteszenario

Für probenartübergreifende Trendanalysen eignen sich zwei Parameter (Blei und Kupfer) im Probenahmegebiet der Donau, 21 Parameter im Probenahmegebiet des Rheins und der Saar sowie 23 Parameter im Probenahmegebiet der Elbe (ohne Blankenese) und der Saale und der Mulde.

Die probenartkombinierenden Auswertungen werden für jedes der drei Probenahmegebiete einzeln durchgeführt. Signifikante probenart- und flächenübergreifende Trends sind für keines der acht untersuchten Elemente und für keines der drei Gebiete nachweisbar (insgesamt 18 Kombinationen aus Gebiet und Element). Die insgesamt 12 Fälle (von insgesamt 28 Kombinationen aus Gebiet und CKW) mit einem signifikanten globalen Trend stammen alle aus der Gruppe der CKW. So können beispielsweise für beta-HCH und Hexachlorbenzol signifikante Abnahmen der Belastungen in Brassen, Dreikantmuscheln und Schwebstoffen sowohl in Elbe (ohne Blankenese), Saale und Mulde sowie Rhein und Saar festgestellt werden. Der Rückgang der beta-HCH Belastung im marinen Kompartiment kann ferner auch im limnischen Kompartiment bestätigt werden.

Überdies ist auch in den übrigen acht Fällen eine signifikante globale Abnahme von Jahr zu Jahr zu verzeichnen (p,p-DDT in Rhein und Saar sowie alpha-HCH, p,p-DDE, PCB 101, PCB 118, PCB 180, PCB - B52 und Pentachlorbenzol in Elbe (ohne Blankenese) und Mulde und Saar). In Tabelle 11-2 aufgeführt sind die konkreten Ergebnisse des probenartübergreifenden Ansatzes im limnischen Szenario, getrennt nach den untersuchten Probenahmegebieten und Analyten.

Seite 110 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 11-2: Ergebnis des probenartübergreifenden Analysenansatzes für das limnische Auswerteszenario (Rot hinterlegt sind signifikante globale Trends).

#				probenart- und	Standardabweichung der zufälligen Effekte						
Gebiet	Analyt		Proben- arten*	flächenüber- greifender Trend	probenartspez. flächenübergr. Trend	probenartspez. flächenspez. Trend	probenartübergr. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenspez. Jahreseffekt	Residuum	
Don.		Blei	BI, Bm, D	5,3 %/a +/- 9,5 %/a	4,6 %/a	4,0 %/a	19,6%	21,3%	19,5%	11,9%	
۵		Kupfer	BI, Bm, D	4,3 %/a +/- 7,9 %/a	5,0 %/a	6,2 %/a	0,1%	14,1%	14,8%	2,9%	
		Arsen	Bm, D, S	0,3 %/a +/- 3,1 %/a	0,7 %/a	0,9 %/a	0,1%	13,0%	13,1%	4,4%	
		Blei	BI, Bm, D, S	-0,5 %/a +/- 4,9 %/a	3,5 %/a	0,1 %/a	0,1%	13,6%	30,7%	8,2%	
	ţ.	Cadmium	BI, D, S	1,3 %/a +/- 5,9 %/a	0,1 %/a	7,1 %/a	9,4%	5,7%	38,1%	15,0%	
	ente	Cobalt	BI, D, S	1,2 %/a +/- 4,7 %/a	3,2 %/a	5,2 %/a	1,4%	0,1%	12,4%	2,8%	
	len	Kupfer	BI, Bm, D, S	1,5 %/a +/- 1,7 %/a	1,0 %/a	0,1 %/a	0,1%	0,1%	18,6%	3,2%	
	□	Quecksilber	Bm, D, S	-1,3 %/a +/- 4,0 %/a	2,0 %/a	4,4 %/a	0,1%	6,0%	16,8%	3,8%	
		Selen	Bm, D, S	2,2 %/a +/- 5,6 %/a	0,1 %/a	0,1 %/a	6,5%	25,2%	19,1%	5,5%	
١.		Thallium	BI, Bm, S	-1,5 %/a +/- 12,7 %/a	6,9 %/a	12,3 %/a	0,1%	25,9%	61,6%	7,4%	
Saar		beta-HCH	Bm, D, S	-18,4 %/a +/- 14,2 %/a	5,4 %/a	6,7 %/a	0,1%	53,6%	28,5%	15,5%	
S		Hexachlorbenzol	Bm, D, S	-9,1 %/a +/- 8,3 %/a	3,4 %/a	8,5 %/a	9,3%	0,1%	45,3%	13,3%	
pun		Octachlorstyrol	Bm, D, S	2,2 %/a +/- 9,4 %/a	0,1 %/a	10,9 %/a	0,1%	19,6%	36,1%	9,1%	
Rhein		p,p-DDD	Bm, D, S	-3,2 %/a +/- 8,1 %/a	0,1 %/a	0,1 %/a	0,1%	39,0%	34,7%	10,3%	
몺		p,p-DDE	Bm, D, S	-2,5 %/a +/- 5,1 %/a	0,1 %/a	1,7 %/a	5,0%	21,5%	23,9%	9,2%	
		p,p-DDT	Bm, D, S	-7,9 %/a +/- 7,8 %/a	0,1 %/a	6,9 %/a	14,2%	17,9%	38,6%	20,5%	
	CKW	PCB 101	Bm, D, S	-7,5 %/a +/- 7,8 %/a	0,1 %/a	11,1 %/a	0,1%	15,8%	36,1%	10,4%	
	0	PCB 118	Bm, D, S	-11,1 %/a +/- 12,8 %/a	10,4 %/a	0,1 %/a	0,1%	7,7%	37,5%	8,3%	
		PCB 138	Bm, D, S	-4,7 %/a +/- 6,4 %/a	2,3 %/a	6,6 %/a	0,1%	16,2%	28,6%	9,1%	
		PCB 153	Bm, D, S	-3,2 %/a +/- 7,1 %/a	3,1 %/a	7,9 %/a	0,1%	14,5%	29,2%	7,4%	
		PCB 180	Bm, D, S	-5,3 %/a +/- 8,6 %/a	0,1 %/a	7,2 %/a	13,3%	29,9%	30,6%	10,1%	
		PCB 52	Bm, D, S	-9,1 %/a +/- 14,0 %/a	10,5 %/a	0,1 %/a	0,1%	0,1%	50,7%	6,9%	
		Pentachlorbenzol	Bm, D, S	-6,0 %/a +/- 10,4 %/a	6,0 %/a	9,4 %/a	1,8%	18,1%	37,8%	11,6%	

^{*)} Bl...Brassenleber, Bm...Brassenmuskulatur, D...Dreikantmuschel, S...Schwebstoff

QuoData GmbH Seite 111 von 210

Ť				probenart- und		Standardabweichung der zufälligen Effekte					
Gebiet		Analyt	Proben- arten*	flächenüber- greifender Trend	probenartspez. flächenübergr. Trend	probenartspez. flächenspez. Trend	probenartübergr. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenspez. Jahreseffekt	Residuum	
		Arsen	Bm, D, S	-0,9 %/a +/- 4,4 %/a	2,6 %/a	1,1 %/a	0,1%	12,8%	18,6%	3,7%	
		Blei	BI, Bm, D, S	-3,2 %/a +/- 5,8 %/a	4,3 %/a	5,7 %/a	0,1%	14,0%	24,8%	5,7%	
	क	Cadmium	BI, D, S	0,3 %/a +/- 5,5 %/a	0,1 %/a	4,2 %/a	9,6%	15,5%	33,5%	2,7%	
	ente	Cobalt	BI, D, S	0,1 %/a +/- 3,1 %/a	1,1 %/a	1,4 %/a	6,5%	5,9%	15,5%	2,6%	
<u>e</u>	em	Kupfer	BI, Bm, D, S	-0,6 %/a +/- 1,9 %/a	1,1 %/a	0,1 %/a	0,1%	5,4%	17,6%	3,3%	
Saale	ѿ	Quecksilber	Bm, D, S	-2,6 %/a +/- 4,1 %/a	0,1 %/a	5,2 %/a	0,1%	11,8%	17,8%	2,3%	
b		Selen	Bm, D, S	1,8 %/a +/- 5,8 %/a	3,1 %/a	2,3 %/a	0,1%	19,4%	16,0%	6,2%	
pun		Thallium	BI, Bm, S	1,3 %/a +/- 4,9 %/a	0,1 %/a	5,6 %/a	0,1%	10,0%	43,7%	6,3%	
Mulde		alpha-HCH	Bm, D, S	-21,6 %/a +/- 7,7 %/a	2,6 %/a	0,1 %/a	11,2%	17,1%	51,2%	12,0%	
M		beta-HCH	Bm, D, S	-21,1 %/a +/- 9,9 %/a	0,1 %/a	2,0 %/a	30,1%	0,1%	51,0%	11,6%	
mit		Hexachlorbenzol	Bm, D, S	-8,3 %/a +/- 4,8 %/a	0,1 %/a	0,1 %/a	0,1%	19,5%	28,4%	10,5%	
e) r		o,p-DDT	Bm, D, S	3,8 %/a +/- 16,5 %/a	12,5 %/a	0,1 %/a	12,2%	18,1%	56,6%	15,0%	
Blankese)		Octachlorstyrol	Bm, D, S	-3,7 %/a +/- 4,6 %/a	0,1 %/a	3,3 %/a	6,9%	13,3%	25,3%	8,8%	
ank		p,p-DDD	Bm, D, S	-5,1 %/a +/- 6,6 %/a	0,1 %/a	7,2 %/a	0,1%	18,0%	39,3%	10,5%	
	>	p,p-DDE	Bm, D, S	-5,4 %/a +/- 3,8 %/a	1,5 %/a	4,5 %/a	0,1%	2,7%	22,4%	6,5%	
(ohne	CKW	p,p-DDT	Bm, D, S	-1,1 %/a +/- 11,4 %/a	7,6 %/a	0,1 %/a	12,5%	0,1%	60,1%	15,3%	
(o)	0	PCB 101	Bm, D, S	-5,6 %/a +/- 4,8 %/a	0,1 %/a	2,5 %/a	8,4%	15,0%	24,6%	14,6%	
Elbe		PCB 118	Bm, D, S	-7,6 %/a +/- 5,9 %/a	2,4 %/a	2,6 %/a	11,7%	12,6%	26,5%	9,7%	
田		PCB 138	Bm, D, S	-3,8 %/a +/- 4,0 %/a	0,1 %/a	2,1 %/a	0,1%	14,9%	24,1%	11,7%	
		PCB 153	Bm, D, S	-2,6 %/a +/- 4,2 %/a	0,1 %/a	0,8 %/a	0,1%	16,4%	26,5%	12,9%	
		PCB 180	Bm, D, S	-5,5 %/a +/- 3,7 %/a	0,1 %/a	0,1 %/a	2,6%	12,2%	26,2%	15,6%	
		PCB 52	Bm, D, S	-5,9 %/a +/- 4,7 %/a	0,1 %/a	5,2 %/a	5,8%	9,1%	27,6%	9,5%	
		Pentachlorbenzol	Bm, D, S	-8,6 %/a +/- 5,5 %/a	0,1 %/a	0,7 %/a	0,1%	25,3%	25,8%	12,1%	

^{*)} Bl...Brassenleber, Bm...Brassenmuskulatur, D...Dreikantmuschel, S...Schwebstoff

Seite 112 von 210

11.3 Terrestrisches Auswerteszenario

Für alle Probenahmegebiete in Deutschland kommen insgesamt 38 Analyten für eine probenartübergreifende Trendanalyse in Betracht. Von den 16 Elementen kann für die vier Analyten Nickel, Barium, Blei und Arsen ein probenartübergreifender Trend gezeigt werden. Dabei ist lediglich für Barium ein positiver Trend (Schadstoffzunahme) zu verzeichnen.

Hinsichtlich der CKWs liegt für zwei von sechs Substanzen ein signifikantes Ergebnis vor. Sowohl für p,p-DDE als auch PCB – B180 kann eine probenartübergreifende Abnahme festgestellt werden.

Für die 16 betrachteten PAKs liegt für fünf Analyten ein signifikantes Ergebnis vor. Für vier dieser Analyten (Benzo(b)naphtho[2,1-d]thiophen, Benzo[ghi]fluoranthen, Chrysen + Triphenylen, Dibenz[a,h]anthracen, Coronen) ist ein kontinuierlicher Rückgang der Schadstoffkonzentration ersichtlich. Eine Ausnahme bildet Coronen, welches probenartübergreifend eine jährliche Zunahme von 6,5 % (± 3,6 %) aufweist.

In Tabelle 11-3 sind die Ergebnisse des probenartübergreifenden Ansatzes im terrestrischen Szenario, getrennt nach Analytgruppen, zusammengefasst.

QuoData GmbH Seite 113 von 210

Tabelle 11-3: Ergebnis des probenartübergreifenden Analysenansatzes für das terrestrische Auswerteszenario (Rot hinterlegt sind signifikante globale Trends).

ید				probenart- und	Standardabweichung der zufälligen Effekte					
Gebiet		Analyt	Proben- arten*	flächenüber-	probenartspez. flächenübergr. Trend	probenartspez. flächenspez. Trend	probenartübergr. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenspez. Jahreseffekt	Residuum
		Magnesium	F, P, B, L	0,2 %/a +/- 1,2 %/a	0,1%	1,1%	1,9%	6,4%	9,8%	1,7%
		Chrom	F, P, B	-3,3 %/a +/- 3,7 %/a	0,1%	0,1%	10,9%	4,1%	31,6%	14,8%
		Mangan	F, P, B	1,0 %/a +/- 2,0 %/a	0,1%	1,0%	0,1%	9,7%	16,4%	1,4%
		Eisen	F, P, B	-1,2 %/a +/- 1,8 %/a	0,1%	1,2%	0,1%	9,1%	14,1%	2,8%
		Cobalt	F, P, B, R, L	-1,6 %/a +/- 2,6 %/a	1,7%	3,2%	3,4%	8,8%	17,2%	3,5%
		Nickel	F, P, B	-3,0 %/a +/- 2,4 %/a	0,1%	1,6%	1,8%	11,6%	17,9%	7,0%
	fe	Kupfer	F, P, B, R, S	-0,4 %/a +/- 1,7 %/a	1,2%	1,7%	2,7%	1,1%	15,8%	2,7%
	emente	Zink	F, P, B	0,7 %/a +/- 1,8 %/a	0,1%	1,5%	3,6%	6,9%	10,8%	2,7%
	em	Cadmium	F, P, B, R, L	1,6 %/a +/- 1,6 %/a	0,1%	0,1%	2,1%	9,8%	19,6%	3,3%
Deutschland	□	Barium	F, P, B	2,5 %/a +/- 2,3 %/a	0,1%	2,6%	0,1%	9,4%	18,2%	1,5%
宗		Quecksilber	F, P, B, R, L	-0,3 %/a +/- 2,7 %/a	0,9%	2,5%	3,2%	16,3%	23,9%	4,8%
ıtsc		Thallium	F, P, B	-8,7 %/a +/- 11,0 %/a	0,1%	10,4%	25,9%	40,7%	33,5%	8,8%
Je l		Blei	F, P, B, S	-6,8 %/a +/- 3,2 %/a	2,2%	1,5%	0,1%	10,0%	27,5%	6,8%
-		Schwefel	F, P, B, L	0,2 %/a +/- 1,1 %/a	0,1%	0,4%	2,7%	4,6%	8,2%	2,0%
		Arsen	F, P, B	-8,4 %/a +/- 4,7 %/a	2,5%	0,8%	7,7%	16,7%	26,5%	10,1%
		Selen	F, P, B, R, S	0,6 %/a +/- 2,2 %/a	1,2%	1,6%	0,1%	13,0%	20,0%	5,8%
		Hexachlorbenzol	R, S, L	-5,9 %/a +/- 7,1 %/a	0,1%	7,3%	0,1%	37,1%	37,0%	8,9%
		p,p-DDE	R, S, L	-6,8 %/a +/- 5,7 %/a	0,1%	7,3%	0,1%	9,9%	40,5%	4,5%
	3	p,p-DDD	R, S, L	-13,8 %/a +/- 14,1 %/a	9,4%	8,2%	10,0%	30,1%	44,3%	28,2%
	CKW	PCB - B153	R, S, L	-5,7 %/a +/- 6,9 %/a	4,6%	0,1%	4,8%	0,1%	43,4%	8,2%
		PCB - B138	R, S, L	-8,0 %/a +/- 10,5 %/a	4,8%	0,1%	16,1%	0,1%	58,1%	12,8%
		PCB - B180	R, S, L	-8,3 %/a +/- 3,9 %/a	1,7%	1,9%	0,1%	0,1%	39,0%	11,3%

^{*)} F...Fichte (einjährige Triebe), B...Buche (Blätter), P...Pyramidenpappel (Blätter), S...Stadttaube (Eiinhalt), L...Regenwurm (*L. terrestris*), R....Reh (einjährig, Leber)

Seite 114 von 210 QuoData GmbH

t				probenart- und		Standar	dabweichung de	er zufälligen Ef	fekte	
Gebiet		Analyt	Proben- arten*	flächenüber- greifender Trend	probenartspez. flächenübergr. Trend	probenartspez. flächenspez. Trend	probenartübergr. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenübergr. Jahreseffekt	probenartspez. flächenspez. Jahreseffekt	Residuum
		Phenanthren	F, P, L	-4,7 %/a +/- 6,9 %/a	0,1%	7,6%	0,1%	26,0%	24,6%	9,6%
		Fluoranthen	F, P, B, L	-2,1 %/a +/- 2,8 %/a	0,1%	3,5%	7,1%	0,1%	28,0%	6,2%
		Pyren	F, P, B, L	-1,2 %/a +/- 3,5 %/a	0,9%	2,3%	10,2%	7,0%	31,5%	7,9%
		Benzo(b)naphtho[2,1-d]thiophen	F, P, B, L	-6,1 %/a +/- 3,9 %/a	2,1%	3,7%	9,6%	0,1%	26,1%	6,6%
		Benzo[c]phenanthren	F, P, B, L	-2,6 %/a +/- 4,6 %/a	0,1%	5,7%	11,3%	12,2%	27,1%	11,2%
		Benzo[ghi]fluoranthen	F, P, B, L	-4,9 %/a +/- 3,1 %/a	0,1%	4,5%	2,9%	10,8%	29,9%	15,4%
٦		Benz[a]anthracen	F, P, B, L	-1,5 %/a +/- 5,3 %/a	0,1%	5,8%	15,7%	12,6%	31,1%	12,9%
Deutschland	ΑK	Chrysen + Triphenylen	F, P, B, L	-3,1 %/a +/- 3,1 %/a	0,4%	4,7%	8,0%	1,2%	21,5%	9,9%
Deuts		Benzofluoranthene [b+j+k]	F, P, B, L	-2,9 %/a +/- 3,4 %/a	1,2%	4,0%	9,8%	4,6%	23,2%	7,4%
		Benzo[e]pyren	F, P, B, L	-1,5 %/a +/- 3,0 %/a	0,1%	3,5%	0,1%	15,9%	26,4%	9,0%
		Benzo[a]pyren	F, P, B, L	-2,7 %/a +/- 4,1 %/a	2,1%	4,2%	8,4%	11,2%	29,9%	11,0%
		Indeno[1,2,3-cd]pyren	F, P, B, L	-2,5 %/a +/- 4,3 %/a	2,9%	3,5%	7,9%	11,5%	23,1%	8,0%
		Dibenz[a,h]anthracen	F, P, B, L	-8,9 %/a +/- 6,4 %/a	3,0%	3,1%	19,9%	15,5%	36,2%	15,4%
		Benzo[ghi]perylen	F, P, B, L	-3,6 %/a +/- 5,8 %/a	3,7%	5,9%	8,8%	0,1%	21,8%	8,2%
		Anthanthren	F, P, L	-5,4 %/a +/- 6,9 %/a	2,9%	6,9%	15,5%	0,1%	36,3%	12,1%
		Coronen	F, P, B, L	6,5 %/a +/- 3,6 %/a	0,1%	3,5%	4,7%	21,9%	23,9%	14,3%

^{*)} F...Fichte (einjährige Triebe), B...Buche (Blätter), P...Pyramidenpappel (Blätter), S...Stadttaube (Eiinhalt), L...Regenwurm (*L. terrestris*), R... Reh (einjährig, Leber)

QuoData GmbH Seite 115 von 210

11.4 Schlussfolgerung

Obgleich für einzelne Analyten probenartübergreifend und flächenübergreifend signifikante Trendentwicklungen nachweisbar sind, sind für viele Analyten deutliche Trendunterschiede unter den verschiedenen Arten und auch unter den verschiedenen Flächen zu verzeichnen. Folglich sind probenartübergreifende Aussagen immer nur analytspezifisch; Schlüsse können nicht über eine komplette Analytgruppe gezogen werden. Zudem sind aber auch die Trendunterschiede bei den Analyten mit signifikanten globalen Trends zum Teil deutlich. So kann für eine Probenart und eine Fläche die Schadstoffbelastung um 1 % pro Jahr leicht und für eine andere Probenart und eine andere Fläche aber um fast 10 % pro Jahr drastisch abnehmen.

Folglich sind probenartübergreifende Trendaussagen mit Vorsicht zu behandeln. Die Unterschiede im Akkumulationsverhalten der Probenarten, die Effekte der biologischen und nicht-biologischen Einflussfaktoren auf die Probenarten sowie lokale Effekte führen dazu, dass Vergleiche der Chemikalienbelastung der einzelnen Probenarten innerhalb und zwischen den Flächen schwierig sind. Wenngleich auch probenartübergreifende Trendaussagen schwierig sind, hat sich für probenartspezifische und flächenübergreifende Trendbetrachtungen gezeigt (Kapitel 10), dass für eine Vielzahl von Analyten flächenübergreifende Trendaussagen möglich sind.

Überprüfungen hinsichtlich redundanter Informationen erfolgen allenfalls für den Vergleich der Chemikalienbelastung in der Matrix Leber und der Matrix Muskulatur für die beiden Fischarten Brassen und Aalmutter sowie für den Vergleich der Chemikalienbelastung in Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche und der Pyramidenpappel. Die Ergebnisse des Vergleichs der Belastung in Aalmutterleber und Aalmuttermuskulatur sowie in Brassenleber und Brassenmuskulatur sind im folgenden Abschnitt 11.5 zu finden und die Ergebnisse des Vergleichs der Belastung in Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche und Pyramidenpappel im nächstfolgenden Abschnitt 11.6.

11.5 Vergleich der Belastung in Aalmutterleber und Aalmuttermuskulatur sowie in Brassenleber und Brassenmuskulatur

Nach Konzeption der Umweltprobenbank werden für die beiden beprobten Fischarten Aalmutter und Brassen sowohl die Leber als auch die Muskulatur untersucht. Dabei wird die Leber nur in Bezug auf die Elemente Blei, Cadmium, Cobalt, Kupfer, Thallium und Zink chemisch-analysiert. Da auch die Muskulatur in Bezug auf die Belastung von Blei, Kupfer und Thallium untersucht wird, kann für diese drei Analyten ein Vergleich angestellt werden, inwieweit sich Trends und mittlere Konzentrationsniveaus der Zeitreihen einer Probenahmefläche zwischen Muskulatur und Leber unterscheiden.

Seite 116 von 210 QuoData GmbH

Mittels eines statistischen t-Tests erfolgt die Prüfung auf signifikante Niveau- und Trendunterschiede zwischen den beiden Matrizes, nachdem die flächen- und matrixspezifischen Trends und Niveaus durch den um biometrische Einflussgrößen erweiterten Basisansatz ermittelt worden sind.

11.5.1 Vergleich der Aalmuttermatrizes

Aufgrund des hohen Anteils an Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze für Thallium in Aalmuttermuskulatur wurde dieser Analyt in der Trendanalyse nicht berücksichtigt, so dass auch ein gesicherter Vergleich zur Thalliumbelastung in Aalmutterleber entfällt.

Die Blei- und Kupferbelastung in der Aalmutterleber ist in allen drei Probenahmeflächen signifikant höher als die Belastung in der Muskulatur, was durch folgende Abbildung 11-2 verdeutlicht wird.

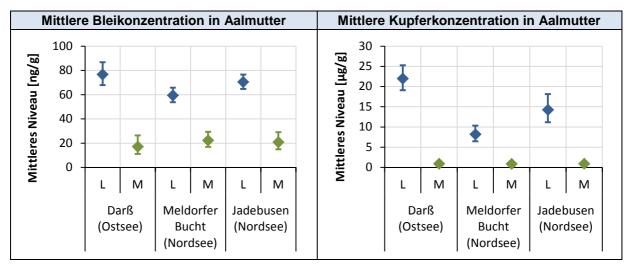


Abbildung 11-2: Mittels Basisansatz ermitteltes Konzentrationsniveau einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für die Blei- und Kupferbelastung in Aalmutterleber (blau) und Aalmuttermuskulatur (grün), separat für die drei Probenahmeflächen

In Bezug auf die ermittelten Trends fallen die Unterschiede deutlich geringer aus. Innerhalb der Ostseefläche und dem Jadebusen in der Nordsee sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Trendverläufen der Leber und der Muskulatur nachweisbar, aber gleichwohl für die Meldorfer Bucht, wo der Anstieg der Blei- und Kupferkonzentration in der Leber deutlich höher ausfällt. Ein analoger Vergleich zum Niveau findet sich desgleichen für den Trend in folgender Abbildung 11-3.

QuoData GmbH Seite 117 von 210

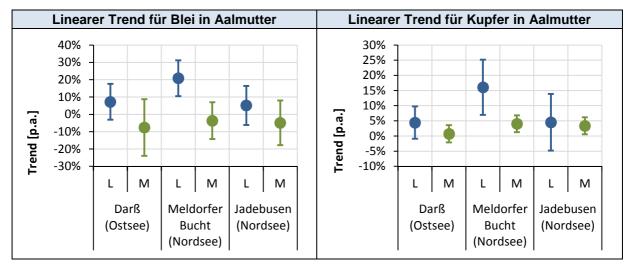


Abbildung 11-3: Mittels Basisansatz ermittelter Trend [p.a.] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für die Blei- und Kupferbelastung in Aalmutterleber (blau) und Aalmuttermuskulatur (grün), separat für die drei Probenahmeflächen.

11.5.2 Vergleich der Brassenmatrizes

Die Probenahmenflächen Belauer See, Blankenese, Ulm und Weil blieben aufgrund des hohen Anteils an Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze in der Trendanalyse für Thallium in Brassenmuskulatur unberücksichtigt, so dass diese Flächen für einen gesicherten Vergleich der Belastung von Thallium in Brassen auch unberücksichtigt werden.

Ähnlich zu den Ergebnissen bei den Aalmuttern gibt es über alle 17 Probenahmeflächen eine signifikant höhere Belastung an Blei und Kupfer in der Brassenleber als in der Brassenmuskulatur, abgesehen von Blei im Belauer See, wobei die Berechnungen lediglich auf vier Probenahmejahren basieren. Auch die Thalliumbelastung fällt in der Leber höher im Vergleich zur Muskulatur aus, doch für die Rheinflächen Bimmen, Iffezheim und Koblenz sowie der Donaufläche Kelheim sind diese höheren Belastungen nicht signifikant.

In Bezug auf den linearen Trendverlauf sind über alle Kombinationen aus Probenahmefläche und Analyt nur drei Fälle zu verzeichnen, in denen signifikante Trendunterschiede zwischen Brassenleber und Brassenmuskulatur vorliegen. Dies gilt für die Bleibelastung in Cumlosen an der Elbe und Kelheim an der Donau. Der dritte Fall mit Kupfer und Belauer See ist erneut unter Einschränkung, weil die Anzahl der Probenahmejahre nur fünf beträgt. Die paarweisen Trendvergleiche für jede Fläche sind separat für die drei untersuchten Analyten in der folgenden Abbildung 11-4 gegenübergestellt.

11.5.3 Zusammenfassung

Für die beiden beprobten Fischarten der Umweltprobenbank Brassen und Aalmutter weist die Leber deutlich höhere Metallbelastungen auf als die Muskulatur. Doch trotz signifikanter Niveauunterschiede existieren Trendunterschiede innerhalb einer Fläche nur vereinzelt. Es bedarf zusätzlichen Untersuchungen, warum die Metallbelastungen in der Aalmutterleber in der Meldorfer Bucht so stark zugenommen haben. Die Bleikonzentration stieg jährlich um mehr als 20 % in der Leber, fiel aber durchschnittlich um 4 % jährlich in der Muskulatur.

Seite 118 von 210 QuoData GmbH

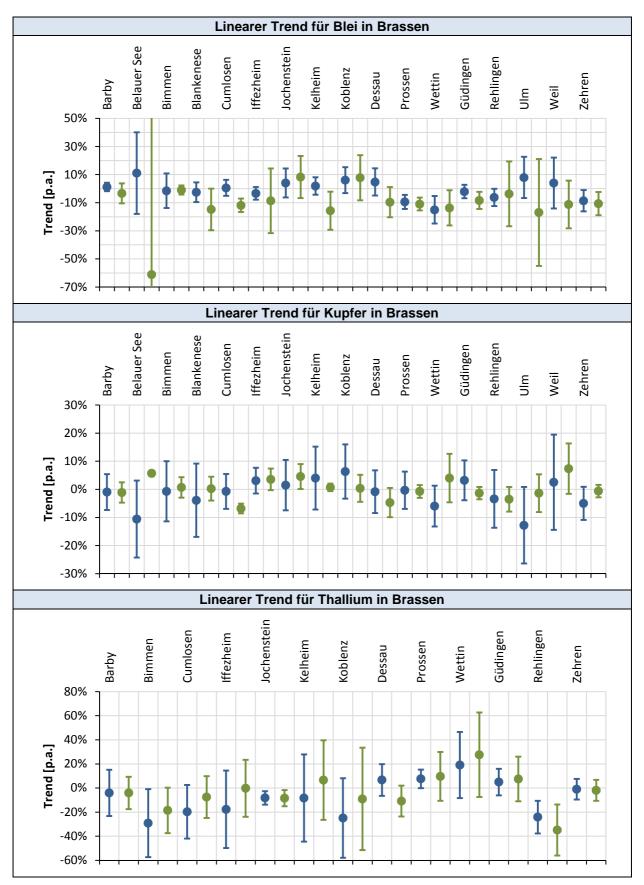


Abbildung 11-4: Mittels Basisansatz ermittelter Trend [p.a.] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für die Blei-, Kupfer- und Thalliumbelastung in Brassenleber (blau) und Brassenmuskulatur (grün), separat für die 17 Probenahmeflächen.

QuoData GmbH Seite 119 von 210

11.6 Vergleich der Belastung in Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche und Pyramidenpappel

In der Dübener Heide werden aufgrund der Dominanz der Kiefernbestände gegenüber der Fichtenbestände stellvertretend für die einjährigen Triebe der Fichte die einjährigen Triebe der Kiefer beprobt. Gleichermaßen verhält es sich mit der ersatzweisen Beprobung von Blättern der Pyramidenpappel anstelle der Buchen in den Probenahmegebieten Saarländischer Verdichtungsraum und Dübener Heide im Zeitraum 2003 bis 2012.

Diese Beprobung von stellvertretenden Probenarten führt auf Basis der vorliegenden Messdaten zu der Frage, inwieweit die flächenspezifischen Trends und Schadstoffniveaus der Kiefer und Pappel mit den ermittelten flächenübergreifenden Trends und Schadstoffniveaus der Fichte bzw. Buche übereinstimmen. Zur Untersuchung wurde der t-Test angewandt und für jeden Analyten geprüft, ob sich der über alle Probenahmeflächen der Fichte ermittelte Trend signifikant von dem Trend für die einzelne Probenahmefläche der Kiefer in der Dübener Heide unterscheidet. Gleiches wurde für das Konzentrationsniveau durchgeführt. Der t-Test wurde auch für den Vergleich der Buche gegenüber der Pyramidenpappel angewandt mit dem Unterschied, dass für die Pyramidenpappel nicht drei flächenspezifische Trends bzw. flächenspezifische Niveaus einzeln, sondern der über die drei beprobten Flächen (Saartal, Leipzig und Halle) ermittelte einheitliche Trend bzw. das einheitliche Niveau Betrachtung betrachtet wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11-4 festgehalten.

Tabelle 11-4: Anzahl der Analyten pro Probenklasse, für die es signifikante flächenübergeifende Trend- bzw. Niveauunterschiede zwischen Fichte und Kiefer sowie zwischen Buche und Pyramidenpappel gibt.

Probenarten	Analytgruppe	Bei wievielen Analyten gibt es signifikante			
Frobellattell	Analytgruppe	Trendunterschiede?	Niveauunterschiede?		
Fichte vs. Kiefer,	Elemente	3 (Pb, Ba, Tl) von 16 (18,8 %)	6 von 16 (37,5 %)		
(einjährige Triebe)	PAK	0 von 16 (0,0 %)	5 von 16 (37,5 %)		
Buche vs. Pyramiden-	Elemente	0 von 13 (0,0 %)	7 von 13 (53,8 %)		
pappel, (Blätter)	PAK	0 von 9 (0,0 %)	8 von 9 (88,9 %)		

Die stellvertretenden Arten zeigen, vor allem bei den Blättern, sehr beträchtliche Unterschiede in den Niveaus. Die Ursache hierfür ist in den unterschiedlichen Standorten der Probenarten zu sehen, da die Pyramidenpappel in den urbanen Belastungsräumen und die Buche im Hintergund von Belastungsräumen beprobt wird.

Im Gegensatz dazu können allerdings für die Trendverläufe ähnliche Entwicklungen beider Probenarten ausgemacht werden. Lediglich bei den einjährigen Trieben sind für Blei, Barium und Thallium signifikante Trendunterschiede zwischen den Probenahmeflächen der Fichte und der Kiefer in der Dübener Heide auszumachen.

Seite 120 von 210 QuoData GmbH

12 Vergleich mit Sonderuntersuchungen

Entsprechend der Leistungsbeschreibung sollen die chemisch-analytischen Messergebnisse der Umweltprobenbank auch mit chemisch-analytischen Messergebnissen anderer Umweltmonitoring-programme verglichen werden mit dem Ziel, festzustellen, inwieweit sich die unterschiedlichen Monitoringprogramme ergänzen.

Die Ergebnisse dieser Vergleiche sind Thema dieses Kapitels. Dabei werden in den folgenden Abschnitten die insgesamt vier unterschiedlichen Umweltmonitoring-programmen separat thematisiert.

12.1 Vergleich mit Küstenvögeln des IfV

Für das marine Auswerteszenario erfolgt ein Vergleich der Messdaten der Probenart Silbermöwe aus der Umweltprobenbank mit denen der Flussseeschwalben und Austernfischer des Instituts für Vogelforschung "Vogelwarte Helgoland" (IfV).

12.1.1 Datengrundlage

Der vorzunehmende Vergleich zielt ab auf die Unterschiedlichkeit der Schadstoffbelastung in den Eiern der drei Küstenvögel Silbermöwe, Fluss-Seeschwalbe und Austernfischer. Um die Unterschiedlichkeit angemessen zu überprüfen, wird der Vergleich auf Basis der gleichen Probenahmeflächen durchgeführt. Das IfV bestimmt an mehr als 10 Standorten die Belastung der Vogeleier. Dabei werden auch Eier der beiden Probenahmeflächen der Silbermöwe in der Nordsee Trischen (Meldorfer Bucht) und Mellum (Jadebusen) genommen, wobei die Fluss-Seeschwalbe auf der von Mellum ungefähr 10 km Luftlinie entfernten Minsener Oog beprobt wird. Da die Minsener Oog aber auch dem Jadebusen zugehörig ist, können die Messergebnisse verglichen werden. Folglich begrenzt sich die Gegenüberstellung der Daten der Umweltprobenbank und des IfV auf zwei Probenahmeflächen.

Die Auswertungen basieren wiederum auf 10-Jahres-Zeitreihen und damit den Probenahmezeitraum von 2003 bis 2012.

Insgesamt beschränken sich die möglichen Untersuchungen auf 15 Schadstoffe (Quecksilber, alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, Hexachlorbenzol, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138, PCB 180, pp-DDE, pp-DDD und pp-DDT), die von der Analytik beider Programme berücksichtigt werden.

Für Silbermöwe liegt bei den Analyten alpha-HCH, gamma-HCH und PCB 28 der Anteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgreze über 50 %, so dass diese Analyten für eine Trendanalyse und den Vergleich mit Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe unberücksichtigt bleiben. Ebenso bleibt pp-DDT unberücksichtigt, da für Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe der Anteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze über 40 % beträgt.

Folglich finden 11 Analyten in den Trend- und Niveauvergleichen Berücksichtigung. Eine grafische Gegenüberstellung der Messwertzeitreihen dieser 11 Analyten vom Eiinhalt der Silbermöwe, Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe ist zur Information im Anhang 15.2.1zu finden.

QuoData GmbH Seite 121 von 210

12.1.2 Ergebnisse des Trend- und Niveauvergleichs

Im Gegensatz zur Umweltprobenbank, wo pro Jahr sechs Einzelproben eines Homogenats bestimmt werden, werden vom IfV 10 einzelne Eier untersucht. Dennoch kann eine Auswertung der IfV-Messergebnisse auch mittels der beschriebenen Analysenansätze vorgenommen werden. Aufgrund der geringen Anzahl von nur zwei gleichen Probenahmeflächen und von unterschiedlichen Probenahmestrategien erfolgt eine Niveau- und Trendberechnung mittels des Basisansatzes, d. h. spezifisch für jede Probenart und jede der beiden Flächen. Die ermittelten Werte sowie die dazugehörigen Unsicherheiten (± zweifacher Standardfehler) sind in den nachfolgenden beiden Abbildungen veranschaulicht, in Abbildung 12-1 für den Trend und in Abbildung 12-2 für das mittlere Konzentrationsniveau.

Die Prüfung, ob sich Trends bzw. Niveaus zwischen zwei Probenarten innerhalb einer Fläche oder zwischen den Flächen für eine Probenart signifikant unterscheiden, erfolgt anschließend mittels eines statistischen t-Tests.

- Für alle drei Küstenvögel und alle 11 betrachteten Analyten können keine signifikanten Trendunterschiede zwischen den beiden Flächen Trischen und Mellum (bzw. Minsener Oog) verzeichnet werden.
- Innerhalb einer Fläche gibt es zwischen den beiden vom IfV geprüften Küstenvögeln keine signifikanten Unterschiede der Trends für alle 11 betrachteten Analyten.
- Zwischen Silbermöwe und Austernfischer gibt es sowohl bei Mellum als auch bei Trischen signifikante Trendunterschiede für die Analyten PCB 118 und PCB 52. Während die Belastung von PCB 118 in den Eiern der Austernfischer pro Jahr um nahezu 3 % zugenommen hat, nahm diese in Silbermöweneiern um 6 % auf Trischen und 8 % auf Mellum jährlich ab.
- Sowohl bei Mellum als auch bei Trischen unterscheiden sich die Trends zwischen Silbermöwe und Fluss-Seeschwalbe für PCB 52 signifikant.

Da die ermittelten Trends von PCB 52 für Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe mit Vorsicht zu betrachten sind, weil der Anteil von Werten kleiner der Bestimmungsgrenze bei knapp 30 % liegt, kann zusammenfassend festgehalten werden, dass es zwischen den drei verschiedenen Probenarten keine signifikanten Unterschiede der Jahrestrends gibt, abgesehen für PCB 118 zwischen Silbermöwe und Austernfischer.

Gleichwohl müssen zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den mittleren Konzentrationsniveaus konstatiert werden. So unterscheiden sich z. B. die mittleren Quecksilberbelastungen zwischen den Küstenvögeln signifikant, was allerdings aufgrund des unterschiedlichen Nahrungsspektrums nicht unerwartet ist. Eine zusammenfassende Übersicht, für welche Analyten die mittlere Schadstoffbelastung zwischen den Küstenvögeln signifikant verschieden ist, ist in Tabelle 12-1 angeführt. Interessanterweise fällt die ermittelte mittlere Schadstoffbelastung von Trischen bei allen drei Vogelarten und allen 11 untersuchten Analyten höher aus als die mittlere Schadstoffbelastung von Mellum. Ursache für die erhöhten Konzentrationen in Trischen ist vermutlich der Eintrag der Stoffe über die Elbe.

Seite 122 von 210 QuoData GmbH

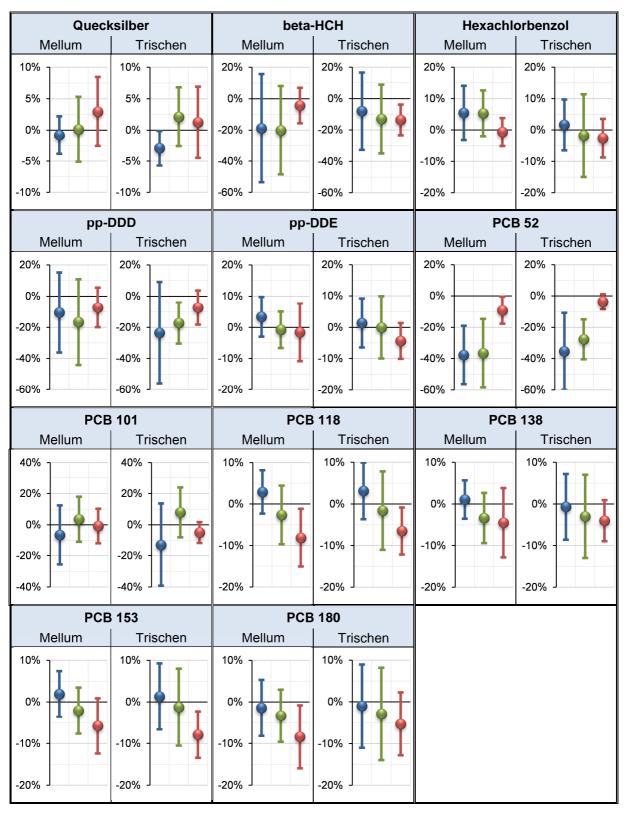


Abbildung 12-1: Mittels Basisansatz ermittelter Trend [p.a] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für die Schadstoffbelastung der Eier von Austernfischer (blau), Fluss-Seeschwalbe (grün) und Silbermöwe (rot), separat für 11 Analyten und den Probenahmeflächen Mellum und Trischen.

QuoData GmbH Seite 123 von 210

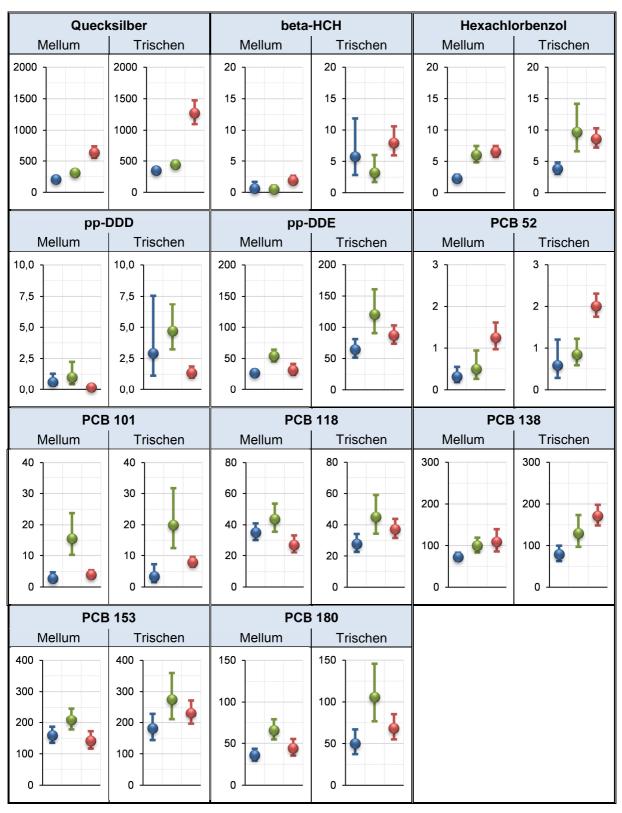


Abbildung 12-2: Mittels Basisansatz ermitteltes mittleres Konzentrationsniveau [ng/g] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für die Schadstoffbelastung der Eier von Austernfischer (blau), Fluss-Seeschwalbe (grün) und Silbermöwe (rot), separat für 11 Analyten und den Probenahmeflächen Mellum und Trischen.

Seite 124 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 12-1: Übersicht der Analyt-Flächen-Kombinationen bzgl. der Frage, ob signifikante Niveauunterschiede zwischen den Küstenvögel vorliegen oder nicht.

	Probe-	Signifikante Niveauunterschiede zwischen					
Analyt	nahme- fläche	Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe	Austernfischer und Silbermöwe	Fluss-Seeschwalbe und Silbermöwe			
Quecksilber	Mellum	ja	ja	ja			
Queckslibel	Trischen	ja	ja	ja			
beta-HCH	Mellum	nein	ja	ja			
Deta-HCH	Trischen	nein	nein	ja			
Hexachlor-	Mellum	ja	ja	nein			
benzol	Trischen	ja	ja	nein			
pp-DDD	Mellum	nein	ja	ja			
рр-ооо	Trischen	nein	nein	ja			
pp-DDE	Mellum	ja	nein	ja			
pp-DDL	Trischen	ja	ja	nein			
PCB 52	Mellum	nein	ja	ja			
PCB 32	Trischen	nein	ja	ja			
PCB 101	Mellum	ja	nein	ja			
PCB 101	Trischen	ja	ja	ja			
PCB 118	Mellum	nein	ja	ja			
1 05 110	Trischen	ja	ja	nein			
PCB 138	Mellum	ja	ja	nein			
1 00 130	Trischen	ja	ja	nein			
PCB 153	Mellum	ja	nein	ja			
1 00 100	Trischen	ja	nein	nein			
PCB 180	Mellum	ja	nein	ja			
F CB 100	Trischen	ja	nein	ja			

12.2 Vergleich mit Schwebstoffproben der LAWA

Für das limnische Auswerteszenario werden die Messdaten der Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank mit den Messdaten für räumlich benachbarte Schwebstoffproben der Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) verglichen.

12.2.1 Datengrundlage

Zur Überprüfung, inwieweit sich die Messergebnisse beider Monitoringprogramme gleichen, werden zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit die relevanten Probenahmestellen der Umweltprobenbank passenden Messstationen der LAWA gegenübergestellt. Die Zuordnungen, die zum Teil auf denselben Stationen basieren, sind im Folgenden zusammengefasst.

QuoData GmbH Seite 125 von 210

Tabelle 12-2: Probenahmeflächen der UPB und Messstationen der LAWA.

Fluss	Probenahmefläche der UPB	Messstation der LAWA
Saar	Güdingen	Saarbrücken Güdingen
	Weil	Weil
Rhein	Koblenz	Koblenz/Rhein
	Bimmen	Kleve-Bimmen
Donau	Jochenstein	Jochenstein
	Prossen (km 13)	Schmilka (km 4)
Elbe	Zehren	Zehren
Eibe	Cumlosen (km 470)	Schnackenburg (km 474)
	Blankenese (km 634)	Seemannshöft (km 629)
Saale	Wettin (70 km vor Elbmündung)	Groß Rosenburg (Elbmündung)
Mulde	Dessau	Dessau

Für drei Messstationen sind jedoch die verfügbaren Schwebstoffdaten der LAWA für eine statistische Auswertung nicht ausreichend. Da für Weil keine Schwebstoffdaten der Jahre 2003 bis 2011 vorliegen, und für Schnackenburg sowie für Jochenstein nur Daten von zwei Jahren verfügbar sind, bleiben diese drei Messstationen in dem Vergleich unberücksichtigt.

In der Umweltprobenbank werden am Ende eines Jahres die Monatsproben zu einem Jahreshomogenat zusammengeführt und davon sechs Einzelproben analysiert. Im Gegensatz dazu lässt die LAWA, je nach Bundesland, entweder Mischproben oder Einzelproben eines Monats in Einzelbestimmung auf ein bestimmtes Spektrum hin analysieren.

Die Analyse umfasst sowohl in der Umweltprobenbank als auch in der LAWA insgesamt 31 Analyten, welche für den vorzunehmenden Vergleich genutzt werden. Für die Analytgruppe der Element sind das Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink, für die CKW Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, 2,4'-DDT, PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 sowie PCB-118 und für die Gruppe der PAK Anthracen, Benzo-b-fluoranthen, Benzo-k-fluoranthen, Benzo[g,h,i]perylen, Benzo[a]pyren, Fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren.

Da Messdaten zu Schwebstoffproben in der Umweltprobenbank aus den Jahren von 2005 bis 2010 vorhanden sind, wird sich der Vergleich zum Datenbestand der LAWA auf diesen Zeitraum eingrenzen.

12.2.2 Ergebnisse des Trend- und Niveauvergleichs

Aufgrund der unterschiedlichen Datenbasis für Schwebstoffproben, d.h. Jahresdaten in der Umweltprobenbank und Monatsdaten der LAWA, erfolgt der Trendvergleich zwischen beiden Monitoringprogrammen nicht mithilfe des linearen Basisansatzes. Der für die Jahresdaten verwendete lineare Basisansatz ist bei Monatsdaten aufgrund starker saisonaler Schwankungen (u.a. Frühjahrshochwasser und Sommerniedrigwasser) nicht einsetzbar.

Alternativ bietet sich ein abflussadjustierter Regressionsansatz an, mit welchem sich die abflussinduzierte saisonale Abhängigkeit der Konzentration herausrechnen lässt. Hierzu wird ein

Seite 126 von 210 QuoData GmbH

generalisiertes additives Modell (GAM) eingesetzt, ein spezielles Regressionsverfahren, mittels dessen sich komplexe Datenbeziehungen mit nicht-linearen Anteilen modellieren lassen. Das auf die Schwebstoffdaten der LAWA angewandte GAM-Modell lässt sich formal beschreiben durch

$$y_t = \alpha + f(t) + g_1(Q_t) + g_2(1/Q_t) + \varepsilon,$$

wobei y_t den gemessenen logarithmierten Messwert zum Zeitpunkt t, Q die Abflussmenge und f, g_1 sowie g_2 zu schätzende Glättungsfunktionen darstellen.

Mittels der vom Bundesamt für Gewässerkunde (BfG) bereitgestellten Abflussdaten für die Flüsse Elbe, Saale und Mulde kann unter Verwendung des frei verfügbaren Statistikprogrammes R zumindest für die fünf Messstationen Schmilka, Zehren, Seemannshöft, Groß Rosenburg und Dessau ein abflussinduziertes GAM-Modell berechnet werden.

Die grafischen Veranschaulichungen finden sich exemplarisch für PCB 101 in Zehren sowie Zink in Prossen in der folgenden Abbildung 12-3 und für alle berechneten Kombinationen im Abschnitt 15.2.2 des Anhangs.

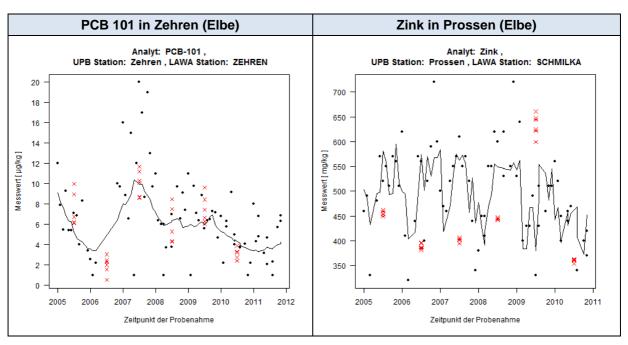


Abbildung 12-3: Abflussinduziertes GAM-Modell für die Schwebstoffdaten der LAWA. Dargestellt sind die Modellkurve in schwarz, die Messwerte der LAWA-Messstation als schwarze Punkte und die Messwerte der Probenahmefläche der Umweltprobenbank als rote Kreuze in der Mitte eines Probenahmejahres.

Die Anpassung der Modellkurve an die Messwerte der LAWA ist recht gut. Die einbezogenen Abflussmengen gestatten die Reproduzierung der starken monatlichen Schwankungen der Schadstoffkonzentrationen. Gleichwohl muss konstatiert werden, dass die Niveauunterschiede zwischen den Daten der LAWA und der Umweltprobenbank relativ groß ausfallen. Während für die Belastung an PCB 101 in Zehren (siehe linkes Bild) die Jahreswerte der Umweltprobenbank gut zu den monatlichen Messwerten der LAWA passen, fallen die Messwerte der LAWA von Zink in Prossen (siehe rechtes Bild) deutlich höher im Vergleich zur Umweltprobenbank aus. Diese Tendenz von

QuoData GmbH Seite 127 von 210

höheren Messwerten der LAWA kann durch die nachfolgende Abbildung bestätigt werden. Darin ist zum Vergleich der Niveaus die relative Abweichung des gemessenen durchschnittlichen Jahreswertes der LAWA vom gemessenen Jahresmittelwert der Umweltprobenbank abgebildet, separat für die fünf Probenahmeflächen und die untersuchten Schadstoffe. Da ein adäquater Vergleich zwischen den unterschiedlich modellierten Zeitreihen (abflussinduziertes GAM-Modell für die monatlichen Schwebstoffdaten der LAWA und ein gemischtes lineares Modell für die jährlichen Schwebstoffdaten der Umweltprobenbank) Schwierigkeiten in sich birgt, erfolgt eine Gegenüberstellung der Niveaus auf Grundlage der konkret gemessenen Werte des Probenahmejahres 2007, dem mittleren Jahr der untersuchten Zeitreihen von 2005 bis 2010.

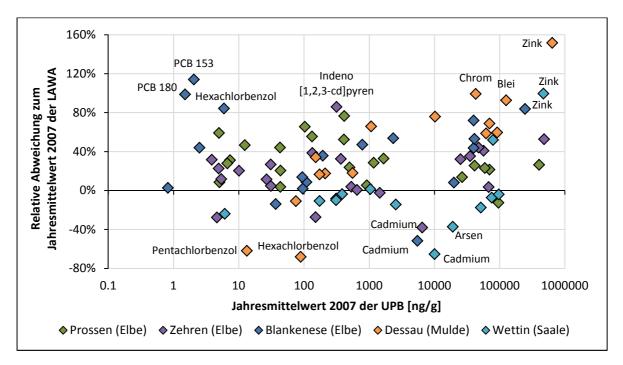


Abbildung 12-4: Vergleich der Jahresmittelwerte der gemessenen Schadstoffkonzentrationen in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank und der LAWA bzgl. des Probenahmejahres 2007.

In ungefähr drei Viertel aller untersuchten Kombinationen aus Probenahmefläche/Messstation und Analyt sind die Messwerte der LAWA für die einzelnen Schadstoffkonzentrationen in Schwebstoff höher. Zur besseren Vergleichbarkeit werden Kombinationen mit einem hohen Anteil an Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze unberücksichtigt gelassen. Werden Abweichungen von 30 % als tolerabel betrachtet, fallen in etwa 45 % aller untersuchten Fälle die LAWA Ergebnisse höher als 30 % aus und in lediglich annähernd 7 % aller untersuchten Fälle die Ergebnisse der Umweltprobenbank 30 % höher aus. Sehr große Unterschiede sind vor allem für die beiden Probenahmeflächen Blankenese und Dessau zu verzeichnen sowie die Analyten betreffend für die Elemente, vorwiegend Zink und Cadmium. Diese deutlichen Unterschiede sind wohlmöglich auf die verschiedenen Probenahmeverfahren und Analyseverfahren der Länder zurückzuführen. Auch können unterschiedliche Probenahmemengen der einzelnen Monatsproben, die in der Umweltprobenbank zu einer Jahresmischprobe zusammengeführt werden, zu diesen Differenzen führen.

Seite 128 von 210 QuoData GmbH

Aufgrund der Unterschiede in den mittleren Konzentrationsniveaus, in den Probenahme- und Analysenverfahren und vor allem in der zeitlichen Bestimmung der Schadstoffbelastung und den damit einhergehenden Unsicherheiten wird auf einen Trendvergleich zwischen beiden Monitoringprogrammen verzichtet.

12.3 Vergleich mit Bodenproben der BZE II

Für das terrestrische Auswerteszenario eignet sich ein Vergleich der Messdaten der Bodenproben der Umweltprobenbank mit verfügbaren Daten aus der zweiten Bodenzustandserhebung im Wald (BZE II) des Bundes.

12.3.1 Datengrundlage

In den Jahren 2006 bis 2008 wurde die zweite bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald durchgeführt. Zur Verfügung gestellt wurden die gemessenen Gehalte organischer Spurenstoffe in Waldböden von insgesamt 475 Erhebungsstandorten, die in einem flächendeckenden 16 km x 16 km-Stichprobenraster in Deutschland lagen. Beprobt wurden an jedem Standort jeweils 3 Horizonte; Auflagehumus, Mineralboden bis 5 cm Tiefe und Mineralboden von 5 cm bis 10 cm Tiefe. Die insgesamt 1425 Proben (= 475 Standorte x 3 Bodenhorizonte) wurden jeweils in Einzelbestimmung auf die Belastung 34 verschiedener Analyten hin untersucht.

In Absprache mit dem Umweltbundesamt erfolgte ein Vergleich der Messdaten für insgesamt vier Summenparameter:

- Summe PCB
 - (Summe aller PCB, welche sowohl in BZE II als auch in der UPB bestimmt wurden, d.h. Summe der 6 PCB: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180)
- Summe DDX
 - (Summe aller DDX, welche sowohl in BZE II als auch in der UPB bestimmt wurden, d.h. Summe der 4 DDX: p,p-DDE, p,p-DDD, o,p-DDT und p,p-DDT)
- Summe der niedermolekularen 16 EPA-PAK
 (Summe der 16 EPA-PAK mit 2 oder 3 Ringen, welche sowohl in BZE II als auch in der UPB bestimmt wurden, d.h. Summe der 3 PAK: Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen)
- Summe der höhermolekularen 16 EPA-PAK
 (Summe der 16 EPA-PAK mit mind. 4 Ringen, welche sowohl in BZE II als auch in der UPB bestimmt wurden, d.h. Summe der 9 PAK: Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen)

Zur Berechnung wurden die logarithmierten Mittelwerte verwendet. Messwerte kleiner der Bestimmungsgrenze wurden mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze berücksichtigt.

QuoData GmbH Seite 129 von 210

12.3.2 Methodik

Ein Vergleich auf Basis der verfügbaren Bodendaten der UPB (CKW und PAK der Jahre 2002 und 2006) kann nicht mit Hilfe der Analysenansätze realisiert werden, da Niveaus, Trends und zufällige Schwankungen (Jahreseffekte, analytische Messunsicherheit) nur mit einer sehr hohen Unsicherheit bestimmt werden können. Aber bei den verfügbaren Bodendaten, sowohl der UPB als auch der BZE II, handelt es sich um Aufnahmen der Belastungssituation aus dem Jahr 2006 / 2007. Aufgrund des bundesweiten Monitorings im BZE II Projekt können jedoch die UPB Daten verifiziert werden: Stimmen unter der Annahme, dass sich räumliche Verteilungen fortsetzen, die gemessenen Gehalte der UPB Probenahmeflächen mit denen der BZE II Standorte überein?

Zur Beantwortung dieser Frage findet das geostatistische Kriging Verfahren Anwendung, wodurch basierend auf umliegend gemessenen Werten Aussagen über nicht gemessene Standorte gemacht werden können. Mit Hilfe des Kriging Verfahrens wird auf Grundlage der Messwerte der BZE II Standorte und unterstellter räumlicher Zusammenhänge ein Vertrauensbereich berechnet, indem der Messwert einer UPB Probenahmefläche liegen müsste. Anschließend kann der tatsächlich gemessene Wert in der UPB mit dem hergeleiteten Vertrauensbereich verglichen werden. Der räumliche Zusammenhang beruht dabei auf der Annahme, dass Werte in der Nähe ähnlicher sind, als weit entfernte. Die Information über diese Korrelation zwischen den Messpunkten wird genutzt, um die Gewichtung der Messwerte zu verbessern.

Der Ablauf der Datenauswertung lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen:

- Berechnung des empirisches Variogramms (räumlicher Zusammenhang zwischen Messwerten) auf Grundlage der Messwerte der BZE II Standorte
- Anpassung einer theoretischen Variogrammfunktion (um den räumlichen Zusammenhang für jeden Abstand ermitteln zu können, wird das empirische Variogramm durch eine passende Funktion angenähert.)
- 3. Untersuchen der Daten auf Anisotropie (ist der räumliche Zusammenhang nicht nur von der Entfernung abhängig, sondern auch von der Richtung (Nord-Süd, Ost-West)
- 4. Vorhersage des Messwertes an der UPB Probenahmefläche mittels Kriging Algorithmus und Bestimmung des 95 % Konfidenzintervalls
- 5. Überprüfung, ob tatsächlich gemessener Mittelwert in der UPB innerhalb des ermittelten Konfidenzintervalls liegt
- 6. Durchführung der Punkte 4. und 5. für alle Probenahmeflächen (10 − 12).

Die numerische Implementierung erfolgte mit Berechnungsmodulen in R.

12.3.3 Ergebnisse des Vergleichs

In der Bodenzustandserhebung wurde der Mineralboden bis zu einer Tiefe von 10 cm in zwei Tiefenstufen beprobt. Zum Zweck eines Vergleichs mit den Messdaten des Oberbodens in der UPB wurden die Analysenergebnisse der beiden Oberbodenschichten der BZE II zu einem Gesamtergebnis gemittelt. Gleichwohl muss berücksichtigt werden, dass die Schichtdicke des Oberbodens an den unterschiedlichen Probenahmeflächen der UPB variiert und zum Teil tiefer

Seite 130 von 210 QuoData GmbH

ausfällt. Eine zweite Gegenüberstellung erfolgte für die in beiden Programmen beprobte Humusauflage (bzw. Wurzelfilz).

Die auf dem Kriging Verfahren beruhenden Ergebnisse für den Vergleich zwischen BZE II Daten und UPB Bodendaten sind in den beiden nachfolgenden Abbildungen grafisch veranschaulicht, für die Humusauflage in der Abbildung 12-5 und für den Oberboden in der Abbildung 12-6.

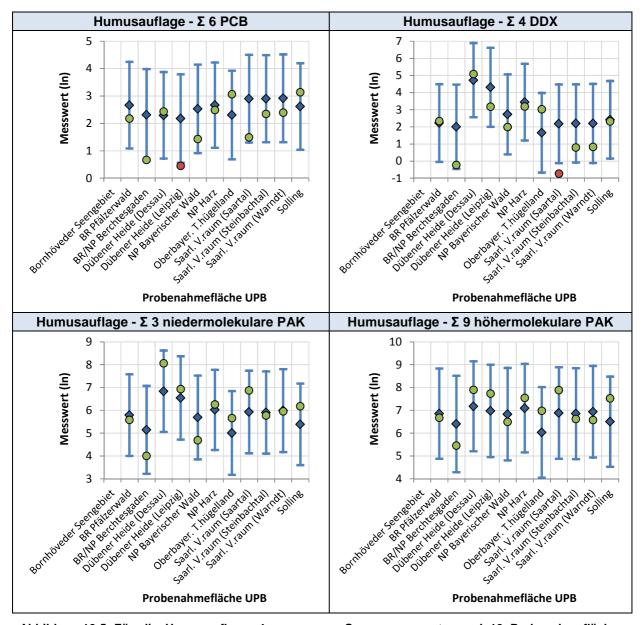


Abbildung 12-5: Für die Humusauflage, 4 gemessene Summenparameter und 12 Probenahmeflächen vergleichende Darstellung des auf Basis der vorliegenden BZE II Daten geschätzten Kriging Wertes (blaue Raute) und dazugehörigem Unsicherheitsintervall (blaue Linien) mit dem mittleren Messwert für 2006 aus der UPB.

QuoData GmbH Seite 131 von 210

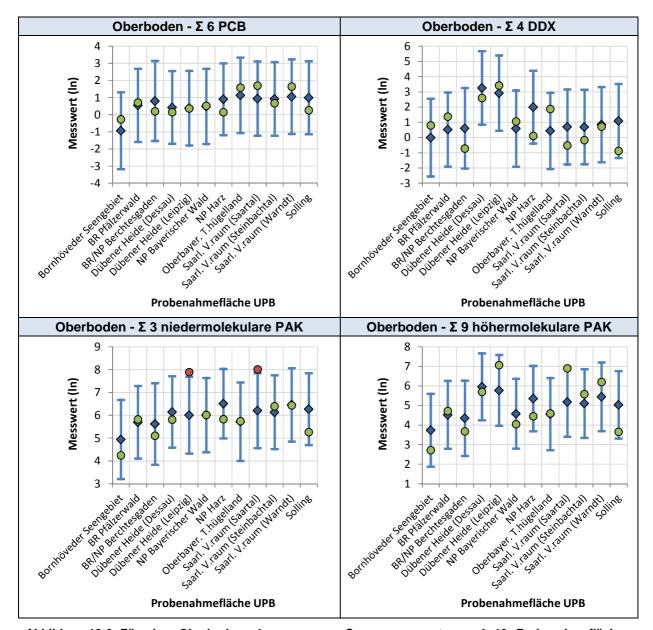


Abbildung 12-6: Für den Oberboden, 4 gemessene Summenparameter und 12 Probenahmeflächen vergleichende Darstellung des auf Basis der vorliegenden BZE II Daten geschätzten Kriging Wertes (blaue Raute) und dazugehörigem Unsicherheitsintervall (blaue Linien) mit dem mittleren Messwert für 2006 aus der UPB.

Unter der Betrachtung von insgesamt 12 Probenahmeflächen, 4 gemessenen Summenparametern und 2 Bodentypen gab es nur in 12 von 96 Fällen (12,5 %) eine signifikante Abweichung zwischen berechnetem Kriging-Wert, welcher sich unter Voraussetzung der räumlichen Korrelation theoretisch ergeben müsste, und dem praktisch gemessenem Wert am Standort der Umweltprobenbank. Berücksichtigt man den Umstand, dass das statistische Testverfahren eine falsch positive Rate von 5 % aufweist (Signifikanzniveau = 5 %), könnte es sich bei den beobachteten 12 Fällen auch um zufällige Ergebnisse handeln. Außerdem ist die analytische Unsicherheit des UPB Wertes unberücksichtigt. Da zudem die Abweichungen in den 4 Fällen nicht sehr deutlich ausfallen, können auch diese Fälle als plausibel eingestuft werden.

Seite 132 von 210 QuoData GmbH

Trotz der Beprobung von ausschließlich Waldböden im BZE II Projekt eignen sich diese Daten auch, um Vorhersagen für städtische Grünflächen wie in der Dübener Heide oder im Saarländischen Verdichtungsraum anstellen zu können. Auch wenn die 4 Abweichungen gerade diese beiden Probenahmegebiete betreffen, liegen die anderen 36 Fälle aus Fläche und Analyt innerhalb der Grenzen.

Die hohen Unsicherheiten gehen aus einem deutlichen, sogenannten Nugget-Effekt hervor, welcher in den Variogrammen ausgemacht werden kann. Ein Nugget-Effekt kennzeichnet punktuell starke Belastungen, d. h. Messwerte von unmittelbar benachbarten BZE II Proben können sich deutlich unterscheiden.

Ungeachtet dessen bestätigen die Daten der zweiten Bodenzustanderhebung grundsätzlich die analytischen Bodenergebnisse der Umweltprobenbank und eröffnen prinzipiell Möglichkeiten einer Ergänzung der Monitoringprogramme.

QuoData GmbH Seite 133 von 210

12.4 Vergleich mit Daten der Luftmessnetze

Im terrestrischen Auswerteszenario wird zudem ein zweiter Vergleich vorgenommen, indem die Messdaten der Umweltprobenbank auch mit verfügbaren Daten der Luftmessnetze der Länder und des Bundes verglichen werden. Speziell sollte geprüft werden, inwiefern sich die RTM-Daten der Baumproben der Umweltprobenbank für immissionsökologische Fragestellungen, im Sinne des Eintrages von Luftschad- und Nährstoffen, heranziehen lassen.

Blätter und einjährige Triebe wurden als Akkumulationsindikatoren gewählt. Die in den Baumproben gemessenen Schadstoffgehalte sind für den einzelnen Baum in der Regel nicht direkt physiologisch relevant. Hingegen können die Gehalte in den Baumproben einen Teilfluss der trockenen Deposition, der nassen Deposition oder der Gesamtdeposition widerspiegeln.

Ferner ist zu beachten, dass die Anreicherung von Stoffen in einjährigen Trieben und Blättern über den Jahresverlauf nicht kontinuierlich erfolgt sondern sich An- und Abreicherungsphasen abwechseln (Lehndorff et al. 2010). Bei Blättern ist weiterhin zu beachten, dass die Vegetationsperiode nur von ca. April bis August andauert. Auch Wachstumseffekte (z. B. Veränderung Oberfläche zu Volmen) können bei der Anreicherung eine Rolle spielen.

Die An- und Abreicherung in den Blättern und einjährigen Trieben hängt dabei auch wesentlich von den chemischen Eigenschaften der Schadstoffe ab. So konnten Rappolder et al. 2007 zeigen, dass es für Dioxine und Furane kaum Unterschiede im Homologenprofil der Luftkonzentrationen und der Deposition gibt, dass aber in Trieben der Fichte die leichteren (niedriger chlorierten) Homologe signifikant angereichert sind. Schwere Homologe sorbieren hingegen fast ausschließlich an Partikel und können mit diesen auch abgewaschen werden.

Hinsichtlich der Entscheidung, welche Daten der Luftmessnetze (Luftkonzentration oder verschiedene Depositionsmessungen, Jahresmittelwerte oder saisonale Werte) für einen Vergleich mit dem UPB-Daten der Baumproben herangezogen werden können, fiel in Absprache mit dem Umweltbundesamt die Entscheidung auf die Jahresmittelwerte der Luftkonzentration (PM10). Für die vorliegende Analyse wurde demzufolge die Hypothese zugrundegelegt, dass die Konzentration in den Blättern und einjährigen Trieben vor allem die unmittelbare Luftkonzentration widerspiegelt. Diese Interpretation wurde bereits durch andere Studien belegt (Shen et al. 2009).

Da jedoch der Anreicherungsmechanismus in Blättern und einjährigen Trieben nicht vollständig verstanden ist, dienen die nachfolgenden Analysen ausschließlich dazu, grundlegende Fragen zur Nutzung der UPB-Baumproben für immissionsökologische Fragestellungen zu klären.

Im Folgenden werden die konkreten Fragestellungen zusammengefasst:

 Wie vergleichbar sind die Schadstofftrends von Luftmessungen und UPB-Baumproben? Wird eine gute Übereinstimmung erzielt, so ist dies ein Hinweis darauf, dass aus den UPB-Messungen Luftschadstoffgehalte für einen Standort möglicherweise rekonstruiert werden können.

Seite 134 von 210 QuoData GmbH

- Wie gut bilden die UPB-Messungen im Vergleich zu den Luftmessungen die Belastungssituation in Deutschland ab? Die Kernidee ist dabei, dass die UPB die nationalen Ökosystemtypen möglichst gut abbildet. Die ausgewählten Ökosysteme sollen als "Querschnitt der Hauptökosystemtypen bzw. Hauptökosystemkomplexe Deutschlands […] eine möglichst hohe Aussagefähigkeit bezüglich des Zustandes und der Entwicklung der Umwelt in Deutschland besitzen." Somit wird die Frage der Repräsentativität in drei Teilfragen gegliedert:
 - o Zeigen die Luftmessungen unterschiedliche Niveaus in unterschiedlichen Belastunsgregimen / Ökosystemtypen und stimmt diese Aussage (qualitativ) mit den UPB-Ergebnissen überein?
 - Zeigen die Luftmessungen unterschiedliche Trends in den unterschiedlichen Belastungsregimen / Ökosystemtypen und stimmt diese Aussage mit den UPB-Ergebnissen überein?
 - o Wie gut ist die Repräsentanz der UPB-Standorte?

Falls eine gute Abbildung der relevanten Belastungen in Deutschland und der darin festgestellten Trends erreicht wird, so würde mit der UPB ein Screening-Instrument zur Verfügung stehen.

Für einen Vergleich zwischen Luftmessnetzen und UPB-Proben wurden die Analyten Blei und Benzo[a]pyren herangezogen. Wesentliche Voraussetzungen waren das Vorhandensein von Messungen im Luftmessnetz und das die Konzentration in den Baumproben vor allem durch die Immissionssituation geprägt ist.

12.4.1 Ergebnisse für den Analyten Blei

Zunächst wurde der Frage nachgegangen, wie vergleichbar die Schadstofftrends von Luftmessungen und UPB-Baumproben sind. Zu diesem Zweck wurde überprüft, für welche UPB-Standorte es Stationen der Luftmessnetze in der räumlichen Umgebung gibt. In Tabelle 12-3 ist zusammengefasst, für welche Probenarten und Probenahmegebiete der UPB es Stationen der Luftmessnetze in der näheren Umgebung gibt und Messungen für den Analyten Blei vorliegen. Lediglich für sechs Kombinationen konnten Stationen der Luftmessnetze zugeordnet werden.

Für die Fichte konnten für beide Probenahmegebiete Stationen der Luftmessnetze in räumlicher Korrespondenz gefunden werden. Ähnliches gilt für die Buche. Für die Kiefer, die nur in einem Waldgebiet nordöstlich zwischen Halle und Leipzig beprobt wird, erfolgt der Vergleich mit einer Station im Zentrum von Leipzig. Für die Pyramidenpappel, die im Gesamtgebiet Halle und Gesamtgebiet Leipzig (beides Dübener Heide) beprobt wird, erfolgt ebenso der Vergleich mit einer Station im Zentrum von Leipzig. Diese Zuordnung mag problematisch sein. Da aber der Verkehr mittlerweile nur noch eine relativ unbedeutende Quelle für Blei ist, ist die Wahl der Station akzeptabel.

QuoData GmbH Seite 135 von 210

Tabelle 12-3: Übersicht der Probenart-Probenahmegebiet-Kombinationen und Messstationen der Luftmessnetze, für die ein Trendvergleich des Analyten Blei möglich ist.

U	Jmweltprobenban	k	Luftmessnetze			
Probenart	Probenahme- gebiet	Ökosystem	Probe	Station	Bezeichnung	
Fichte, einjährige Triebe	Saarl. Verdichtungs- raum	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESL019	Biringen	
Fichte, einjährige Triebe	Bornh. Seen- gebiet	Forst ÖS	PM10	DESH008	Bornhöved	
Buche, Blätter	Bornh. Seen- gebiet	Forst ÖS	PM10	DESH008	Bornhöved	
Kiefer, einjährige Triebe	Dübener Heide	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	
Pyramiden- pappel, Blätter	Dübener Heide (Gesamtgebiet Halle)	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	
Pyramiden- pappel, Blätter	Dübener Heide (Gesamtgebiet Leipzig)	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	

Die Konzentrationsdaten der Luftmessnetze wurden entsprechend dem Basisansatz ausgewertet (Niveau- und Trendbetrachtung spezifisch für jede Station). Die Prüfung, ob sich der Trend zwischen UPB-Proben und Luftkonzentrationen innerhalb eines Gebietes signifikant unterscheidet erfolgte anschließend mittels eines statistischen t-Tests. In Abbildung 12-7 sind zunächst die ermittelten Trends sowie die dazugehörigen Unsicherheiten (± zweifacher Standardfehler) veranschaulicht.

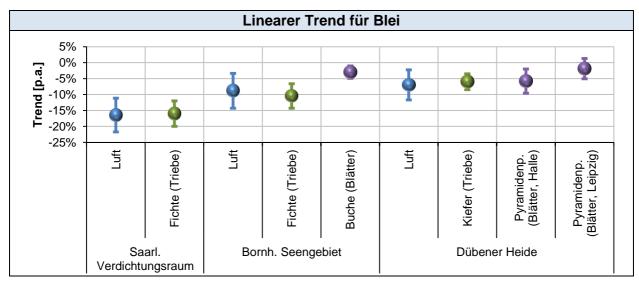


Abbildung 12-7: Mittels Basisansatz ermittelter Trend [p.a.] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für Blei in der Luft (blau), Fichten- bzw. Kieferntrieben (grün) und Blätter der Buchen und Pyramidenpappel (violett) separat für die drei Probenahmegebiete.

Seite 136 von 210 QuoData GmbH

Zusammenfassend ergibt der Trendvergleich folgende Schlussfolgerungen:

- Für einjährige Fichtentriebe kann kein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten verzeichnet werden.
- Auch für einjährige Kieferntriebe ist kein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten vorhanden.
- Für Buchenblätter ist ein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten zu verzeichnen, wobei der Trend in Blättern geringer ausfällt.
- Für Blätter der Pyramidenpappel ist kein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten vorhanden.
- Bei der Buche und der Pyramidenpappel liefert möglicherweise die Einschränkung der Jahresmittelwerte auf die Vegetationsperiode und / oder der Vergleich mit Depositionsdaten eine bessere Übereinstimmung mit den Luftdaten.

In Bezug auf die Niveauanalysen ist aufgrund der unterschiedlichen Bezugsgrößen hinsichtlich der Konzentration von Blei in der Luft (ng/m³) und in Trieben bzw. Blättern (ng/g Frischgewicht) ein Vergleich nur bedingt möglich. Um jedoch einen qualitativen Vergleich zu ermöglichen, sind in Abbildung 12-8 die Jahresmittelwerte und der mittels Basisansatz berechnete Trend für die Konzentrationen in der Luft sowie in Trieben bzw. Blättern dargestellt (logarithmierte Messwerte).

QuoData GmbH Seite 137 von 210

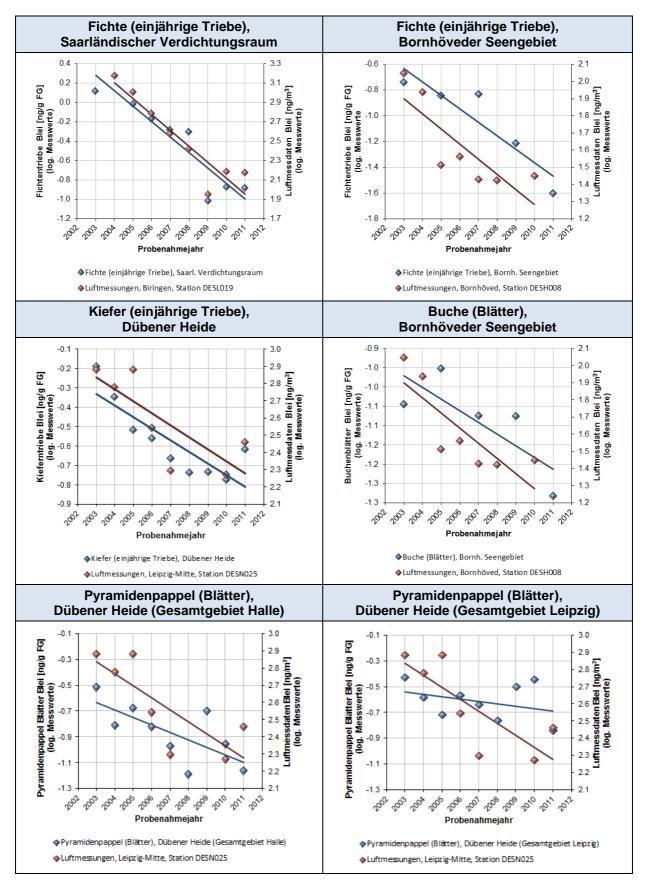


Abbildung 12-8: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Blei in der Luft, Fichten- bzw. Kieferntrieben und Buchen- bzw. Pyramidenpappelblättern separat für die drei Probenahmegebiete.

Seite 138 von 210 QuoData GmbH

Nachfolgend wird auf die Fragen eingegangen, inwiefern die UPB-Daten der einjährigen Triebe und Blätter im Vergleich zu den Luftmessungen die Belastungssituation abbilden. Um die Belastungssituation in Deutschland zu charakterisieren, wurde die Klassifizierung der Standorte der Luftmessstationen in die Kategorien "ländlicher Hintergrund", "städtischer Hintergrund", "Industrie" und "Verkehr" genutzt. Für den ländlichen Hintergrund wurden die Messdaten von 12 Stationen, für den städtischen Hintergrund von 11 Stationen und für die Kategorien Industrie und Verkehr die Messdaten von jeweils 6 Stationen herangezogen. Mit Hilfe des Basisansatzes wurden das mittlere Niveau und der Trend berechnet (die Jahresmittelwerte je Station und der zugehörige Trends sind im Anhang in Abbildung 15-2 zusammengefasst). In Abbildung 12-9 sind das mittlere Niveau und der Trend separat für die vier Kategorien dargestellt. Mittels Varianzanalyse wurde geprüft, ob es signifikante Unterschiede zwischen den Kategorien gibt. Signifikante Unterschiede konnten für das Niveau, jedoch nicht für den Trend ermittelt werden. Die höchsten Luftkonzentrationen von Blei sind dabei in industrienahen Standorten zu verzeichnen; die geringsten hingegen im ländlichen Hintergrund. Für den Trend kann konstatiert werden, dass bei fast allen Standorten ein Konzentrationsrückgang beobachtet wird, der im Mittel über alle Standorte bei ca. 8 % liegt.

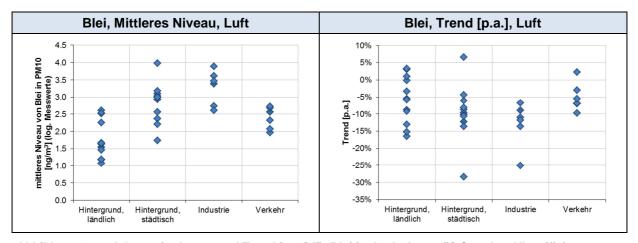


Abbildung 12-9: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Blei in der Luft gemäß Standort-Klassifizierung.

Um zu ermitteln, ob die Belastungssituation durch die UPB-Standorte der Fichte und der Kiefer abgebildet wird, wurde zunächst geprüft, inwiefern sich die Standorte der obigen Klassifizierung zuordnen lassen. Dabei ist es lediglich möglich, die ballungsraumnahen Gebiete (Saarländischer Verdichtungsraum (Fichte), Dübener Heide (Kiefer)) dem städtischen Hintergrund zuzuordnen und die verbleibenden sechs Gebiete dem ländlichen Hintergrund, so dass kein direkter Vergleich zwischen den Belastungsregimes möglich ist. Um dennoch einen Überblick über das mittlere Niveau und den Trend der UPB-Standorte der Fichte und Kiefer zu geben, sind diese Daten in Abbildung 12-10 zu sehen, wobei zusätzlich die Klassifizierung gemäß den Ökosystemtypen ersichtlich ist.

Hinsichtlich des Niveaus kann lediglich festgestellt werden, dass in den ballungsraumnahen Ökosystemen die höchsten Werte erzielt werden. In Hinblick auf den Trend lässt sich im Vergleich zu den Luftmessungen konstatieren, dass für alle UPB-Standorte ein Abwärtstrend zu verzeichnen ist.

QuoData GmbH Seite 139 von 210

Auch für die Buche und Pyramidenpappel wurde geprüft, inwiefern sich die UPB-Standorte der Klassifizierung entsprechend der Luftdaten zuordnen lassen. Die Probenahmegebiete der Buche lassen sich ausschließlich dem ländlichen Hintergrund zuordnen. Die Pyramidenpappel wird in einem ballungsraumnahen Ökosystem (Dübener Heide Gesamtgebiet Halle und Gesamtgebiet Leipzig) beprobt und ist dem städtischen Hintergrund zugehörig. Die zugehörigen Niveaus und Trends sind in Abbildung 12-10 zusammengefasst.

Ähnlich wie bei den einjährigen Trieben kann für das Niveau lediglich festgestellt werden, dass in den ballungsraumnahen Ökosystemen die höchsten Werte erzielt werden. In Übereinstimmung mit den Trends der Luftdaten ist für alle UPB-Standorte eine Abnahme der Bleikonzentration festzustellen.

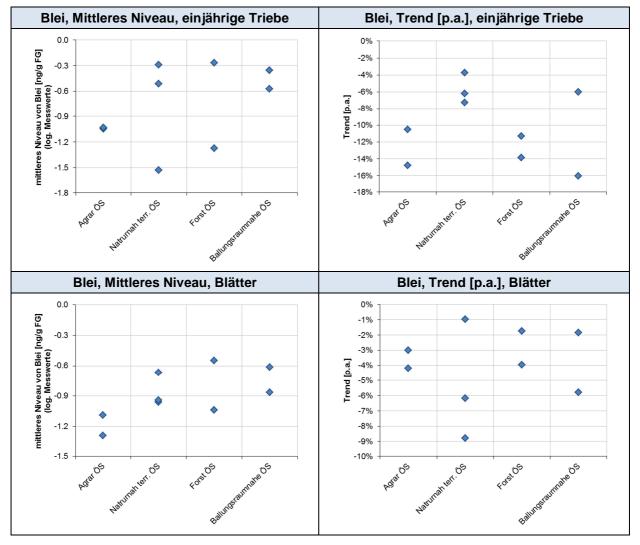


Abbildung 12-10: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Blei in einjährigen Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche und Pyramidenpappel.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

• Da die UPB-Standorte der Fichte, Kiefer, Buche und Pyramidenpappel im ländlichen Hintergund bzw. im Hintergrund von Belastungsregionen liegen, werden die verschiedenen Belastungsregimes nicht abgebildet.

Seite 140 von 210 QuoData GmbH

 Ein Niveau- und Trendvergleich zwischen Belastungsregimes der Luftmessnetze und den UPB-Standorten ist in diesem Kontext nicht möglich.

Abschließend soll nochmal darauf hingewiesen werden, dass die Daten der UPB-Baumproben ausschließlich mit den Jahresmittelwerten der Luftkonzentration (PM10) verglichen wurden. Da die An- und Abreicherung in Blättern und einjährigen Trieben ein komplexer Mechanismus ist, kommen jedoch verschiedene weitere Parameter, wie z. B. Niederschlag, Gesamtdeposition, Gasphase oder PM2,5, für einen Vergleich in Frage. Auch die Beschränkung auf saisonale Werte anstatt auf Jahresmittelwerte ist zu bedenken. Es wird daher angeraten, weitergehende vertiefende Untersuchungen anzuschließen.

12.4.2 Ergebnisse für den Analyten Benzo[a]pyren

Auch für Benzo[a]pyren erfolgt zuerst der Vergleich der Schadstofftrends von Luftmessungen und UPB-Baumproben. In Tabelle 12-4 ist zusammengefasst, für welche Probenarten und Probenahmegebiete der UPB Stationen der Luftmessnetze in der näheren Umgebung vorhanden sind und Messungen für den Analyten Benzo[a]pyren vorliegen. Ählich wie für Blei können lediglich sechs Kombinationen für einen direkten Vergleich herangezogen werden. Im Vergleich zum Analyten Blei wurde dabei anstatt der Station DESL019 die Station DESL012 genutzt.

Die Konzentrationsdaten der Luftmessnetze wurden entsprechend dem Basisansatz ausgewertet (Niveau- und Trendbetrachtung spezifisch für jede Station) und es wurde mittels t-Test geprüft, ob sich der Trend zwischen UPB-Proben und Luftkonzentrationen innerhalb eines Gebietes signifikant unterscheidet. In Abbildung 12-11 sind die berechneten Trends sowie die dazugehörigen Unsicherheiten (± zweifacher Standardfehler) dargestellt.

Tabelle 12-4: Übersicht der Probenart-Probenahmegebiet-Kombinationen und Messstationen der Luftmessnetze für die ein Trendvergleich des Analyten Benzo[a]pyren möglich ist.

l	Jmweltprobenban	k	Luftmessnetze			
Probenart	Probenahme- gebiet	Ökosystem	Probe	Station	Bezeichnung	
Fichte, einjährige Triebe	Saarl. Verdichtungs- raum	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESL012	Saarbrücken- City	
Fichte, einjährige Triebe	Bornh. Seen- gebiet	Forst ÖS	PM10	DESH008	Bornhöved	
Buche, Blätter	Bornh. Seen- gebiet	Forst ÖS	PM10	DESH008	Bornhöved	
Kiefer, einjährige Triebe	Dübener Heide	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	
Pyramiden- pappel, Blätter	Dübener Heide (Gesamtgebiet Halle)	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	
Pyramiden- pappel, Blätter	Dübener Heide (Gesamtgebiet Leipzig)	Ballungsraum- nahes ÖS	PM10	DESN025	Leipzig-Mitte	

QuoData GmbH Seite 141 von 210

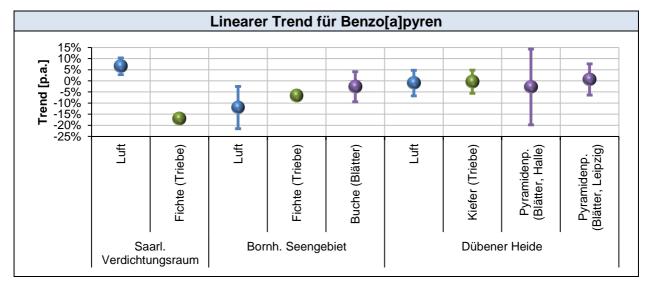


Abbildung 12-11: Mittels Basisansatz ermittelter Trend [p.a.] einschließlich dazugehörigem Unsicherheitsintervall für Benzo[a]pyren in der Luft (blau), Fichten- bzw. Kieferntrieben (grün) und Blätter der Buchen und Pyramidenpappel (violett) separat für die drei Probenahmegebiete.

Zusammenfassend ergibt der Trendvergleich folgende Schlussfolgerungen:

- Im Saarländischen Verdichtungsraum gibt es signifikante Trendunterschiede zwischen den Luftmessungen und den Gehalten in Fichtentrieben. Dabei ist in den Trieben eine starke Konzentrationsabnahme und in der Luft eine Konzentrationszunahme zu verzeichnen.
- Für Fichtentriebe und Buchenblätter sind im Bornhöveder Seengebiet keine signifikanten Trendunterschiede zu den Luftdaten vorhanden.
- Auch für einjährige Kieferntriebe ist in der Dübener Heide kein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten zu verzeichnen.
- Für Blätter der Pyramidenpappel ist kein signifikanter Trendunterschied zu den Luftdaten vorhanden.

Der Niveauvergleich ist auch hier wieder aufgrund der unterschiedlichen Bezugsgrößen hinsichtlich der Konzentration von Benzo[a]pyren in der Luft (ng/m³) und in Trieben bzw. Blättern (ng/g Frischgewicht) nur bedingt möglich. Für einen qualitativen Vergleich sind in Abbildung 12-12 die Jahresmittelwerte und der mittels Basisansatz berechnete Trend für die Konzentrationen in der Luft sowie in Trieben bzw. Blättern dargestellt (logarithmierte Messwerte).

Seite 142 von 210 QuoData GmbH

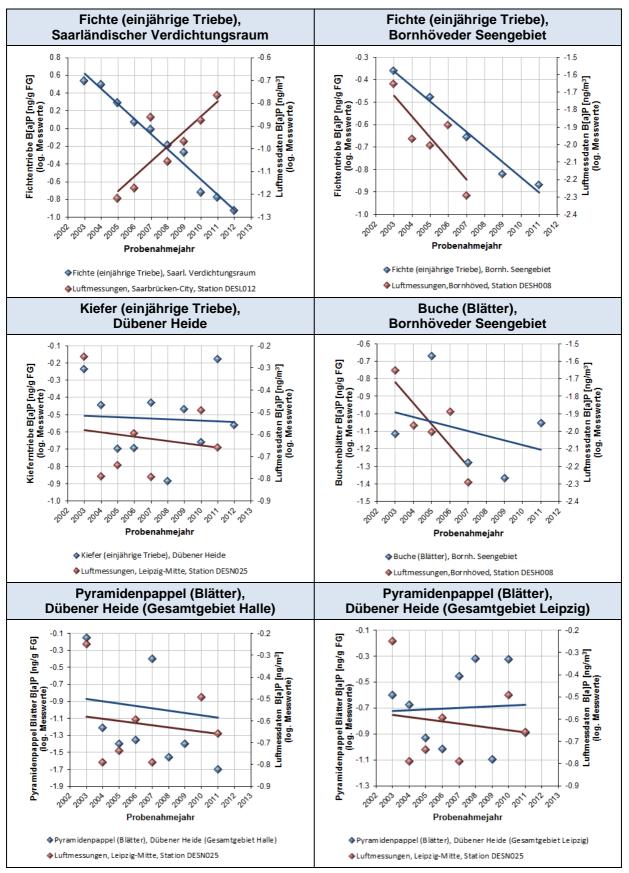


Abbildung 12-12: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Benzo[a]pyren in der Luft, Fichten- bzw. Kieferntrieben und Buchen- bzw. Pyramidenpappelblättern separat für die drei Probenahmegebiete.

QuoData GmbH Seite 143 von 210

Abschließend wird die Frage bearbeitet, inwiefern die UPB-Daten der einjährigen Triebe und Blätter im Vergleich zu den Luftmessungen die Belastungssituation abbilden. Ähnlich wie für Blei wurden die Kategorien "ländlicher Hintergrund", "städtischer Hintergrund", "Industrie" und "Verkehr" für den Vergleich herangezogen. Für den ländlichen Hintergrund lagen Messdaten von 9 Stationen, für den städtischen Hintergrund von 9 Stationen und für die Kategorien Industrie und Verkehr die Messdaten von 3 bzw. 9 Stationen vor.

Mittels des Basisansatzes wurden das mittlere Niveau und der Trend berechnet (die Jahresmittelwerte je Station und der zugehörige Trends sind im Anhang in Abbildung 15-3 und Abbildung 15-4 zusammengefasst). In Abbildung 12-13 sind das mittlere Niveau und der Trend separat für die vier Kategorien dargestellt. Mittels Varianzanalyse wurde geprüft, ob es signifikante Unterschiede zwischen den Kategorien gibt.

Signifikante Unterschiede konnten für das Niveau, jedoch nicht für den Trend ermittelt werden. Die höchsten Luftkonzentrationen von Benzo[a]pyren sind dabei in industrie- und verkehrsnahen Standorten zu verzeichnen; die geringsten hingegen im ländlichen Hintergrund. In Bezug auf den Trend ist für eine Vielzahl der Stationen ein leichter Rückgang ersichtlich.

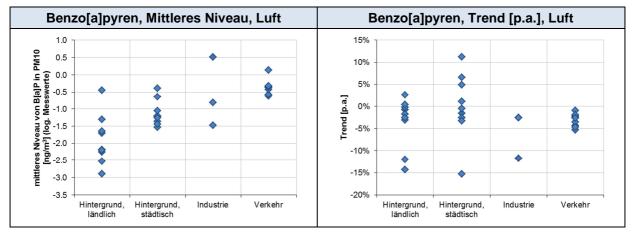


Abbildung 12-13: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Benzo[a]pyren in der Luft gemäß Standort-Klassifizierung.

Auch für Benzo[a]pyren sollte geprüft werden, ob die vier oben dargestellten Belastungsregimes durch die UPB-Standorte der Fichte und der Kiefer abgebildet werden. Jedoch existiert wie bei Blei das Problem, das nur die ballungsraumnahen Gebiete (Saarländischer Verdichtungsraum (Fichte), Dübener Heide (Kiefer)) als städtischer Hintergrund eingeordnet werden können und die verbleibenden Gebiete dem ländlichen Hintergrund zuzuordnen sind. Ein direkter Vergleich zwischen den Belastungsregimes ist somit nicht möglich. Um dennoch einen Überblick über das mittlere Niveau und den Trend der UPB-Standorte der Fichte und Kiefer zu geben, sind die Ergebnisse in Abbildung 12-14 zu sehen, wobei zusätzlich die Klassifizierung gemäß den Ökosystemtypen ersichtlich ist.

Für das Niveau kann beobachtet werden, dass in den ballungsraumnahen Ökosystemen die höchsten Werte erzielt werden. Beim Trend ist keine eindeutige Tendenz zu erkennen; es gibt sowohl Gebiete mit einer leichten Konzentrationszunahme als auch Gebiete mit abnehmendem Gehalt.

Seite 144 von 210 QuoData GmbH

Auch bei der Buche und der Pyramidenpappel besteht die Problematik, dass die Probenahmegebiete im ländlichen Hintergrund (Buche) bzw. nur in einem ballungsraumnahen Ökosystem (Dübener Heide) liegen. Aus diesem Grund wird das mittlere Niveau und der Trend der entsprechenden UPB-Standorte nur überblicksartig in Abbildung 12-14 dargestellt. Für das Niveau kann festgestellt werden, dass in den ballungsraumnahen Ökosystemen die höchsten Werte erzielt werden. Im Gegensatz zu den einjährigen Trieben kann in Blättern für fast alle Standorte (Ausnahme Dübener Heide, Gesamtgebiet Leipzig) eine Abnahme der Benzo[a]pyren-Konzentration festgehalten werden.

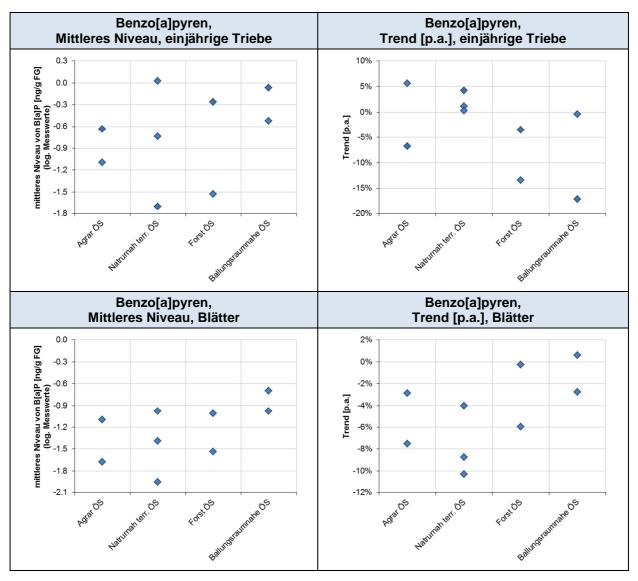


Abbildung 12-14: Jahresmittelwerte und Trend [p.a.] für Benzo[a]pyren in einjährigen Trieben der Fichte und Kiefer sowie in Blättern der Buche und Pyramidenpappel.

QuoData GmbH Seite 145 von 210

Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Da die UPB-Standorte der Fichte, Kiefer, Buche und Pyramidenpappel im ländlichen Hintergund bzw. im Hintergrund von Belastungsregionen liegen, werden die verschiedenen Belastungsregimes nicht abgebildet.
- Ein Niveau- und Trendvergleich zwischen Belastungsregimes der Luftmessnetze und den UPB-Standorten ist in diesem Kontext nicht möglich.

Abschließend soll nochmal darauf hingewiesen werden, dass die Daten der UPB-Baumproben ausschließlich mit den Jahresmittelwerten der Luftkonzentration (PM10) verglichen wurden. Da die An- und Abreicherung in Blättern und einjährigen Trieben ein komplexer Mechanismus ist, kommen jedoch verschiedene weitere Parameter, wie z. B. Niederschlag, Gesamtdeposition, Gasphase oder PM2,5, für einen Vergleich in Frage. Auch die Beschränkung auf saisonale Werte anstatt auf Jahresmittelwerte ist zu bedenken. Es wird daher angeraten, weitergehende vertiefende Untersuchungen anzuschließen.

Seite 146 von 210 QuoData GmbH

13 Beurteilung der Auswahl der Probenarten und Probenahmeflächen der UPB

13.1 Zusammenfassung der statistischen Untersuchungsergebnisse

Die numerischen Untersuchungsergebnisse der Umweltprobenbank des Bundes wurden hinsichtlich ihrer Signifikanz und Redundanz beurteilt. Mit Hilfe mathematisch-statistischer Untersuchungen wurde der Informationsgehalt der unterschiedlichen Probenarten und Probenahmeflächen der Umweltprobenbank quantifiziert. Die entsprechenden statistischen Untersuchungen beschränkten sich gemäß Vorhaben auf die Daten des Umweltteils der Umweltprobenbank.

Zunächst wurden diese Daten auf Plausibilität geprüft. Die statistischen Untersuchungen zeigten, dass sich die Messabweichungen der chemisch-analytischen Daten in einem Rahmen befinden, der eine weitere Interpretation der analytischen Messdaten erlaubt. Dadurch, dass die Wiederholstandardabweichungen als Maß für die analytische Messunsicherheit in den Zeitreihen kleiner als die zu erwartende Unsicherheiten nach Horwitz sind, konnte bestätigt werden, dass die UPB Daten zu plausiblen Ergebnissen bei Trendbetrachtungen führen.

Im nächsten Schritt wurde an einer eingeschränkten Auswahl von Parametern geprüft, inwieweit biologische und nicht-biologische Parameter systematischen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Als Ergebnis der eingesetzten statististischen Prüfansätze konnte festgehalten werden, dass es sich für die Bewertung der Schadstoffgehalte empfiehlt, folgende ausgewählte Parameter zu berücksichtigen:

- o das 1000-Nadelgewicht bei PAK in einjährigen Fichten- und Kiefertrieben,
- o den Fettanteil bei CKW in Aalmuttern, Brassen, Miesmuscheln und Dreikantmuscheln,
- o das Fischalter der Brassen bei allen Schadstoffen und
- o das Fischalter der Aalmutter bei CKW.

Der Einfluss weiterer Parameter konnte als Ergebnis der eingesetzten statistischen Prüfansätze nicht eindeutig bestätigt werden.

Anschließend wurden statistische Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, signifikante Ergebnisse in Bezug auf zeitliche und räumliche Effekte und Unterschiede zwischen Probenarten und Probenahmeflächen zu identifizieren. Zur Identifizierung wurden statistische Analysenansätze entwickelt, die in Abhängigkeit der jeweiligen Fragestellung zeitliche Komponenten, räumliche Komponenten, biologische Faktoren und die analytische Unsicherheit berücksichtigen. Die Beurteilung der Analysenansätze und die Bewertung der ermittelten Ergebnisse erfolgten anhand des Standardfehlers. Der Standardfehler ist ein Maß für die Unsicherheit, mit der ein Parameter eines Analysenansatzes bestimmt werden kann. Je kleiner der Standardfehler, desto präziser die Ermittlung des Parameters.

QuoData GmbH Seite 147 von 210

Der Umweltteil der UPB umfasst die Sammlung biotischer und abiotischer Proben aus insgesamt drei verschiedenen Kompartimenten: marin, limnisch und terrestrisch. Die statistischen Auswertungen wurden einheitlich für jedes dieser drei Kompartimente separat vorgenommen.

Korrelationsuntersuchungen in Bezug auf die Ähnlichkeit der Schadstoffbelastung zwischen den einzelnen Probenahmeflächen kamen zu dem Schluss, dass Probenahmeflächen für übergreifende Niveau- und Trendanalysen zusammen betrachtet werden können. Es hat sich gezeigt, dass die Untersuchung von probenartspezifischen und flächenübergreifenden Niveaus und Trends für folgende Probenahmeflächen sinnvoll erscheint:

- Probenahmeflächen in der Nordsee und der Ostsee (gesamtdeutsches Meeresgebiet),
- o Probenahmeflächen der Terrestrik (bundesweites Gebiet),
- o Probenahmeflächen in der Donau.
- o Probenahmeflächen in Rhein und Saar und
- o Probenahmeflächen in Elbe (ohne Blankenese), Saale und Mulde.

Durch die mathematisch-statistischen Untersuchungen der Probenahmegebiete konnten vor allem drei Erkenntnisse gewonnen werden:

- i. Die Erfassung und die Ermittlung "einheitlicher" Belastungsniveaus für die untersuchten Schadstoffe und Probenarten sind nicht möglich. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahmeflächen in der durchschnittlichen Belastung fallen so deutlich aus, dass eine einheitliche Niveaubestimmung nicht gestattet ist.
- ii. Auch wenn deutliche Niveauunterschiede zwischen den Probenahmeflächen zu konstatieren sind, ist dagegen die Erfassung und Ermittlung "einheitlicher" Trends gestattet. Trotz deutlicher Unterschiede der Trendverläufe in den verschiedenen Probenahmeflächen liegen die Trends in einem vergleichbaren Rahmen und ermöglichen es, einen bundesweiten Trend zu bestimmen.
- iii. Redundanzen zwischen Probenarten und Probenahmeflächen konnten lediglich in zwei Fällen festgestellt werden: (1) es gibt keine signifikanten Trend-Unterschiede für die Matrix Muskulatur und Leber; (2) die Unterschiede der ermittelten Trends der beiden Probenahmeflächen Leipzig und Halle in der Dübener Heide sind nicht signifikant.

In die Analyse der Ergebnisse der Umweltprobenbank wurden des Weiteren vier andere Umweltbeobachtungssysteme einbezogen. Als Ergebnis lässt sich feststellen, dass sich die Untersuchungsergebnisse dieser Monitoringprogramme mit den Untersuchungsergebnissen der Umweltprobenbank decken. Das bedeutet, dass die UPB-Daten zum einen verifiziert werden, aber zum anderen auch die Daten der anderen Monitoringprogramme ergänzen können.

Seite 148 von 210 QuoData GmbH

13.2 Bewertungsmatrix zum Vergleich von Aufwand und Nutzen

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben für sich nur ansatzweise eine ernsthafte wirtschaftliche Kosten-Nutzen-Analyse. Die Abschätzung von Kosten für Güter und Dienstleistungen oder sogar von Folgekosten als Konsequenz einer Fortschreibung der Konzeption der Umweltprobenbank war im Rahmen dieser Untersuchung nicht möglich. Eine Bewertung des Nutzens einzelner Elemente und Konzepte der Umweltprobenbank lassen sich aber durchaus aus den gewonnenen Erkenntnissen ableiten.

So kann die Präzision der Trendbestimmung verschiedener Probenarten und Probenahmeflächen als Maß dafür dienen, welche Probenart und welche Probenahmefläche den höchsten Informationsgehalt liefern. Die Untersuchungen zeigten, wie bereits erwähnt, dass die Datengrundlage der Umweltprobenbank für eine Vielzahl von Schadstoffen geeignet ist, "einheitliche" Trends gesichert bestimmen zu können. Diese Arbeit beschäftigte sich nicht mit der Bewertung von Trendzunahmen, ob diese z. B. kritische Auswirkungen haben, sondern mit der Bewertung der Präzision der Trendbestimmung. Diese Untersuchung bildet die Basis zur Überprüfung des Informationensgehaltes der Probenarten und Probenahmeflächen.

Die Präzision der Trendbestimmung wird durch den Standardfehler für den jeweiligen Trend gemessen. Der Standardfehler steht in einem engen Zusammenhang zu der Wahrscheinlichkeit, einen vorgegebenen Trend als statistisch signifikant zu erkennen (Powerfunktion).

Für einen Vergleich der Probenarten bietet es sich daher an zu prüfen, welche Probenart bei den einzelnen untersuchten Analyten den kleinsten Standardfehler aufweist und somit die sicherste Trendbestimmung gestattet. Für einen Vergleich der Probenahmeflächen ist dieses Vorgehen analog.

13.2.1 Beurteilung der Probenarten

In den folgenden Abbildungen sind die Standardfehler des Trendparameters aus den flächenübergreifenden Analysenansätzen auf Basis von 10 Jahreswerten dargestellt, getrennt nach den einzelnen Szenarien, Analyten, Probenahmegebieten und Probenarten.

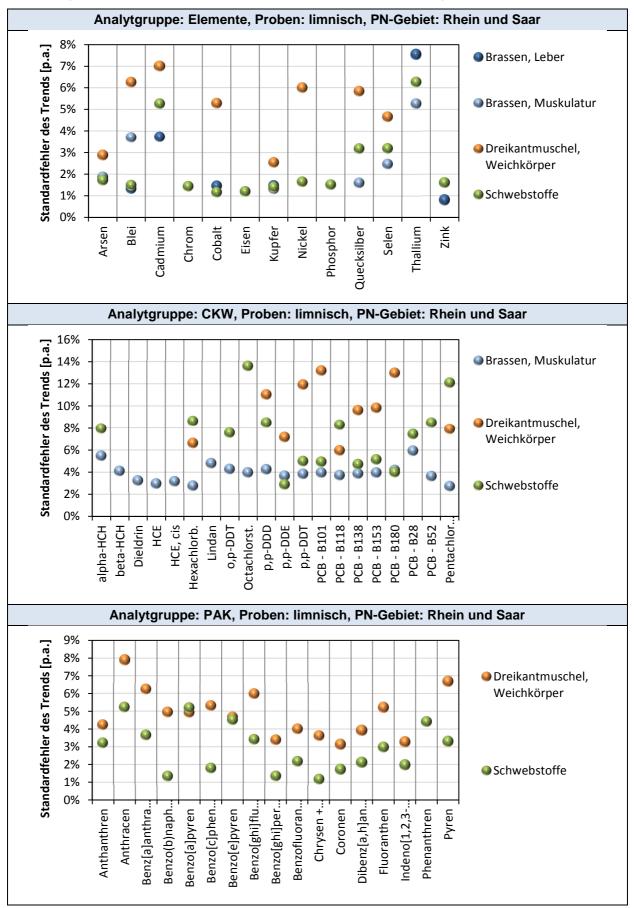
13.2.1.1 Limnisches Auswerteszenario

Die Probenart Brassen ist im Hinblick auf den Standardfehler des Trends besonders geeignet als alleinige Probenart untersucht zu werden. Die Probenart Brassen (Muskulatur) weist vor allem in der Analytgruppe CKW niedrigere Standardfehler auf als die beiden anderen Probenarten Schwebstoffe und Dreikantmuschel. Eine Ausnahme stellt die Analytgruppe PAK dar, welche nicht Teil des RTM-Spektrums bei Brassen ist. Zur ergänzenden Beprobung für die PAK eignet sich die Probenart Schwebstoffe.

Die Schwebstoffe zeigen im Vergleich zum Brassen vor allem in der Elementanalytik ähnliche Unsicherheiten in der Bestimmung des Trendparameters. Die höchste Unsicherheit kann deutlich für die Dreikantmuschel festgehalten werden.

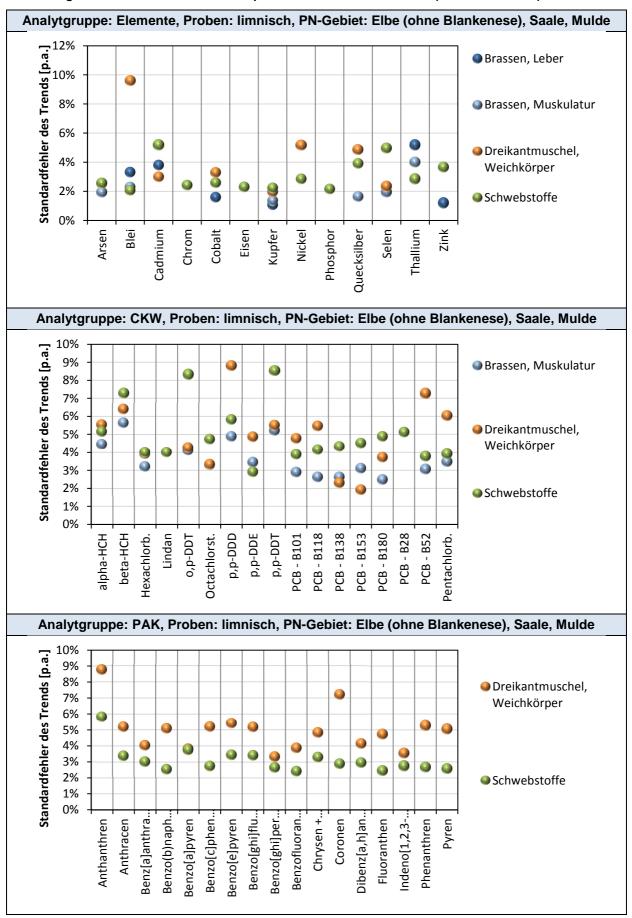
QuoData GmbH Seite 149 von 210

Abbildung 13-1: Standardfehler des Trendparameters für das Probenahmegebiet Rhein und Saar.



Seite 150 von 210 QuoData GmbH

Abbildung 13-2: Standardfehler des Trendparameters für das Gebiet Elbe (ohne Blankenese)/Saale/Mulde.



QuoData GmbH Seite 151 von 210

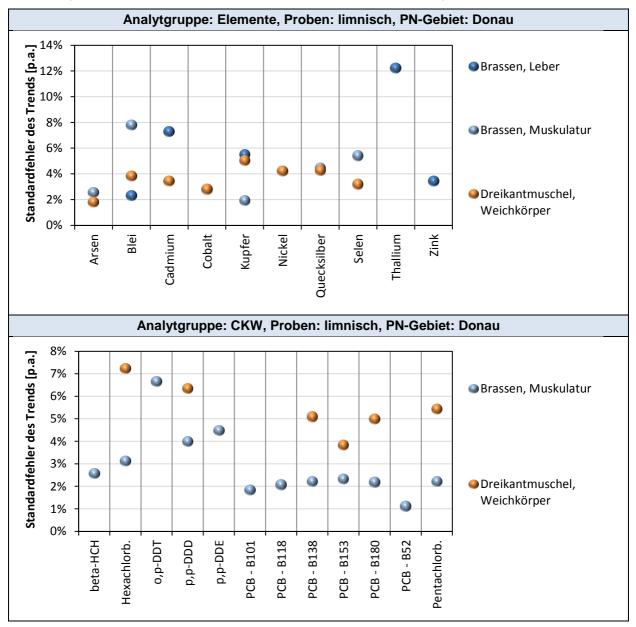


Abbildung 13-3: Standardfehler des Trendparameters für das Probenahmegebiet Donau.

13.2.1.2 Marines Auswerteszenario

Für die Beprobung des marinen Probenahmegebiets Nord- und Ostsee zeigen die Probenarten Silbermöwe (Eiinhalt) und Aalmutter (Muskulatur) ähnlich niedrige Standardfehler des Trends in der Analytgruppe CKW. Da für die Probenart Silbermöwe Daten zu mehr Analyten vorliegen und der Standardfehler häufiger kleiner ausfällt, empfiehlt sich die Silbermöwe (Eiinhalt) als Probenart. Für die Analytgruppe Elemente liegen hingegen nur für wenige Analyten Daten der Probenart Silbermöwe (Eiinhalt) vor. Für die Analytgruppe Elemente ist die Probenart Miesmuschel (Weichkörper) aufgrund des im Vergleich kleinsten Standardfehlers des Trends zu empfehlen.

Seite 152 von 210 QuoData GmbH

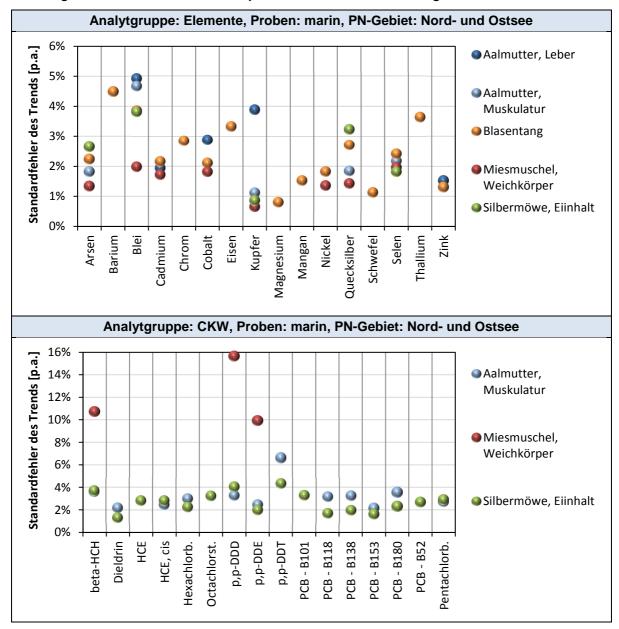


Abbildung 13-4: Standardfehler des Trendparameters für das Probenahmegebiet Nord- und Ostsee.

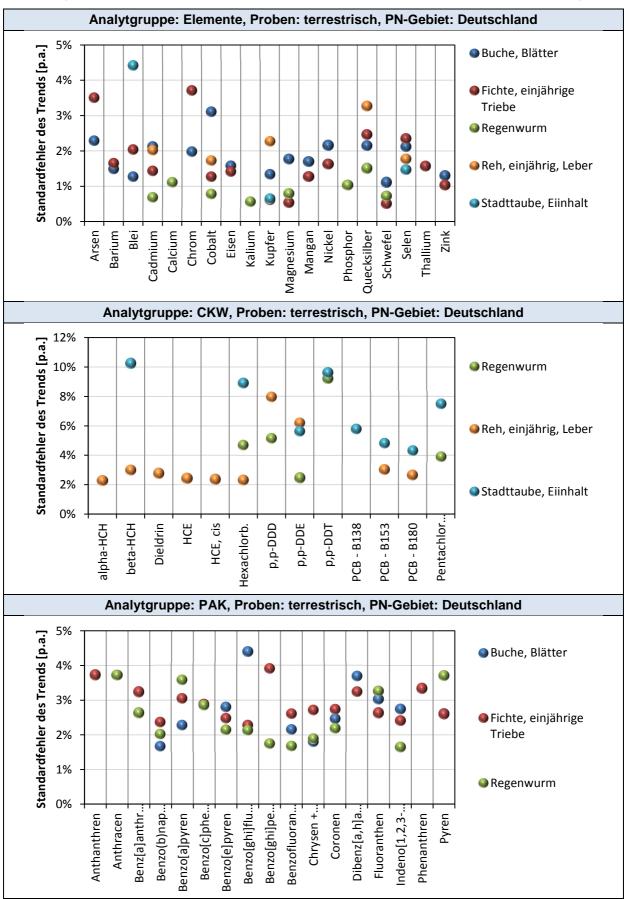
13.2.1.3 Terrestrisches Auswerteszenario

Für das terrestrische Probenahmegebiet Deutschland sind aus statistischer Sicht die Probenarten Regenwurm und Fichte (einjährige Triebe) geeignet. Mit der Probenart Regenwurm werden geringfügig niedrigere Standardfehler erreicht als mit der Probenart Fichte (einjährige Triebe). Die Entscheidung für eine der beiden Probenarten muss auf Grundlage zusätzlicher Kriterien, wie beispielsweise dem Aufwand der Beprobung und der Anzahl der Probenahmeflächen erfolgen, welches die Fichte bevorzugen lässt.

Die Probenart Fichte (einjährige Triebe) wird nicht auf Belastungen an CKW analysiert. Auch die Probenart Regenwurm wird aus der Gruppe der CKW nur auf Hexachlorbenzol-, Dioxin- und PCB-Belastung untersucht. Für die Analytgruppe CKW ist deshalb die Probenart Reh aufgrund des größeren Analytenspektrums zu empfehlen.

QuoData GmbH Seite 153 von 210

Abbildung 13-5: Standardfehler d. Trendparameters für das bundesweite terrestrische Probenahmegebiet.



Seite 154 von 210 QuoData GmbH

13.2.2 Beurteilung der Probenahmeflächen

Die Überprüfung, welche Probenahmefläche die sicherste Trendbestimmung gewährleistet, beruht auf dem Standardfehler des Trendparameters aus dem flächenspezifischen Ansatz. In Abhängigkeit der Probenart wurde für jede Probenahmefläche der Median über die Standardfehler aller Analyten einer Analytgruppe gebildet und die Flächen anschließend gegenübergestellt.

13.2.2.1 Marines Auswerteszenario

Die Unterschiede zwischen den jeweiligen drei Probenahmeflächen fallen, wie in Abbildung 13-6 zu sehen ist, nicht sehr deutlich aus. Der mit Abstand deutlichste Unterschied ist für die PAK und die Miesmuschel (Weichkörper) zu verzeichnen, wo der Median des Standardfehlers für den Jadebusen (Nordsee) 2,3 % p.a. beträgt und für die Ostseefläche um 3,3 % p.a. höher ausfällt, d. h insgesamt 5,8 % p.a. beträgt. Im Vergleich über alle Kombinationen weist der Jadebusen den kleinsten Standardfehler auf.

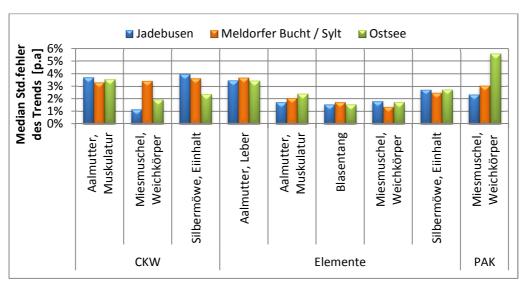


Abbildung 13-6: Vergleich der marinen Probenahmeflächen hinsichtlich der Unsicherheit der Trendbestimmung. Dargestellt ist der Median über die Standardfehler des Trendparameters aus dem für alle Analyten angewandten Basisansatz.

13.2.2.2 Limnisches Auswerteszenario

Die flächenspezifischen Unterschiede hinsichtlich der Unsicherheit der Trendbestimmung sind für die limnischen Probenahmeflächen abhängig von der Analytgruppe und der Probenart. Aussagen, welche Fläche den kleinsten Standardfehler liefert, können nicht eindeutig und nur auf qualitativer Ebene gemacht werden.

- Für das Rhein und Saar Flussgebiet kann Iffezheim im Rhein als die Fläche mit der sichersten Trendbestimmung ausgemacht werden. Da hier jedoch unerwartete Probleme bei der Probenahme der Dreikantmuschel auftraten, könnte eine der beiden Saarflächen herangezogen werden. Alternativ könnten in der Fläche Bimmen alle Arten beprobt werden.
- Für das Flussgebiet Elbe (ohne Blankenese) mit Saale und Mulde ist Cumlosen (Elbe) die Fläche mit der im Vergleich zu den anderen 5 Flächen niedrigsten Unsicherheit.

QuoData GmbH Seite 155 von 210

• In der Donau weist die Probenahmefläche Ulm, gefolgt von Jochenstein, die sicherste Trendbestimmung auf.

Eine grafische Veranschaulichung der Unsicherheit der Trendbestimmung im limnischen Szenario findet sich in Abbildung 13-7.

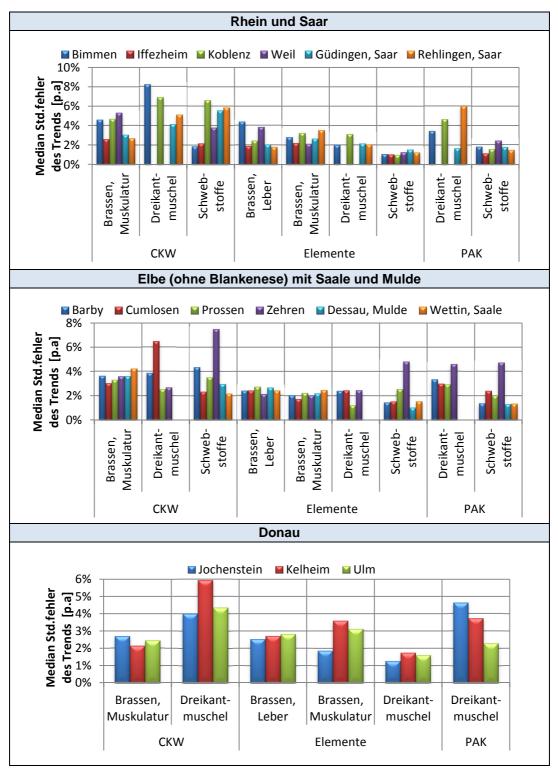


Abbildung 13-7: Vergleich der limnischen Probenahmeflächen hinsichtlich der Unsicherheit der Trendbestimmung. Dargestellt ist für die 3 untersuchten Gebiete getrennt der Median über die Standardfehler des Trendparameters aus dem für alle Analyten angewandten Basisansatz.

Seite 156 von 210 QuoData GmbH

13.2.2.3 Terrestrisches Auswerteszenario

Eine klare Aussage in Bezug auf die Frage, welche Probenahmefläche den sichersten Trend liefert, ist auch im terrestrischen Szenario nicht möglich. Die Unsicherheit ist wiederum abhängig von der Probenart und der Analytgruppe. Dennoch zeigen sich für den BR Pfälzerwald und den BR Berchtesgaden übergreifend die kleinsten Werte. Die Ergebnisse im Einzelnen sind in Abbildung 13-8 zu sehen.

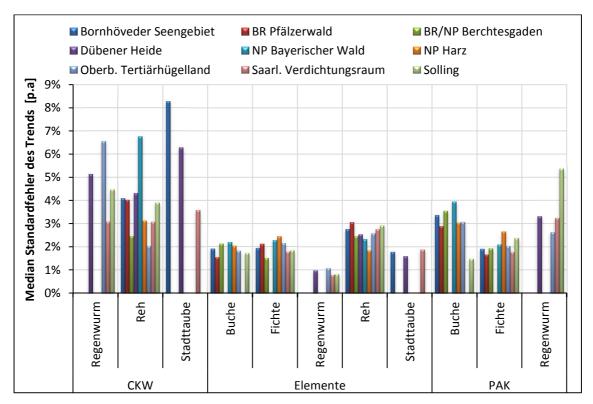


Abbildung 13-8: Vergleich der terrestrischen Probenahmeflächen hinsichtlich der Unsicherheit der Trendbestimmung. Dargestellt ist der Median über die Standardfehler des Trendparameters aus dem für alle Analyten angewandten Basisansatz.

QuoData GmbH Seite 157 von 210

13.2.3 Bewertung des RTM-Spektrums

Zur Überprüfung der Eignung der Stoffe des RTM-Spektrums für Routineanalysen wurde für alle Kombinationen aus Probenart, Analyt und Fläche der Analyseansatz 1 (Basisansatz) mit den in Kapitel 6.3.3 genannten Ausschlusskriterien A1 und A2 herangezogen. Mit Hilfe dieser Kriterien wurde geprüft, ob sich die vorliegenden Daten für eine Trendanalyse eignen. Hierzu müssen Messwerte von mindestens vier Jahren vorliegen und der Anteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze darf nicht zu groß sein. Die Entscheidung, ob ein Stoff für die weiteren Routineanalysen geeignet ist oder nicht, wurde für jede Kombination aus Probenart und Analyt einzeln überprüft. Für den Fall, dass mehr als die Hälfte der Datensätze ausgeschlossen wurde, wurde die entsprechende Kombination als untergeordnet eingestuft.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Bewertung, ob ein Stoffgehalt weiterhin in der Routine gemessen werden sollte oder nicht, aus rein mathematisch-statistischer Sicht erfolgt. Für die Entscheidungsfindung, ob ein Stoff für das RTM-Spektrum weiterhin relevant ist oder nicht, sollten jedoch auch andere, wie z. B. regulatorische und chemisch-analytische Aspekte, einbezogen werden. Falls beispielweise ein Analyt mit einer Multimethode erfasst wird, bringt es keinen Vorteil, diesen aus dem RTM-Spektrum zu entfernen.

Folgende Kombinationen aus Probenart und Analyt wurden entsprechend dem oben genannten Kriterium als untergeordnet kategorisiert:

Marines Szenario

Für die Miemuschel hat sich gezeigt, dass verschiedene PAKs (Anthanthren, Anthracen, Chrysen + Triphenylen, Coronen, Dibenz[a,h]anthracen, Fluoranthen, Phenanthren, Pyren) mehrheitlich bei Trendanalysen ausgeschlossen wurden. Bei den Elementen trifft dies lediglich auf Thallium (Aalmutter, Muskulatur) zu.

Zuletzt sind folgende CKWs zu nennen: alpha-HCH, Hexachlorbenzol, o,p-DDT, p,p-DDT, PCB-B101, PCB-B118, PCB-B138, PCB-B153, PCB-B180 (Miesmuschel), Octachlorstyrol und PCB-B52 (Aalmutter, Muskulatur), Aldrin, Heptachlor, Heptachlorepoxid trans, Hexachlorbutadien (Aalmutter, Muskulatur, Silbermöwe), gamma-HCH und PCB-B28 (Aalmutter, Muskulatur, Silbermöwe, Miesmuschel).

Limnisches Szenario

Für die Probenarten Brassen (Muskulatur), Dreikantmuschel und Schwebstoffe wurden folgende Chlorkohlenwasserstoffe bei den Trendanalysen mehrheitlich ausgeschlossen: Aldrin, Dieldrin, Heptachlorepoxid, Heptachlorepoxid cis und trans, Hexachlorbutadien und gamma-HCH. Weiterhin wurden alpha-HCH, o,p-DDT und PCB-B52 (Dreikantmuschel), beta-HCH (Dreikantmuschel und Schwebstoffe) sowie PCB-B28 (Brassen, Muskulatur, Dreikantmuschel) ausgeschlossen. Bei den Elementen blieb Silber (Brassen, Muskulatur) und bei den PAKs Benzo[ghi]fluoranthen + Benzo[c]phenanthren (Dreikantmuschel) häufig unberücksichtigt.

Seite 158 von 210 QuoData GmbH

Terrestrisches Szenario

Bei den Baumproben hat sich gezeigt, dass einige Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe mehrheitlich von den statistischen Analysen ausgeschlossen wurden. Dies betrifft Benzo[ghi]fluoranthen + Benzo[c]phenanthren (Fichte, Kiefer, Buche, Pyramidenpappel), Anthracen (Fichte, Buche, Pyramidenpappel), Phenanthren (Buche, Pyramidenpappel) sowie Anthanthren und Benz[a]anthracen für Buche. Weiterhin wurde das Element Antimon für Fichte und Kiefer ausgeschlossen.

Für die Probenarten Regenwurm, Reh und Stadttaube blieben mehrere Chlorkohlenwasserstoffe unberücksichtigt: Aldrin, Heptachlor, Heptachlorepoxid trans, Hexachlorbutadien, o,p-DDT, Octachlorstyrol, PCB-B101, PCB-B118, PCB-B28 und PCB-B52 (Regenwurm, Reh, Stadttaube). alpha-HCH, Dieldrin, Heptachlorepoxid und Heptachlorepoxid trans (Regenwurm, Stadttaube), beta-HCH, PCB-B153 und PCB-B180 (Regenwurm), gamma-HCH, p,p-DDD, p,p-DDE, p,p-DDT und PCB-B138 (Regenwurm, Reh).

Bei den PAKs musste vor allem für den Regenwurm *A. longa* eine hohe Ausschlussquote festgestellt werden (Anthanthren, Anthracen, Benzo[c]phenanthren, Benzo[ghi]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen, Fluoranthen, Pyren).

Weiterhin wurden folgende Elemente mehrheitlich ausgeschlossen: Arsen, Blei, Chrom, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink (Regenwurm *L. terrestris*), Antimon (Regenwurm, Reh) und Quecksilber (Stadttaube).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei allen Szenarien vor allem bei der Stoffgruppe der CKWs eine Vielzahl an Datensätzen von den statistischen Analysen ausgeschlossen werden mussten. Daraus leitet sich die Empfehlung ab, dass Spektrum der zu analysierenden Chlorkohlenwasserstoffe einzuschränken und den Fokus der chemisch-analytischen Untersuchungen auf besonders relevante CKW zu legen.

Auch bei den Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden vielfach Datensätze von der statistischen Analyse ausgeschlossen. Jedoch fällt die Ausschlussquote nicht so hoch aus wie bei den CKW, so dass die PAK weiter berücksichtigt werden sollten. Allerdings ist auffällig, dass für den Regenwurm *A. longa* besonders viele PAK Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, so dass hier zu überlegen ist, ob für diese Probenart eine Einschränkung des Analytspektrums sinnvoll erscheint.

Für die Elemente sind nur wenige Ausnahmen vorhanden, so dass die Beibehaltung des Analytspektrums zu empfehlen ist.

QuoData GmbH Seite 159 von 210

13.3 Empfehlungen zur Fortschreibung der Konzeption

Die Umweltprobenbank ist nach unserer Auffassung ein System, welches nicht notwendigerweise statisch sein muss. Es kann vielmehr erheblich davon profitieren, wenn die Auswahl von Proben, Probenahmeflächen und Probenahmefrequenz von Zeit zu Zeit variiert. Aus statistischer Sicht ist es keineswegs erforderlich, dass alle Prozessschritte immer in der gleichen Weise durchgeführt werden. Wichtig ist nur, dass die unvermeidliche Messunsicherheit abgeschätzt werden kann.

Ein kleines Beispiel soll dies verdeutlichen. Wenn z. B. geprüft werden soll, ob sich zwischen 1995 und 2025 die Belastungssituation bei Fischen im Wattenmeer grundsätzlich geändert hat, genügt es, wenn z. B. alle 3-4 Jahre eine Probe genommen wird. Es spielt für die statistische Auswertung in diesem Fall kaum eine Rolle, welchen Verlauf der Trend in den Jahren dazwischen nimmt – es sei denn, es treten extreme Veränderungen auf.

Ein konkretes Zahlenbeispiel soll die Wirkung der Reduktion der Probenahmefrequenz hervorheben. Angenommen, es liegt ein konstanter bereinigter Trend von 2 % p.a. über 30 Jahre vor, wobei zusätzlich die Jahresmittelwerte 20 % pro Jahr zufällig um die Jahrestrendwerte streuen und die analytische Unsicherheit der Jahreseinzelwerte 4 % betragen sollen. Erfolgt nach 28 Jahren eine Trendbestimmung, wird die Unsicherheit bei einer jährlichen Probenahme nur um 0,2 % p.a. kleiner ausfallen als wenn eine Probenahme nur in jedem 4. Jahr vorgenommen wird. Die Abhängigkeit zwischen Probenahmefrequenz und Unsicherheit der Trendbestimmung verdeutlicht ergänzend Abbildung 13-9.

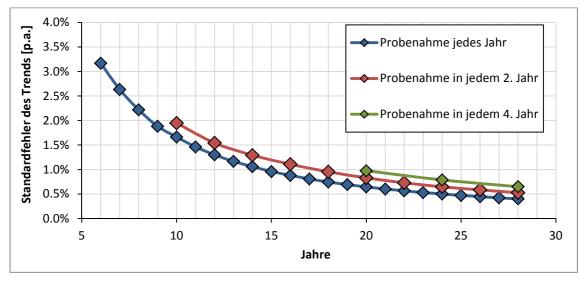


Abbildung 13-9: Präzision des Trendparameters für verschiedene Probenahmefrequenzen, wenn nach x Jahren ein Trend bestimmt wird unter der Voraussetzung, dass (a) der konstante bereinigte Trend 2% p.a., (b) die Standardabweichung des zufälligen Jahreseffektes 20 % p.a. und (c) die Wiederholstandardabweichung 4 % betragen.

Um zu bestimmen, wie sich im Verlauf von 30 Jahren die Konzentrationen verändert hat, muss bekannt sein, welche Messunsicherheit im Jahre 1995 und welche Messunsicherheit im Jahre 2025 vorlag bzw. liegt, und welche Abhängigkeiten von biologischen und nicht-biologischen Parametern

Seite 160 von 210 QuoData GmbH

bestehen. Dann ist bereits auf dieser Basis die Bestimmung der Veränderungsrate möglich. Dies bedeutet nicht, dass eine vergleichsweise hohe Frequenz bei den Probenahmen falsch wäre. Eine hohe Frequenz ist z. B. sehr gut geeignet, um unvermeidliche temporäre Schwankungen abzubilden und deren Umfang abzuschätzen, und um kurzfristige Veränderungen identifizieren zu können.

Aus unserer Sicht können aus den Ergebnissen der mathematisch-statistischen Untersuchungen die Empfehlungen abgeleitet werden, dass

- (a) das Probenahme-Intervall ohne deutliche Verringerung der statistischen Aussagekraft der Daten auf zwei- bis vierjährliche Intervalle vergrößert werden kann.
- (b) die Anzahl der Teilprobenbestimmungen reduziert werden kann. Anstatt 6 ist eine Durchführung von 3 oder 4 Einzelbestimmungen ausreichend.
- (c) es aus mathematisch-statistischer Sicht ausreichend ist, statt der Matrizes Leber und Muskulatur bei Brassen und Aalmutter nur die Matrix Muskulatur zu untersuchen. Da sich jedoch die Matrix Leber im Gegensatz zur Muskulatur besser für wirkungsbezogene Untersuchungen anbietet, sollte diese Frage nicht allein durch die statistischen Untersuchungsergebnisse beurteilt werden.
- (d) für die Probenahmeflächen Leipzig und Halle in der Dübener Heide vor allem Redundanzen hinsichtlich des Trends vorliegen und eine Weiterentwicklung des Probenahmedesigns sinnvoll erscheint.

13.3.1 Empfehlungen zur Reduktion der Probenahmefrequenz

Aus den Ergebnissen der mathematisch-statistischen Untersuchungen kann die Empfehlung abgeleitet werden, dass das Probenahme-Intervall – ohne deutliche Verringerung der statistischen Aussagekraft der Daten – je nach Probenart auf zwei- bis vierjährliche Intervalle vergrößert werden könnte. Eine Verringerung der Anzahl der Probenahmeflächen wird nicht empfohlen.

Die Festlegung der Probenahme-Intervalle sollte sich – je nach Probenart – nicht nur an dem Aspekt der statistischen Reliabilität orientieren, sondern auch Kriterien einbeziehen, die sich aus der Konzeption der Umweltprobenbank ergeben. Auch gesetzliche Messpflichten sind bei der Wahl der Probenahme-Intervalle zu beachten. In Erwägung zu ziehen sind ebenso Fragestellungen in Hinblick auf eine integrierte Bewertung der UPB-Daten. Das kann z. B. die Frage nach Indikator-Probenarten sein oder ein Vergleich von Umwelt- und Humandaten.

Ein zweijähriges Intervall bietet sich vor allem bei Probenarten an, die aus behördlicher Sicht, z. B. für Überwachungsaufgaben, relevant sind. Mit einem kürzeren Probenahme-Intervall kann sichergestellt werden, dass etwaige Niveau- und Trendveränderungen schneller erfasst werden können. Sinnvoll ist ein kürzeres Probenahme-Intervall auch dann, wenn im Rahmen einer integrierten Bewertung die Abhängigkeiten zwischen Umwelt- und Humanproben erfasst werden sollen. Ein vierjähriges Intervall

QuoData GmbH Seite 161 von 210

hingegen bietet sich bei Probenarten an, bei denen starke Schwankungen der Stoffgehalte von Jahr zu Jahr, z. B. aufgrund klimatischer Einflüsse, vorliegen und Trends aufgrund dieser starken Schwankungen erst nach z. B. 15 bis 20 Jahren sicher festgestellt werden können. Wenn vordergründig der Trend von Interesse ist, ist die Probenahme in größeren zeitlichen Intervallen ausreichend. Eine Verfolgung von Schadstoffeinträgen auf einer jährlichen Basis, wie es derzeit der Fall ist, würde damit allerdings entfallen.

Für das Probenahmedesign empfiehlt sich aus statistischer Sicht ein unbalanciertes Design mit einer Übergewichtung "vielversprechender" Probenarten und "vielversprechender" Probenahmeflächen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass zeitliche Trends in den Schadstoffgehalten leicht zu identifizieren sind, d. h. der Trendparamter aus dem flächenspezifischen Analyseansatz so genau wie möglich bestimmt werden kann. Neben der leichten Identifizierbarkeits von zeitlichen Trends sind jedoch auch Kriterien wie die Anzahl der Probenahmeflächen oder der Aufwand der Beprobung von Relevanz. Folgende Bedingungen sollten für das Probenahmedesign erfüllt sein:

- (i) Zum einen muss eine vielversprechende Probenart weiterhin jährlich an allen Probenahmeflächen beprobt werden. Als "Kernart" bietet sich aus statistischer Sicht
 - o der Brassen (Muskulatur) im limnischen,
 - o die Silbermöwe (Eiinhalt) im marinen und
 - o die Fichte (einjährige Triebe) im terrestrischen

Kompartiment an.

- (ii) Zum anderen müssen an einer Probenahmefläche weiterhin jährlich alle Probenarten beprobt werden. Da die Ausdehnung der Probenahme-Intervalle auf 2 bis 4 Jahre keine jährliche Verfolgung der Schadstoffeinträge in allen Probenahmeflächen erlaubt, bietet das Konzept der Kernfläche, die weiterhin jedes Jahr beprobt wird, die Möglichkeit, den Eintrag des Stoffes in einem Gebiet zeitlich zu erfassen. Als "Kernfläche" bietet sich aus statistischer Sicht beispielsweise
 - Cumlosen für Elbe (ohne Blankenese)/Saale/Mulde,
 - Jochenstein oder Ulm f
 ür Donau,
 - o Bimmen oder Iffezheim für Rhein und Saar,
 - o der Jadebusen für das marine Kompartiment und
 - o das BR Pfälzerwald für das terrestrische Kompartiment

an.

Wie bereits vorgeschlagen kann die Beprobung der anderen Probenarten an den übrigen Probenahmeflächen in einem Abstand von 2 bis 4 Jahren erfolgen.

Bei der Wahl der Kernflächen ist zu beachten, dass es im limnischen Szenario aufgrund von Ausfällen bei der Probenahme der Dreikantmuschel (Weil, Iffezheim) zu Einschränkungen bei der Auswertung für diese Probenart kommt. Als Alternative könnte jedoch eine der beiden Saarflächen als Kernfläche

Seite 162 von 210 QuoData GmbH

herangezogen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Auswahl einer separaten Kernfläche für die Dreikantmuschel. Im terrestrischen Szenario ist bei der Kernfläche BR Pfälzerwald zu beachten, dass keine Beprobung der Stadttaube sowie des Regenwurms erfolgt. Hier wäre das Bornhöveder Seengebiet eine Alternative. Jedoch könnte auch der Saarländische Verdichtungsraum als Kernfläche für die zwei Probenarten Stadttaube und Regenwurm genutzt werden.

Zusätzlich zum den oben genannten Kriterien für ein zukünftiges Probenahmedesign könnte für die Flächen des terrestrischen Kompartimentes eine Probenahme basierend auf der Zuordnung der Flächen zu drei Regionen ((1) Bornhöveder Seengebiet, NP Harz, Solling, BR Pfälzerwald, Saarländischer Verdichtungsraum, (2) Dübener Heide, (3) NP Bayerischer Wald, Oberbayerisches Tertiärhügelland, BR/NP Berchtesgaden) wie folgt realisiert werden: die Fichte (einjährige Triebe) bietet sich als Kernart an, die jährlich an allen Probenahmeflächen beprobt wird. In der "Kernfläche" werden weiterhin jährlich alle Probenarten beprobt. Für die anderen Flächen einer Region gilt: (1) in jedem Jahr wird nur eine Fläche beprobt, (2) die Flächen werden nacheinander beprobt, so dass bei n Flächen nach n Jahren jede Fläche einmal beprobt wurde.

Zu besseren Veranschaulichung der veränderten Probenahme-Frequenz sind in Tabelle 13-1 für das terrestrische Szenario die Probenahme-Intervalle dargestellt, die sich aus der bisherigen Konzeption ergeben und ein alternativer Vorschlag. Als Kernfläche ist das BR Pfälzerwald gewählt. Für die Probenarten Regenwurm und Stadttaube wurde der Saarländische Verdichtungsraum als Kernfläche ausgesucht. Im Pfälzerwald werden die Fichte, Buche und das Reh jedes Jahr beprobt. Eine Ausnahme bildet der Boden, der nur alle vier Jahre beprobt wird. Im Saarländischen Verdichtungsraum werden der Regenwurm und die Stadttaube jedes Jahr beprobt. Für die anderen Flächen sind Probenahme-Intervalle von 2 bis 4 Jahren angegeben.

Im Gegensatz zum marinen und limnischen Szenario beinhaltet der Alternativ-Vorschlag für das terrestrische Kompartiment nicht nur eine Reduktion der Probenahmefrequenz, sondern für die Kernart Fichte eine Ausweitung. Die Fichte (einjährige Triebe) wird entsprechend der bisherigen Konzeption in drei Flächen jedes Jahr und in fünf Flächen alle zwei Jahre beprobt. Die Fichte (einjärige Triebe) erweist sich gemäß der statistischen Analysen aber als eine "vielversprechende" Probenart für das terrestrische Kompartiment. Eine jährliche Probenahme der Kernart Fichte in allen Probenahmeflächen hat den Vorteil, dass Veränderungen der Stoffgehalte schneller erfasst werden können und ein direkter Vergleich zwischen den Flächen möglich ist.

Auf der anderen Seite kann eine Reduktion der Probenahmefrequenz für die Buche empfohlen werden, wobei eine Beprobung in allen Nicht-Kernflächen in einem zweijährigen Intervall vorgeschlagen wird. Aus statistischer Sicht ist es günstiger, die Probenahme in den Probenahmeflächen mit zweijähriger Probenahmefrequenz in denselben Jahren durchzuführen um besser zwischen flächenspezifischen und flächenübergreifenden Effekten unterscheiden zu können.

QuoData GmbH Seite 163 von 210

Tabelle 13-1: Aktuelle Konzeption und mathematisch-statistischer Alternativvorschlag für die Probenahmefrequenz (in Jahren) für das terrestrische Szenario. Bei Nummern, die mit einem Stern gekennzeichnt sind, wird in dieser Fläche die Stellvertreterart beprobt. Für die Fichte ist dies die Kiefer, für die Buche die Pyramidenpappel und für den Regenwurm L. *terrestris* ist dies die Art A. *longa*.

	Probenart	BR Pfälzerwald	Saarländischer Verdichtungsraum	Solling	NP Harz	Bornhöveder Seengebiet	Dübener Heide	NP Bayerischer Wald	Oberbayerisches Tertiärhügelland	BR/NP Berchtesgaden
e)	Fichte	2	1	2	1	2	1*	1	2	2
Je ahr	Buche	2	1*	2	1	2	1*	1	2	2
Bisherige rvalle (Jal	Reh	2	1	2	1	2	1	1	2	2
isho /allo	Boden	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Bisherige Intervalle (Jahre)	Regenwurm		1	2		2*	1		2	
<u>u</u>	Stadttaube		1			2	1			
	Fichte	1	1	1	1	1	1*	1	1	1
- g (Buche	1	2*	2	2	2	2*	2	2	2
nati chla hre)	Reh	1	2	2	2	2	2	2	2	2
Alternativ- Vorschlag (Jahre)	Boden	4	4	4	4	4	4	4	4	4
₹ ŏ	Regenwurm		1	2/4		2/4*	2/4		2/4	
	Stadttaube		1			2	2			

Für das limnische Szenario sind in Tabelle 13-2, Tabelle 13-3 und Tabelle 13-4 die Probenahme-Frequenzen für die Regionen Rhein und Saar, Elbe (ohne Blankenese) mit Saale und Mulde, Blankenese sowie Donau zusammengefasst. Für das Gebiet Rhein und Saar wurde Bimmen als Kernfläche und der Brassen als Kernart gewählt. In Bimmen werden alle Probenarten jedes Jahr beprobt. Der Brassen wird in allen Flächen jedes Jahr beprobt. Für die Dreikantmuschel und die Schwebstoffe wurden in diesem Beispiel 2-jährige Intervalle angegeben. Für die Region Elbe/Saale/Mulde dient Cumlosen als Kernfläche und für die Donau Jochenstein.

Für die Probenahmeflächen Blankenese (Elbe) und Belauer See (Bornhöveder Seengebiet) wird vorgeschlagen, die derzeitigen Beprobungsintervalle fortzuführen. Falls in diesen Probenahmeflächen vorrangig die zeitlichen Trends von Interesse sind, kann die Probenahme auf 2 bis 4 jährige Intervalle ausgedehnt werden.

Zuletzt ist in Tabelle 13-5 die Probenahme-Frequenz für das marine Szenario beschrieben. In der Kernfläche Jadebusen werden alle Probenarten jedes Jahr beprobt und die Kernart Silbermöwe jährlich in allen drei Flächen. Auch hier ist wieder für die verbleibenden Probenarten ein 2-jähriges Intervall angegeben. Dies kann in Abhängigkeit der Probenart auf bis zu 4 Jahre erweitert werden.

Seite 164 von 210 QuoData GmbH

Abschließend sei nochmal darauf verwiesen, dass von gesetzlicher Seite aus für Küsten- und Binnengewässer jährliche Messpflichten bestehen. Daher machen jährliche Probenahmen in diesen Flächen der Umweltprobenbank Sinn. Anders ist es im Fall der terrestrischen Probenarten. Hier bestehen keine gesetzlichen jährlichen Messpflichten.

Tabelle 13-2: Aktuelle Konzeption und mathematisch-statistischer Alternativvorschlag für die Probenahmefrequenz (in Jahren) für die Region Rhein und Saar im limnischen Szenario.

			RI	nein u	ınd S	aar	
	Probenart	Bimmen	Iffezheim	Koblenz	Weil	Güdingen, Saar	Rehlingen, Saar
ge e	Brassen	1	1	1	1	1	1
Bisherige Intervalle (Jahre)	Dreikantmuschel	1	1	1	1	1	1
Bis ±	Schwebstoffe	1	1	1	1	1	1
tiv- lag	Brassen	1	1	1	1	1	1
Alternativ- Vorschlag (Jahre)	Dreikantmuschel	1	2	2	2	2	2
A V O	Schwebstoffe	1	2	2	2	2	2

Tabelle 13-3: Aktuelle Konzeption und mathematisch-statistischer Alternativvorschlag für die Probenahmefrequenz (in Jahren) für die Region Elbe (ohne Blankenese) mit Saale und Mulde.

			Elb	e/Saa	le/Mu	ılde	
	Probenart	Barby	Cumlosen	Prossen	Zehren	Dessau, Mulde	Wettin, Saale
ge He	Brassen	1	1	1	1	1	1
Bisherige Intervalle (Jahre)	Dreikantmuschel	1	1	1	1		
Bis Tr	Schwebstoffe	1	1	1	1	1	1
tiv- lag	Brassen	1	1	1	1	1	1
Alternativ- Vorschlag (Jahre)	Dreikantmuschel	2	1	2	2		
	Schwebstoffe	2	1	2	2	2	2

QuoData GmbH Seite 165 von 210

Tabelle 13-4: Aktuelle Konzeption und mathematisch-statistischer Alternativvorschlag für die Probenahmefrequenz (in Jahren) für die Region Donau im limnischen Szenario. Als Kernfläche wurde Jochenstein ausgewählt. In dieser Fläche werden alle Probenarten jedes Jahr beprobt. Als Kernart wurde der Brassen ausgewählt. Diese Art wird in allen Flächen jedes Jahr beprobt.

			Donau	ı
	Probenart	Jochenstein	Kelheim	mIU
ge Ee	Brassen	1	1	1
Bisherige Intervalle (Jahre)	Dreikantmuschel	1	1	1
Big ±	Schwebstoffe	1	1	1
tiv- lag	Brassen	1	1	1
Alternativ- Vorschlag (Jahre)	Dreikantmuschel	1	2	2
A S S	Schwebstoffe	1	2	2

Tabelle 13-5: Aktuelle Konzeption und mathematisch-statistischer Alternativvorschlag für die Probenahmefrequenz (in Jahren) für das marine Szenario. Als Kernfläche wurde der Jadebusen ausgewählt. In dieser Fläche werden alle Probenarten jedes Jahr beprobt. Als Kernart wurde die Silbermöwe ausgewählt. Diese Art wird in allen Flächen jedes Jahr beprobt.

	Probenart	Jadebusen	Meldorfer Bucht/Sylt	Ostsee
	Silbermöwe	1	1	1
erige valle ıre)	Aalmutter	1	1	1
Bisherige Intervalle (Jahre)	Miesmuschel	1	1	1
	Blasentang	1	1	1
	Silbermöwe	1	1	1
nativ chlag rre)	Aalmutter	1	2	2
Alternativ- Vorschlag (Jahre)	Miesmuschel	1	2	2
~ /	Blasentang	1	2	2

Seite 166 von 210 QuoData GmbH

13.3.2 Empfehlungen zur Nutzung von Proben anderer Umweltmonitoringprogramme

Die Frage, ob auf Proben anderer Umweltmonitoringprogramme zurückgegriffen werden kann, lässt sich aus umweltstatistischer Sicht nicht einfach mit einem Ja oder Nein beantworten. Es konnte zwar einerseits gezeigt werden, dass bei einigen Programmen Redundanzen vorliegen, so dass die Nutzung von Proben anderer Umweltprogramme denkbar wäre. Andererseits bestehen erhebliche Unterschiede in der Durchführung der Untersuchungen, so dass zunächst die Einführung einheitlicher Methoden für die Durchführung der Probenahme sowie eine langfristige Absicherung der Monitoringprogramme erforderlich wäre. Wir sehen hier vor allem Herausforderungen in der Festlegung der Verantwortlichkeiten zwischen Bund und Ländern, die allerdings an dieser Stelle nicht bewertet werden können.

QuoData GmbH Seite 167 von 210

14 Zusammenfassung

14.1 Zielsetzung

Die Analyse USTAT untersuchte die Frage nach den Optimierungs- und Einsparpotentialen der UPB aus umwelt-statistischer Sicht. Es wurde insbesondere der Frage nachgegangen, ob bzw. inwieweit einzelne Probenarten oder einzelne Standorte redundant sind und inwieweit mit den Daten statistisch signifikante Aussagen getroffen werden können. Es wurde weiterhin der Frage nachgegangen, ob durch eine Änderung der Probenahme-Intervalle eine Verbesserung der Effizienz der UPB erreicht werden kann.

14.2 Vorgehensweise

Um die Redundanz bzw. Signifikanz der chemisch-analytischen Messergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Probenarten und Flächen zu untersuchen, war die Entwicklung eines statistischen Verfahrens notwendig, dass in Abhängigkeit von der jeweiligen Fragestellung Aussagen zu signifikanten und redundanten Effekten ermöglicht.

Die entwickelten Analysenansätze können

(1) die Veränderung der Messergebnisse über die Zeit und in der Fläche erfassen und (2) die zugrundeliegenden Schwankungen der Messwerte quantifizieren und auf verschiedene Ursachen zurückführen.

Damit lässt sich die Variabilität der Messwerte in zeitliche Komponenten, räumliche Komponenten, biologische Faktoren und die analytische Unsicherheit zerlegen. Diese Zerlegung in unterschiedliche Streuungskomponenten lässt sich anhand der bereits vorliegenden Daten wie folgt verwenden:

- 1. um zu prüfen, ob und inwieweit Auswertungen eines überregionalen Trends, einer überregional gültigen mittleren Konzentration oder eines ökosystemaren (probenartübergreifenden) Trends statistisch sinnvoll sind,
- 2. um eine statistisch abgesicherte und aussagekräftige flächenübergreifende statistische Auswertung vorzunehmen und um z.B. einen überregionalen Trend in den Stoffkonzentrationen zu identifizieren,
- 3. um die Datensätze anhand der ermittelten Streuungskomponenten zu charakterisieren und nach unterschiedlichen Verteilungsmustern einzuordnen, welche wiederum Rückschlüsse auf die jeweils dominierenden Einflussfaktoren (z.B. lokal oder überregional wirksame Einflussfaktoren) ermöglichen,
- 4. um abzuschätzen, ob für zukünftig zu erhebende Daten ein (überregionaler) hypothetischer Trend einer vorgegebenen Stärke innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums statistisch signifikant nachgewiesen werden kann,
- 5. um abzuschätzen, welchen voraussichtlichen Einfluss eine Veränderung des Probennahmeplanes (z. B. eine Veränderung des Probennahme-Intervalls oder eine Änderung der Probennahmeflächen) auf die Aussagekraft der statistischen Auswertung haben wird,

Seite 168 von 210 QuoData GmbH

6. um die Qualität der Daten bzw. des Monitoringprogramms beurteilen zu können.

Diese verschiedenen Aspekte ermöglichen es letztlich, die Signifikanz bzw. Redundanz der Messergebnisse hinsichtlich verschiedener Probenarten und Flächen zu bewerten.

14.3 Ergebnisse

Der Umweltteil der UPB umfasst die Sammlung biotischer und abiotischer Proben aus insgesamt drei verschiedenen Kompartimenten: marin, limnisch und terrestrisch. Die statistischen Auswertungen wurden für jedes dieser drei Kompartimente einheitlich vorgenommen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Bewertung der analytischen Unsicherheit

Die Streuung der chemisch-analytischen Daten liegt fast ausnahmslos im unteren Bereich dessen, was erwartet werden konnte. Dies lässt auf eine hohe analytische Qualität der Messdaten schließen. Damit sind die Grundvoraussetzungen für aussagefähige statistische Analysen gegeben, d. h. zumindest eignen sich die Daten zur lokalen Trendanalyse, getrennt nach Probenarten. Inwieweit darüber hinaus eine umfassende, flächenübergreifende und/oder probenartübergreifende Trendanalyse möglich und sinnvoll ist, hängt von den Verteilungsmustern der Daten ab.

Bewertung des Einflusses von biologischen und nicht-biologischen Parametern auf die Messergebnisse

An ausgewählten Beispielen konnte gezeigt werden, dass für einige Probenarten und Stoffgruppen biologische Parameter, wie z. B. der Fettanteil oder das Alter der Brassen, einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Es empfiehlt sich daher für die statistischen Analysen, diese biologischen Parameter zu berücksichtigen.

Vergleich von Probenahmeflächen

Die Basis für den Vergleich der Probenahmeflächen bildete die Zuordnung der Flächen zu neuen Gebieten, wobei die Zuordnung anhand von Ähnlichkeitsanalysen hinsichtlich Niveaus und Trends erfolgte. Für das resultierende Gebiet wurde anschließend geprüft, ob der absolute Stoffgehalt sowie der zeitliche Verlauf (Trend) der einzelnen Probenahmeflächen vergleichbar sind. Der Vergleich wurde separat für jede Probenart und jeden Stoff durchgeführt.

Für die Kompartimente marin, limnisch und terrestrisch wurden folgende Gebiete gewählt:

- o die beiden jeweiligen Probenahmeflächen einer marinen Probenart in der Nordsee und die jeweiligen Probenahmefläche in der Ostsee zu einem gesamtdeutschen Meeresgebiet,
- o die Flächen einer terrestrischen Art zu einem bundesweiten Gebiet.
- o die Flächen in
 - o Donau,
 - Rhein und Saar,
 - o Elbe (ohne Blankenese), Saale und Mulde

zu drei eigenständigen Flussgebieten für die limnischen Proben.

QuoData GmbH Seite 169 von 210

In den meisten Fällen sind sehr deutliche Unterschiede im Stoffgehalt der Probenahmeflächen eines Gebietes zu konstatieren. Aufgrund dieser sehr starken Schwankungen ist unter den gegebenen Voraussetzungen die Ermittlung einer mittleren flächenübergreifenden Konzentration nicht sinnvoll, da der statistische Fehler sehr groß ist. Die Zahl der Probenahmeflächen müsste deutlich größer sein, um zu statistisch begründeten Aussagen kommen zu können. Die Voraussetzungen für eine flächenübergreifende Bestimmung von Stoffgehalten sind somit nicht erfüllt.

Anders sieht es bei den zugrundeliegenden Trends aus. Auch wenn deutliche Unterschiede bei den Stoffgehalten zu konstatieren sind, ist die Ermittlung von flächenübergreifenden (überregionalen) Trends für die überwiegende Anzahl der Fälle möglich. In einigen Fällen lässt sich sogar ein bundesweiter Trend ermitteln.

Vergleich von Probenarten

Aufgrund der deutlichen Unterschiede der Stoffgehalte zwischen den Probenarten wurde der Schwerpunkt auf den Vergleich des zeitlichen Verlaufs (Trend) gelegt. Die Analysen zeigen jedoch, dass nur in wenigen Fällen probenartübergreifende Trends ermittelt werden können.

Vergleich mit anderen Umweltbeobachtungsprogrammen

Die Untersuchungsergebnisse anderer Monitoringprogramme decken sich weitgehend mit den Untersuchungsergebnissen der Umweltprobenbank. Festzuhalten ist allerdings auch, dass teilweise deutliche Unterschiede in der Qualität der Daten vorliegen. Als Referenzmonitoringprogramm ermöglicht die UPB die Verifizierung der Daten anderer Monitoringprogramme.

14.4 Empfehlungen zur Fortschreibung der Konzeption

Aus den Ergebnissen der mathematisch-statistischen Untersuchungen können die Empfehlungen abgeleitet werden, dass

- (1) das Probenahme-Intervall ohne deutliche Verringerung der statistischen Aussagekraft der Daten
 je nach Probenart auf zwei- bis vierjährliche Intervalle vergrößert werden könnte,
- (2) die Anzahl der Teilprobenbestimmungen reduziert werden kann. Anstatt 6 ist eine Durchführung von 3 oder 4 Einzelbestimmungen ausreichend.
- (3) es aus statistischer Sicht ausreichend erscheint, statt der Matrizes Leber und Muskulatur bei Brassen und Aalmutter nur die Matrix Muskulatur zu untersuchen.

Das größte Einsparpotential ist zweifellos in der Vergrößerung der Probenahme-Intervalle auf zwei oder vier Jahre zu sehen. Eine Verringerung der Anzahl der Probenahmeflächen wird nicht empfohlen.

Die Festlegung der Probenahme-Intervalle sollte sich – je nach Probenart – nicht nur an dem Aspekt der statistischen Reliabilität orientieren, sondern auch Kriterien einbeziehen, die sich aus der Konzeption der Umweltprobenbank ergeben. In Erwägung zu ziehen sind auch Fragestellungen in Hinblick auf eine integrierte Bewertung der UPB-Daten. Das kann z. B. die Frage nach Indikator-Probenarten sein oder ein Vergleich von Umwelt- und Humandaten.

Seite 170 von 210 QuoData GmbH

Ein zweijähriges Intervall bietet sich vor allem bei Probenarten an, die aus behördlicher Sicht, z. B. für Überwachungsaufgaben, relevant sind. Mit einem kürzeren Probenahme-Intervall kann sichergestellt werden, dass etwaige Niveau- und Trendveränderungen schneller erfasst werden können. Sinnvoll ist ein kürzeres Probenahme-Intervall auch dann, wenn im Rahmen einer integrierten Bewertung die Abhängigkeiten zwischen Umwelt- und Humanproben erfasst werden sollen. Ein vierjähriges Intervall hingegen bietet sich bei Probenarten an, bei denen starke Schwankungen der Stoffgehalte von Jahr zu Jahr z.B. aufgrund klimatischer Einflüsse vorliegen und Trends aufgrund dieser starken Schwankungen ohnehin auch bei kürzerem Beobachtungsintervall erst nach z. B. 15 bis 20 Jahren sicher festgestellt werden können. In derartigen Fällen ist die Probenahme in größeren zeitlichen Intervallen ausreichend.

Für das Probenahmedesign empfiehlt sich aus statistischer Sicht ein unbalanciertes Design mit einer Übergewichtung "vielversprechender" Probenarten und "vielversprechender" Probenahmeflächen, welche eine leichte Identifizierbarkeit zeitlicher Trends in den Schadstoffgehalten versprechen.

- Zum einen sollte in jedem Kompartiment eine "vielversprechende" Probenart weiterhin jährlich an allen Probenahmeflächen beprobt werden. Als "Kernart" bietet sich aus statistischer Sicht (a) der Brassen (Muskulatur) im limnischen, (b) die Silbermöwe (Eiinhalt) im marinen und (c) die Fichte (einjährige Triebe) im terrestrischen Kompartiment an.
- 2. Zusätzlich sollten an einer "vielversprechenden" Probenahmefläche weiterhin jährlich alle Probenarten beprobt werden. Für das marine bzw. das limnische Kompartiment bietet sich aus statistischer Sicht als "Kernfläche" beispielsweise (a) Cumlosen für Elbe (ohne Blankenese)/Saale/Mulde, (b) Jochenstein oder Ulm für Donau, (c) Iffezheim für Rhein und Saar und (d) der Jadebusen für das marine Kompartiment an. Die Beprobung der anderen Probenarten an den übrigen Probenahmeflächen könnte je nach praktischen Anforderungen in einem Abstand von 2-4 Jahren durchgeführt werden. Dabei sollte die Probenahme an benachbarten und gemeinsam auszuwertenden Probenahmeflächen jeweils im gleichen Jahr vorgenommen werden.
- 3. Für das terrestrische Kompartiment werden zwei Varianten für das Probenahmedesign vorgeschlagen. Diese basieren auf der Zuordnung der 9 Flächen zu 3 Regionen: (1) Bornhöveder Seengebiet, NP Harz, Solling, BR Pfälzerwald, Saarländischer Verdichtungsraum, (2) Dübener Heide, (3) NP Bayerischer Wald, Oberbayerisches Tertiärhügelland, BR/NP Berchtesgaden. Folgende Varianten für die Probenahme werden vorgeschlagen:
 - o (a) der BR Pfälzerwald dient als "Kernfläche", in der alle Probenarten jedes Jahr beprobt werden. Für die anderen Flächen ("Nicht-Kernflächen") einer Region gilt: (1) jedes Jahr wird genau eine Fläche beprobt; (2) die Flächen werden nacheinander beprobt. Bei 3 Flächen in einer Region bedeutet dies, dass nach 3 Jahren jede Fläche genau einmal beprobt wurde.
 - o (b) der BR Pfälzerwald dient als Kernfläche, in der alle Probenarten jedes Jahr beprobt werden. Die Beprobung der anderen Probenarten an den übrigen

QuoData GmbH Seite 171 von 210

Probenahmeflächen könnte – je nach praktischen Anforderungen - in einem Abstand von 2-4 Jahren durchgeführt werden.

Seite 172 von 210 QuoData GmbH

15 Anhang

15.1 Erfüllung der Beurteilungskriterien für die Betrachtung eines flächenübergreifenden Trends und Konzentrationsniveaus

Tabelle 15-1: Angabe zu den Probenart-Analyt (CKW und Elemente)-Kombinationen des marinen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

	Analyt	Aalmutter, Leber	Aalmutter, Muskulatur	Blasentang	Miesmuschel, Weichkörper	Silbermöwe, Eiinhalt
	beta-HCH		nein		Nein	ja
	Dieldrin		ja			ja
	Heptachlorepoxid					ja
	Heptachlorepoxid, cis		ja			ja
	Hexachlorbenzol		ja			ja
	Octachlorstyrol					ja
	p,p-DDD		ja		nein	ja
CKW	p,p-DDE		ja		nein	ja
충	p,p-DDT		nein			ja
	PCB - B101					ja
	PCB - B118		nein			ja
	PCB - B138		ja			ja
	PCB - B153		ja			ja
	PCB - B180		ja			ja
	PCB - B52					ja
	Pentachlorbenzol		ja			ja
	Arsen		ja	nein	ja	ja
	Barium			nein		
	Blei	ja	ja	ja	ja	ja
	Cadmium	ja		ja	ja	
	Chrom			ja		
	Cobalt	ja		ja	ja	
ø.	Eisen			nein		
Elemente	Kupfer	nein	ja	ja	ja	ja
len	Magnesium			nein		
"	Mangan			ja		
	Nickel			ja	ja	
	Quecksilber		ja	ja	ja	ja
	Schwefel			nein		
	Selen		ja	ja	ja	ja
	Thallium			ja		nein
	Zink	ja		ja		

QuoData GmbH Seite 173 von 210

Tabelle 15-2: Angabe zu den Probenart-Analyt (PAK)-Kombinationen des marinen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

	Analyt	Aalmutter, Leber	Aalmutter, Muskulatur	Blasentang	Miesmuschel, Weichkörper	Silbermöwe, Eiinhalt
	Benz[a]anthracen				ja	
	Benzo[a]pyren				nein	
	Benzo[c]phenanthren				ja	
~	Benzo[e]pyren				nein	
ΙŽ	Benzo[ghi]fluoranthen				nein	
	Benzo[ghi]perylen				ja	
	Benzofluoranthene [b+j+k]				ja	
	Indeno[1,2,3-cd]pyren				ja	

Tabelle 15-3: Angabe zu den Probenart-Analyt (PAK)-Kombinationen des limnischen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

	Analys	Dr	eikantmuscl	hel	Schwe	bstoffe
	Analyt	D*	E*	R*	E*	R*
	Anthanthren		nein	nein	nein	ja
	Anthracen		ja	nein	ja	nein
	Benz[a]anthracen	ja	ja	nein	ja	ja
	Benzo(b)naphtho[2,1-d]-thiophen	nein	ja	ja	ja	ja
	Benzo[a]pyren	ja	ja	ja	ja	nein
	Benzo[c]phenanthren	nein	ja	nein	ja	ja
	Benzo[e]pyren	ja	ja	ja	ja	nein
	Benzo[ghi]fluoranthen	nein	ja	ja	ja	ja
PAK	Benzo[ghi]perylen	nein	ja	ja	ja	ja
_	Benzofluoranthene [b+j+k]	ja	ja	ja	ja	ja
	Chrysen + Triphenylen	ja	ja	ja	ja	ja
	Coronen	nein	nein	ja	ja	ja
	Dibenz[a,h]anthracen	ja	nein	ja	ja	ja
	Fluoranthen	nein	ja	nein	ja	ja
	Indeno-[1,2,3-cd]pyren	nein	ja	ja	ja	ja
	Phenanthren		nein		ja	ja
	Pyren	nein	ja	nein	ja	ja

^{*)} Probenahmegebiete D...Donau, E...Elbe (ohne Blankenese) mit Mulde und Saale, R...Rhein und Saar

Seite 174 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 15-4: Angabe zu den Probenart-Analyt (CKW und Elemente)-Kombinationen des limnischen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

	Amalad	Bras	sen, L	eber	Brasse	n, Musl	culatur	Dreik	antmu	schel	Schwe	bstoffe
	Analyt	D*	E*	R*	D*	E*	R*	D*	E*	R*	E*	R*
	alpha-HCH					nein	nein		nein		ja	nein
	beta-HCH				ja	nein	ja		nein		nein	
	Dieldrin						ja					
	Heptachlorepoxid						ja					
	Heptachlorepoxid,cis						ja					
	Hexachlorbenzol				ja	ja	ja	nein	ja	nein	nein	nein
	gamma-HCH						nein				nein	
	o,p-DDT				nein	ja	ja		ja		nein	nein
	Octachlorstyrol					ja	ja		ja		ja	nein
CKW	p,p-DDD				ja	ja	ja	nein	nein	nein	ja	nein
Ş	p,p-DDE				ja	ja	ja		ja	nein	ja	ja
	p,p-DDT					ja	ja		ja	nein	nein	nein
	PCB 28						ja				nein	nein
	PCB 52				ja	ja	ja		nein		ja	nein
	PCB 101				ja	ja	ja		ja	nein	nein	ja
	PCB 118				ja	ja	ja		nein	nein	ja	ja
	PCB 138				ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja	ja
	PCB 153				ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	ja
	PCB 180				ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja	ja
	Pentachlorbenzol				ja	ja	ja	nein	ja	nein	ja	nein
	Arsen				ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
	Blei	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	nein	nein	ja	ja
	Cadmium	ja	ja	ja				ja	ja	nein	nein	nein
	Chrom										ja	ja
	Cobalt	ja	ja	ja				ja	ja	nein	ja	ja
nte	Eisen										ja	ja
Elemente	Kupfer	nein	ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja
Ele	Nickel							nein	nein	nein	nein	ja
	Phosphor										ja	ja
	Quecksilber				ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja
	Selen				nein	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein
	Thallium	nein	ja	nein		ja	nein				nein	nein
	Zink	ja	ja	ja							nein	ja

^{*)} Probenahmegebiete D...Donau, E...Elbe (ohne Blankenese) mit Mulde und Saale, R...Rhein und Saar

QuoData GmbH Seite 175 von 210

Tabelle 15-5: Angabe zu den Probenart-Analyt (CKW und Elemente)-Kombinationen des terrestrischen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung (alle Gebiete) erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

	Analyt	Buche, Blätter	Fichte, einjährige Triebe	Pyramiden- pappel, Blätter	Regenwurm (L. terrestris)	Reh, einjährig, Leber		taube, nhalt
	alpha-HCH					ja		
	beta-HCH					ja	n	ein
	Dieldrin					ja		
	Heptachlorepoxid					ja		
	Heptachlorepoxid, cis					ja		
>	Hexachlorbenzol				ja	ja	n	ein
CKW	p,p-DDD				ja	nein		
	p,p-DDE				ja	ja	n	ein
	p,p-DDT				nein		n	ein
	PCB - B138						n	ein
	PCB - B153					ja		ja
	PCB - B180					ja	ja	
	Pentachlorbenzol				ja		ja*	nein
	Arsen	ja	ja	ja				
	Barium	ja	ja	ja				
	Blei	ja	ja	ja				
	Cadmium	ja	ja	ja	ja	ja		
	Calcium				ja			
	Chrom	ja	ja	ja				
	Cobalt	ja	ja	ja	ja	ja		
	Eisen	ja	ja	ja				
nte	Kalium				ja			
Elemente	Kupfer	ja	ja	ja		nein		
ä	Magnesium	nein	ja	ja	ja			
	Mangan	nein	ja	ja				
	Nickel	ja	ja	ja				
	Phosphor				nein			
	Quecksilber	ja	ja	ja	ja	ja		
	Schwefel	ja	ja	ja	ja			
	Selen	ja	ja	ja		ja		
	Thallium	nein	ja	nein				
	Zink	ja	ja	ja				

^{*)} Niveaukriterium erfüllt, Trendkriterium nicht erfüllt

Seite 176 von 210 QuoData GmbH

Tabelle 15-6: Angabe zu den Probenart-Analyt (PAK)-Kombinationen des terrestrischen Auswerteszenarios, ob sie das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Trendbetrachtung (alle Gebiete) erfüllen oder nicht (dunkelgrün hinterlegt sind solche Kombinationen, welche auch das Gütekriterium für eine flächenübergreifende Niveaubetrachtung erfüllen).

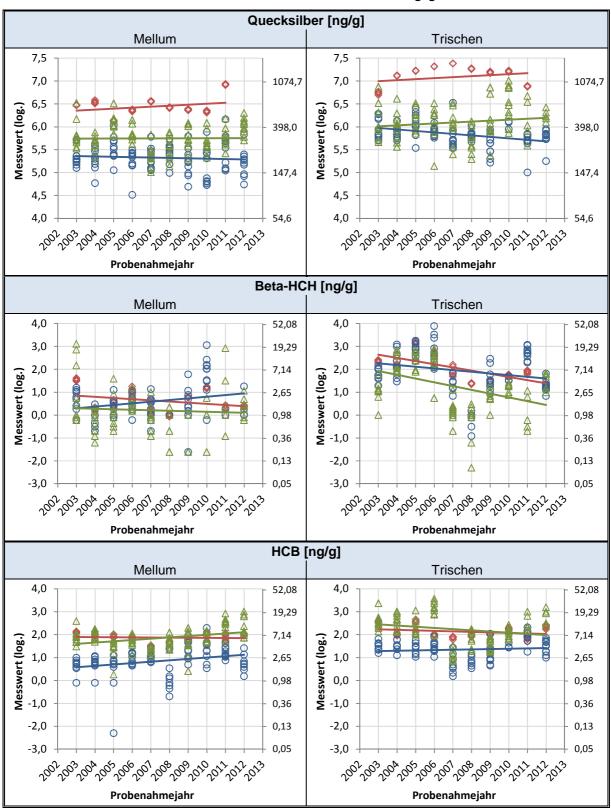
	Analyt	Buche, Blätter	Fichte, einjährige Triebe	Pyramiden- pappel, Blätter	Regenwurm (L. terrestris)	Reh, einjährig, Leber	Stadttaube, Eiinhalt
	Anthanthren		ja		nein		
	Anthracen				ja		
	Benz[a]anthracen		ja	nein	ja		
	Benzo(b)naphtho[2,1-d]thiophen	ja	ja	ja	ja		
	Benzo[a]pyren	ja	ja	ja	ja		
	Benzo[c]phenanthren		ja	nein	ja		
	Benzo[e]pyren	ja	ja	ja	ja		
	Benzo[ghi]fluoranthen	ja	ja	ja	ja		
PAK	Benzo[ghi]perylen		ja		ja		
-	Benzofluoranthene [b+j+k]	ja	ja	ja	ja		
	Chrysen + Triphenylen	ja	ja	ja	ja		
	Coronen	ja	ja	nein	ja		
	Dibenz[a,h]anthracen	ja	ja	nein	ja		
	Fluoranthen	ja	ja	ja	ja		
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	ja	ja	ja	ja		
	Phenanthren		ja				
	Pyren	ja	ja	ja	ja		

QuoData GmbH Seite 177 von 210

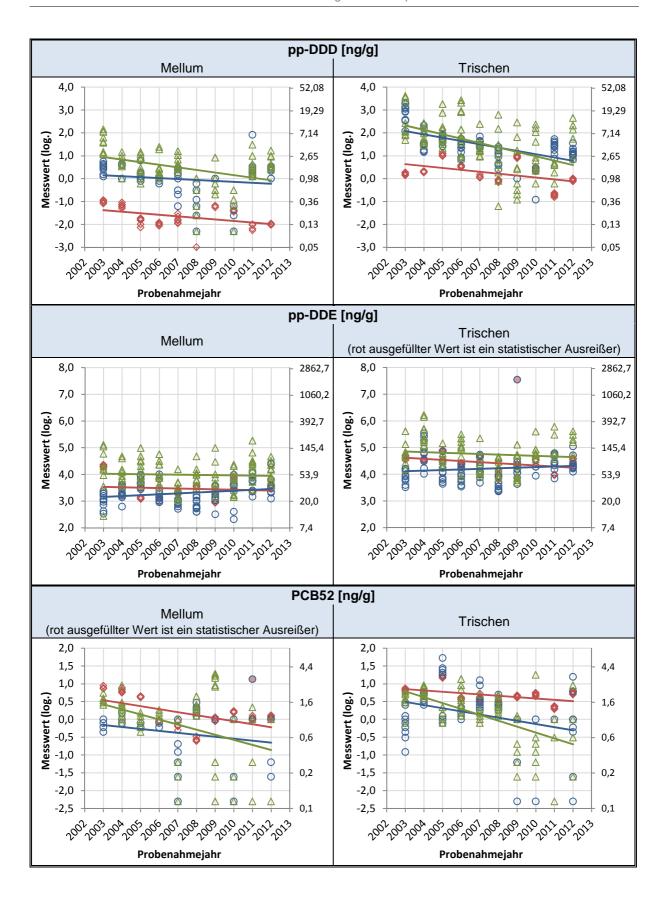
15.2 Vergleich mit Sonderuntersuchungen

15.2.1 Zeitreihen für Silbermöwe, Austernfischer und Fluss-Seeschwalbe

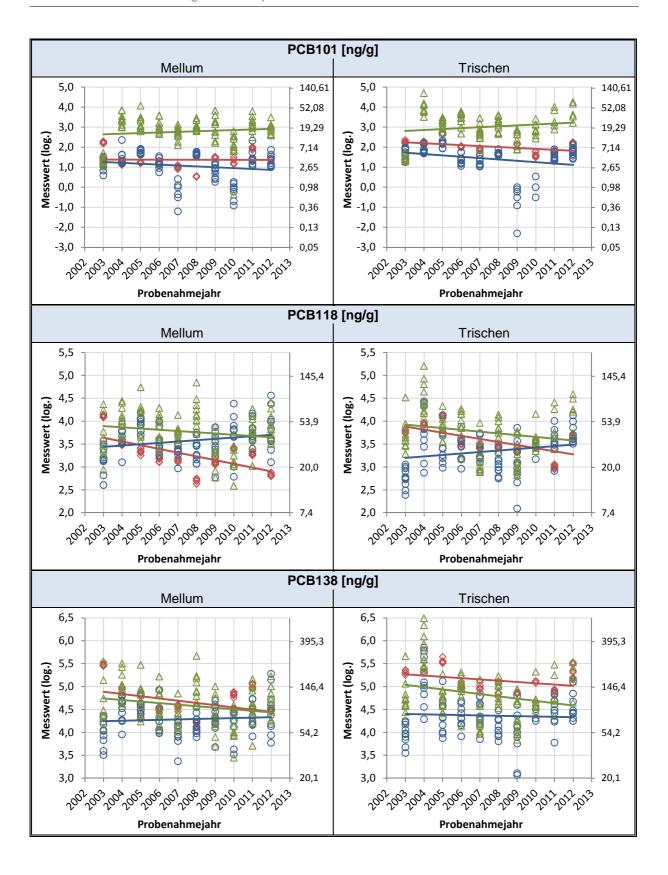
Abbildung 15-1: Gemessene Analytkonzentrationen (logarithmiert) im Eiinhalt der Silbermöwe (rot), Austern-fischer (blau) und Fluss-Seeschwalbe (grün) mit den dazugehörigen. Die untransformierten Werte sind auf der rechten Achse angegeben.



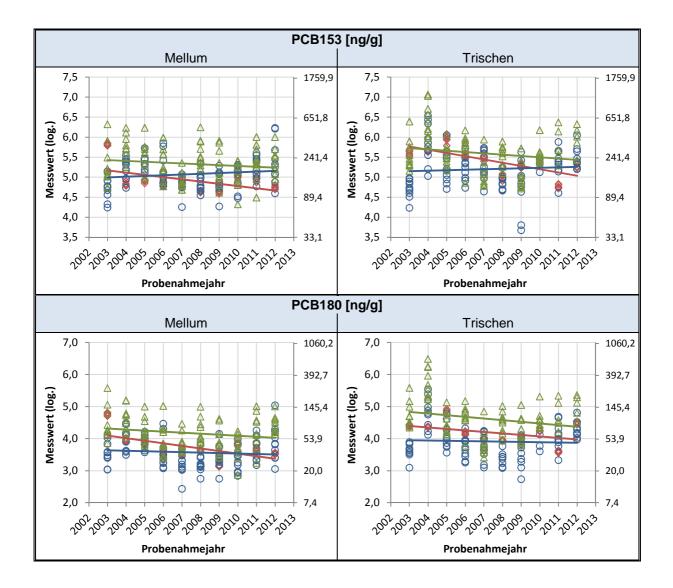
Seite 178 von 210 QuoData GmbH



QuoData GmbH Seite 179 von 210



Seite 180 von 210 QuoData GmbH



15.2.2 Abflussinduziertes GAM-Modell für die monatlichen Schwebstoffdaten der LAWA im Vergleich zu den jährlichen Schwebstoffdaten der UPB

Um die Schwebstoffdaten der LAWA mit den Schwebstoffdaten der UPB zu vergleichen, werden die logarithmierten gemessenen Schadstoffgehalte der LAWA mittels einer abflussinduzierten GAM Regression modelliert und den gemessenen Schadstoffgehalten der Umweltprobenbank gegenübergestellt.

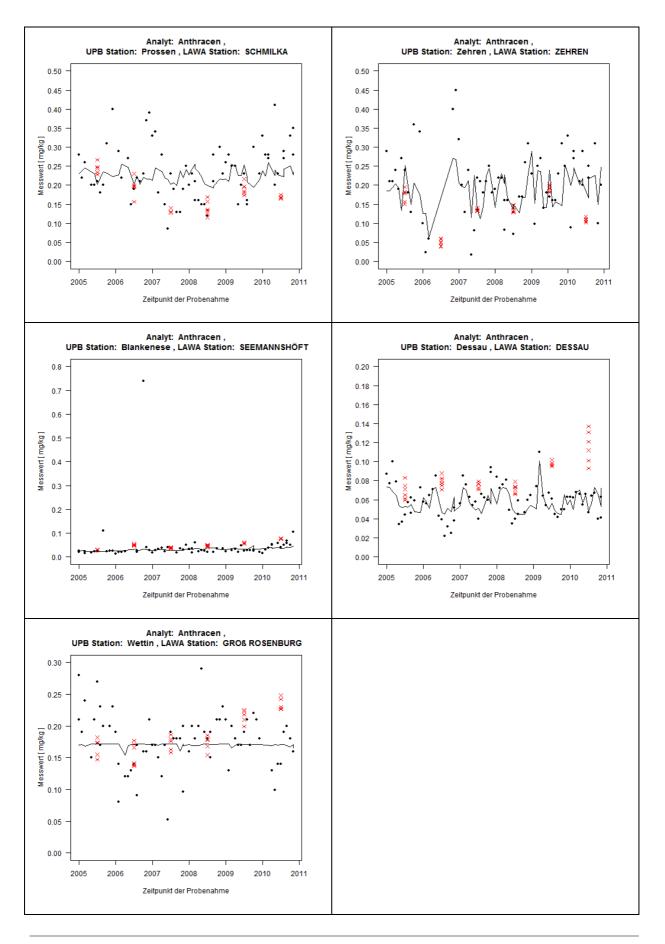
In den folgenden Abbildungen sind (in alphabetischer Reihenfolge der Schadstoffe) für alle zu vergleichenden Kombinationen aus den fünf Probenahmeflächen der Umweltprobenbank Prossen, Zehren, Blankenese, Dessau und Wettin (bzw. den fünf Messstationen der LAWA) und insgesamt 23 Schadstoffen die Modellierungsergebnisse grafisch dargestellt. Hierbei ist die Modellkurve der LAWA Daten gemäß GAM in schwarz dargestellt. Die jeweiligen gemessenen Schadstoffgehalte der LAWA sind als schwarze Punkte und diejenigen der Umweltprobenbank in der Mitte eines Probenahmejahres als rote Kreuze abgebildet.

Die Abbildungen zeigen für die Schwebstoffdaten der LAWA eine akzeptable Streuung und vertretbare Modellanpassung. Dies spricht – zumindest auf den ersten Blick - für eine gute Qualität

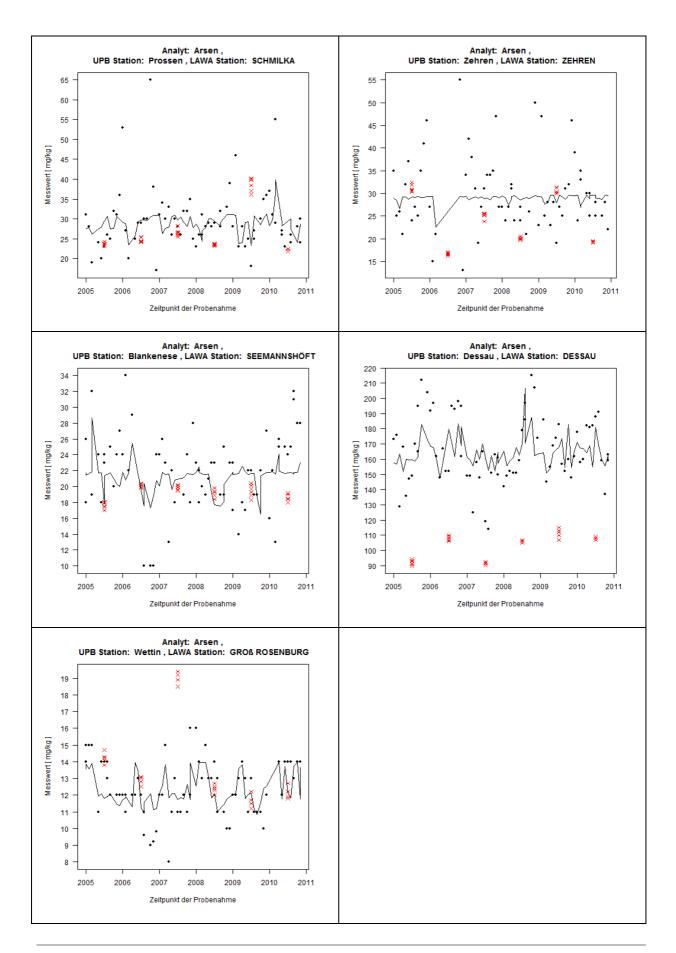
QuoData GmbH Seite 181 von 210

der LAWA-Daten. Mehrheitlich "passen" die Daten der UPB gut mit den Daten der LAWA zusammen, doch gibt es in einigen Fällen deutliche Diskrepanzen, die möglicherweise durch die Probenahme erklärt werden können. So ist für die Station Dessau bei allen betrachteten Schwermetallen der ermittelte Gehalt bei den UPB-Daten durchweg erheblich niedriger als bei den LAWA-Daten.

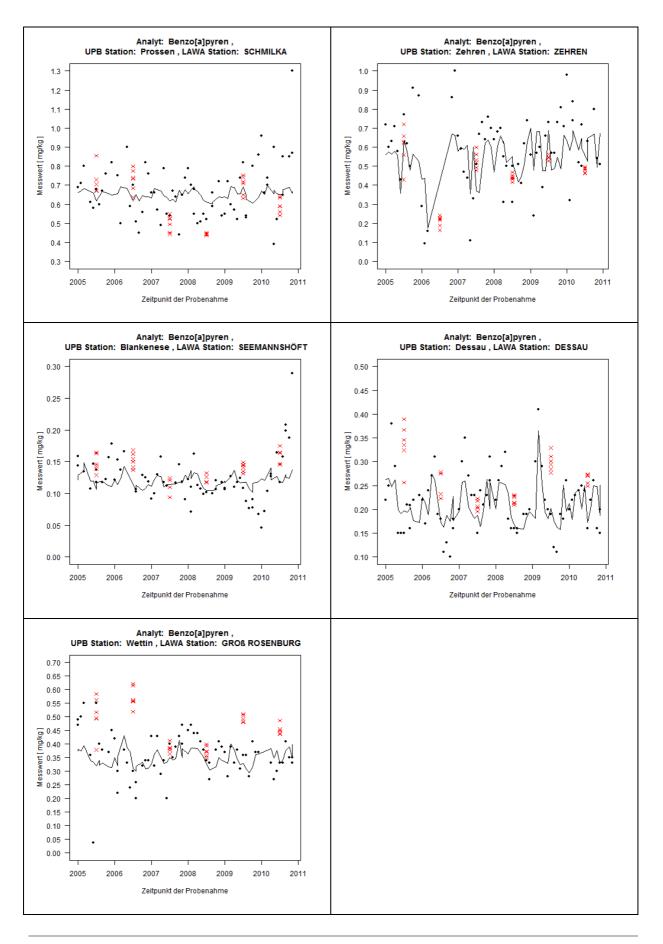
Seite 182 von 210 QuoData GmbH



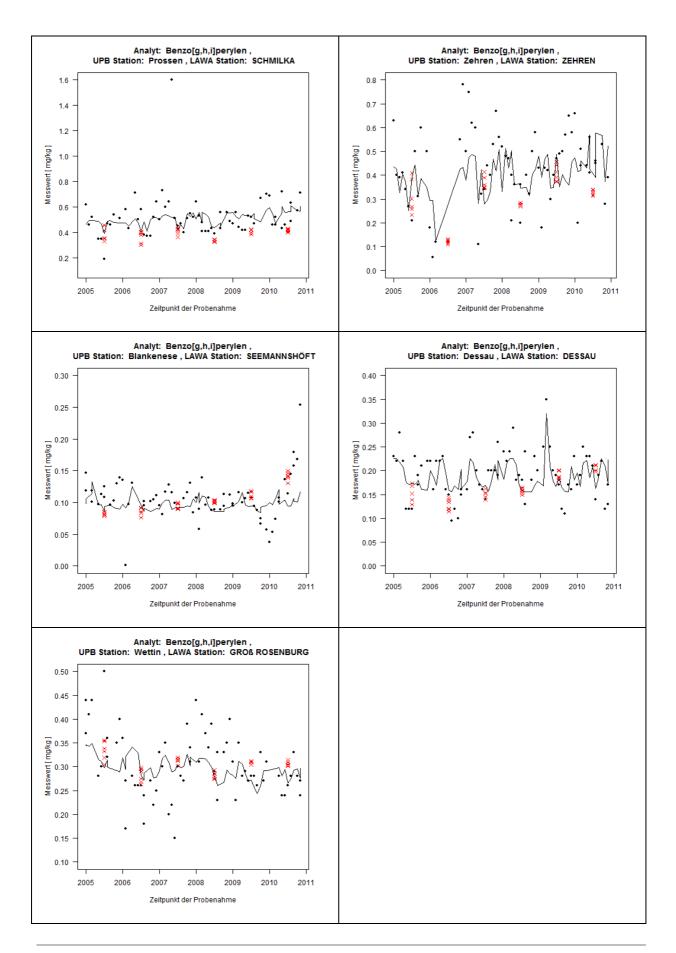
QuoData GmbH Seite 183 von 210



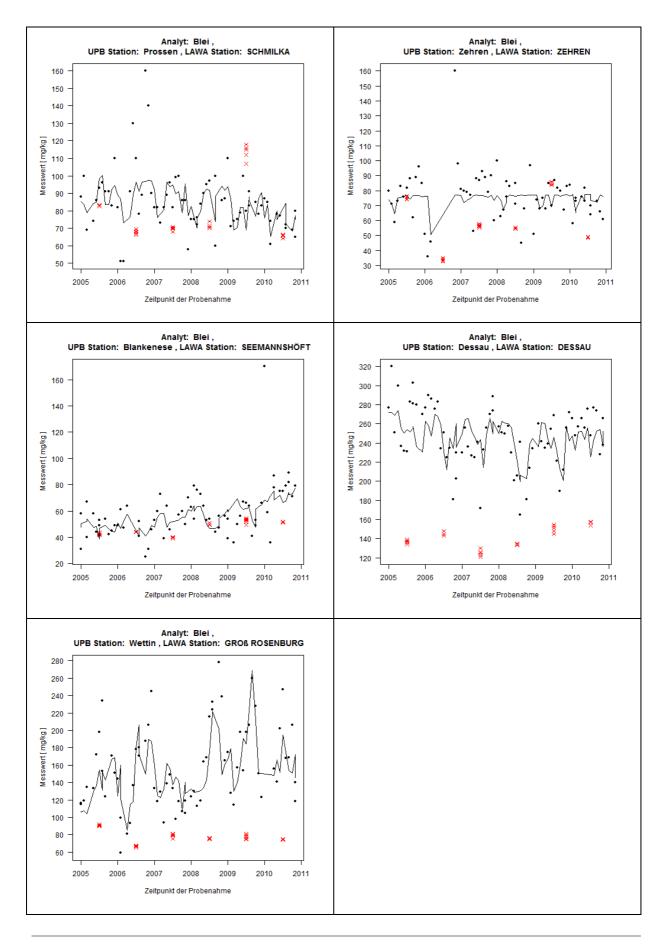
Seite 184 von 210 QuoData GmbH



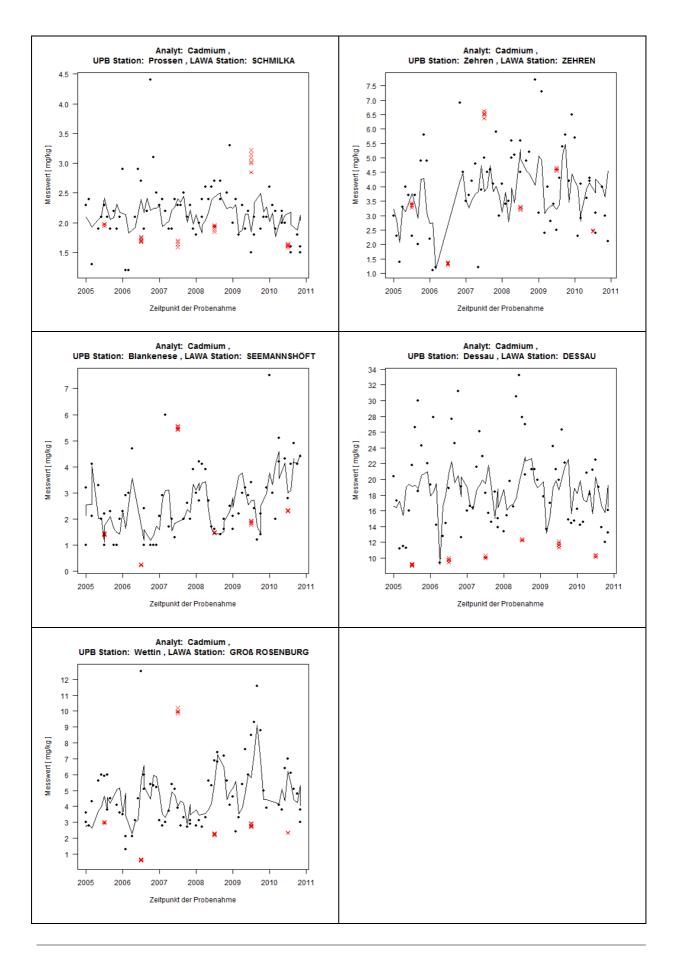
QuoData GmbH Seite 185 von 210



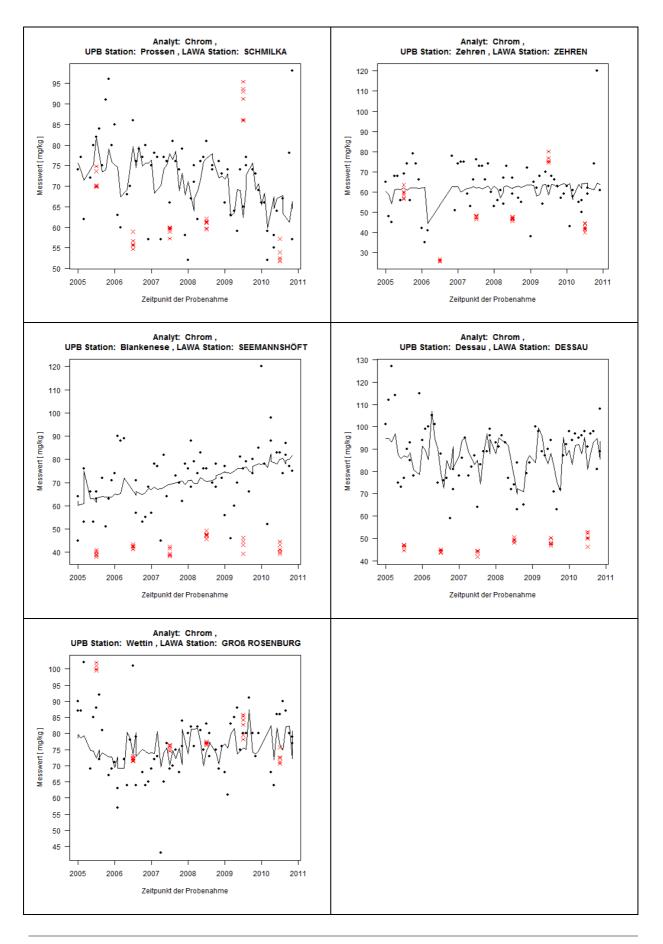
Seite 186 von 210 QuoData GmbH



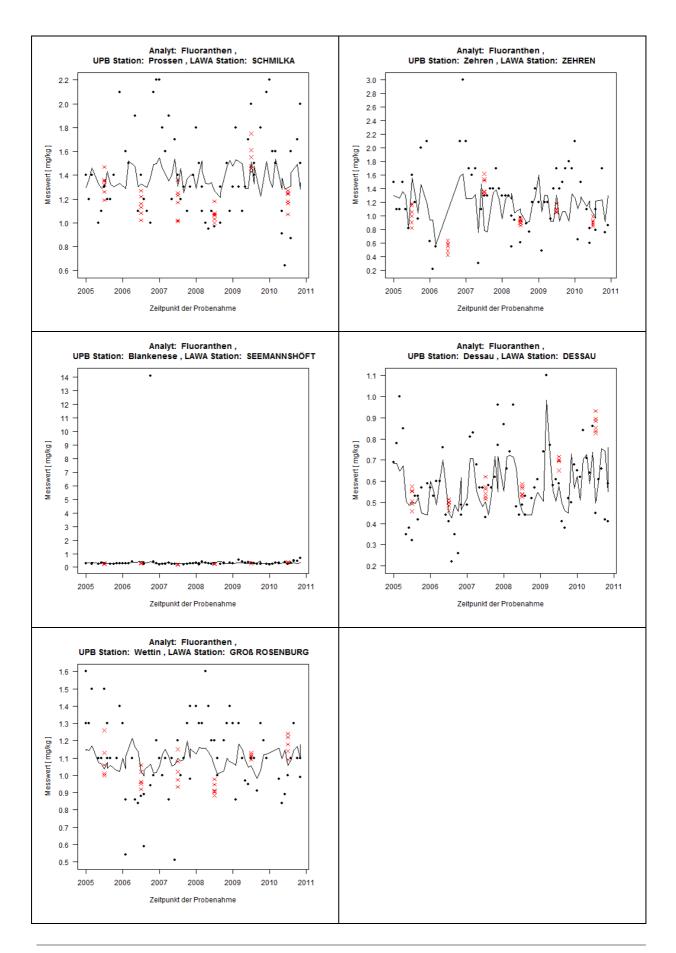
QuoData GmbH Seite 187 von 210



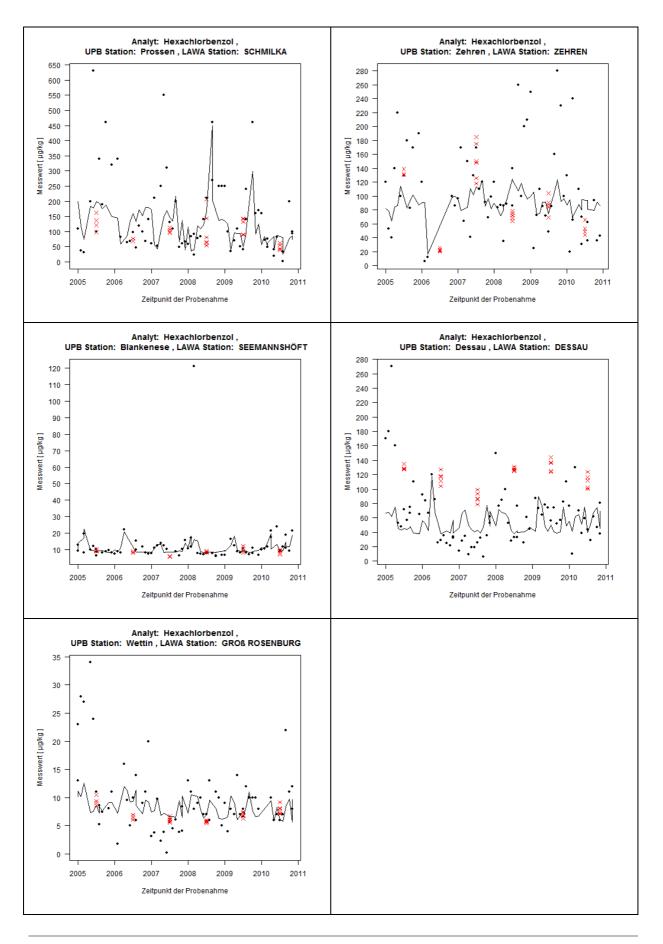
Seite 188 von 210 QuoData GmbH



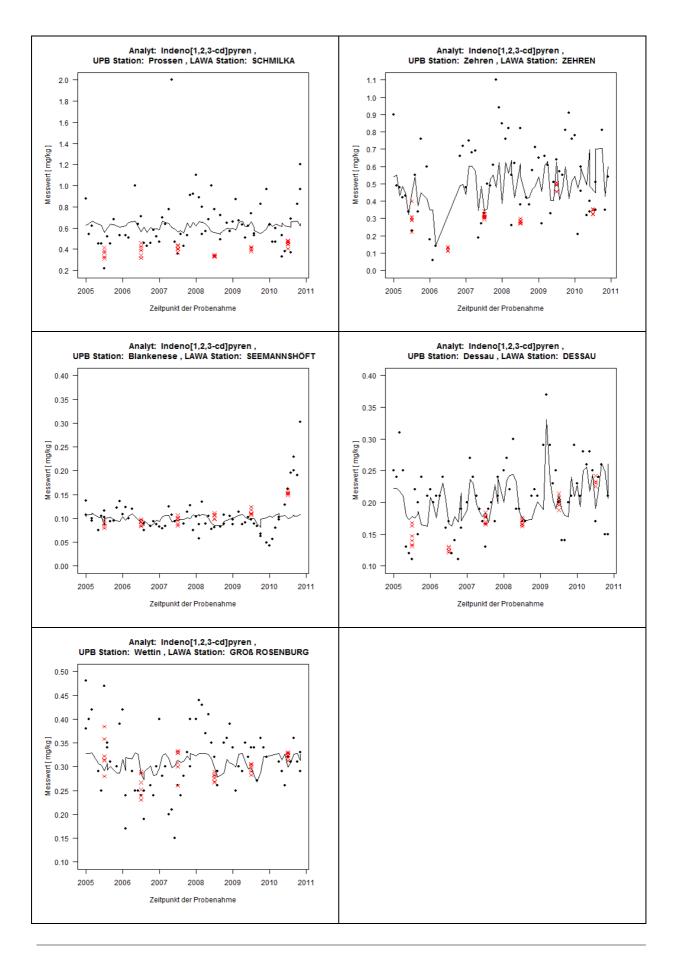
QuoData GmbH Seite 189 von 210



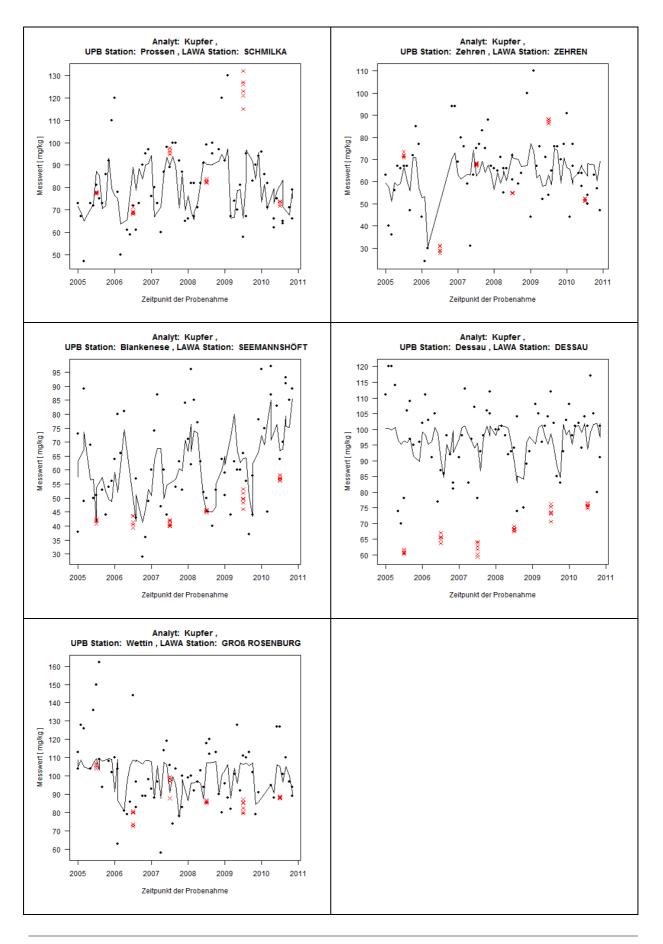
Seite 190 von 210 QuoData GmbH



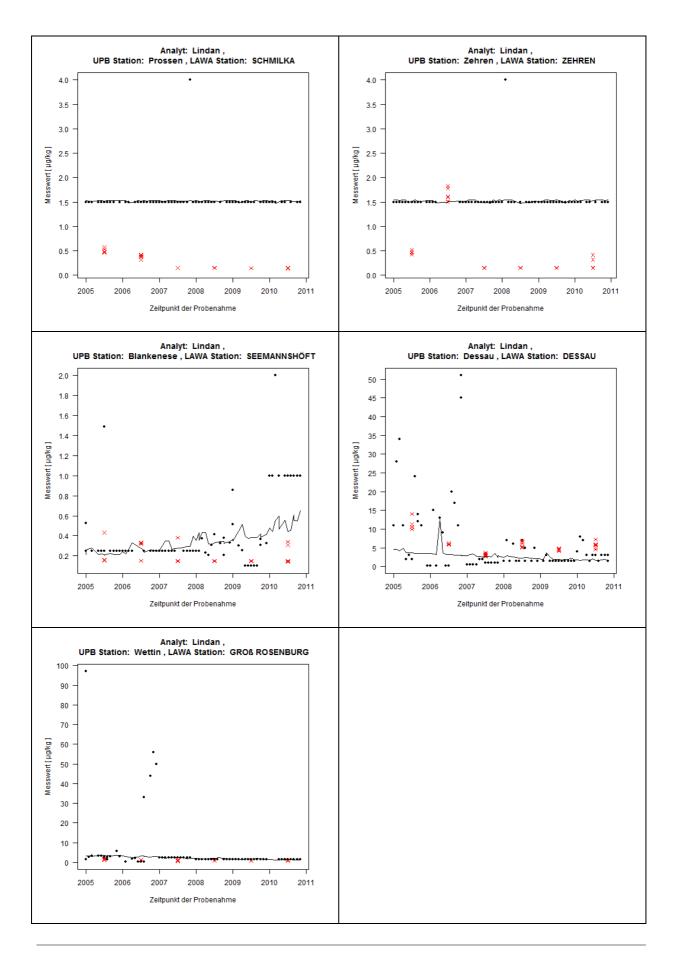
QuoData GmbH Seite 191 von 210



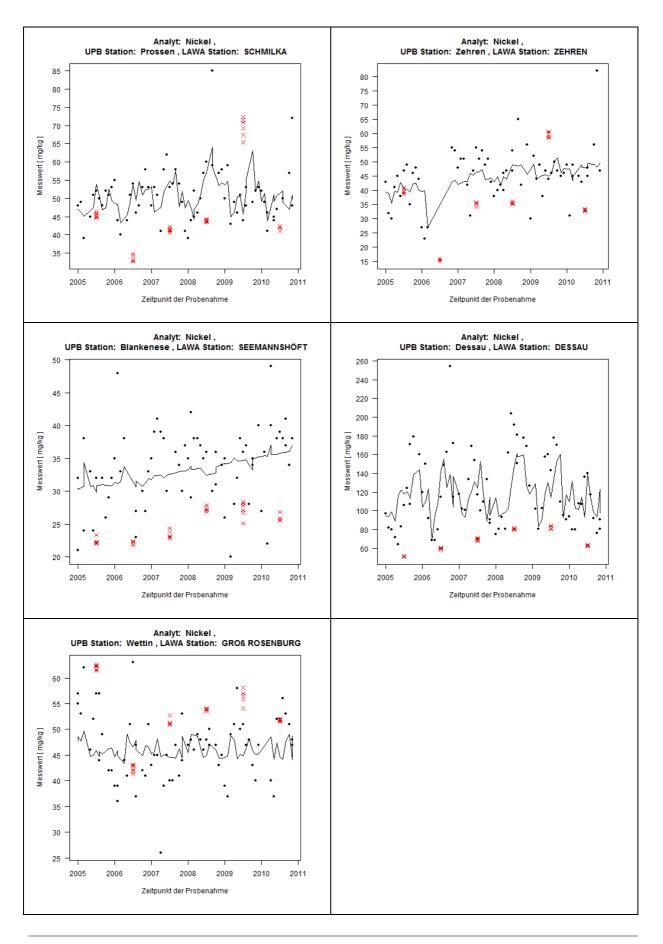
Seite 192 von 210 QuoData GmbH



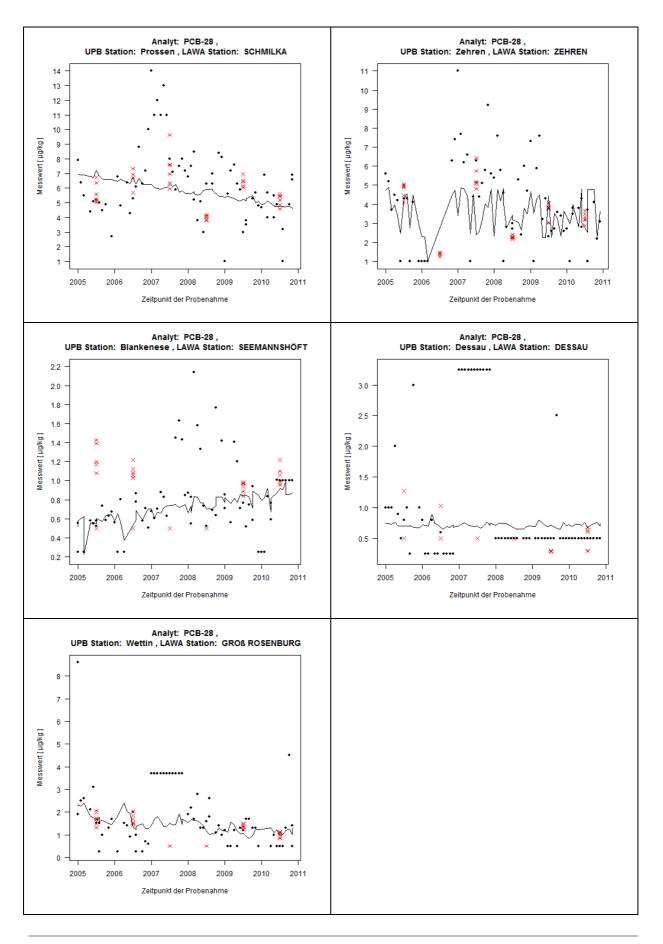
QuoData GmbH Seite 193 von 210



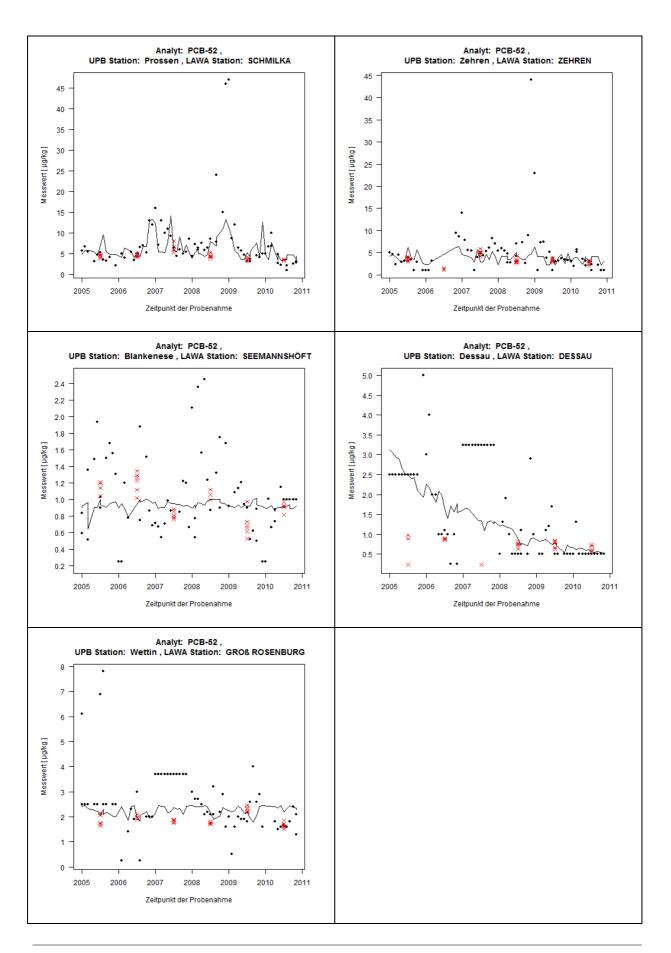
Seite 194 von 210 QuoData GmbH



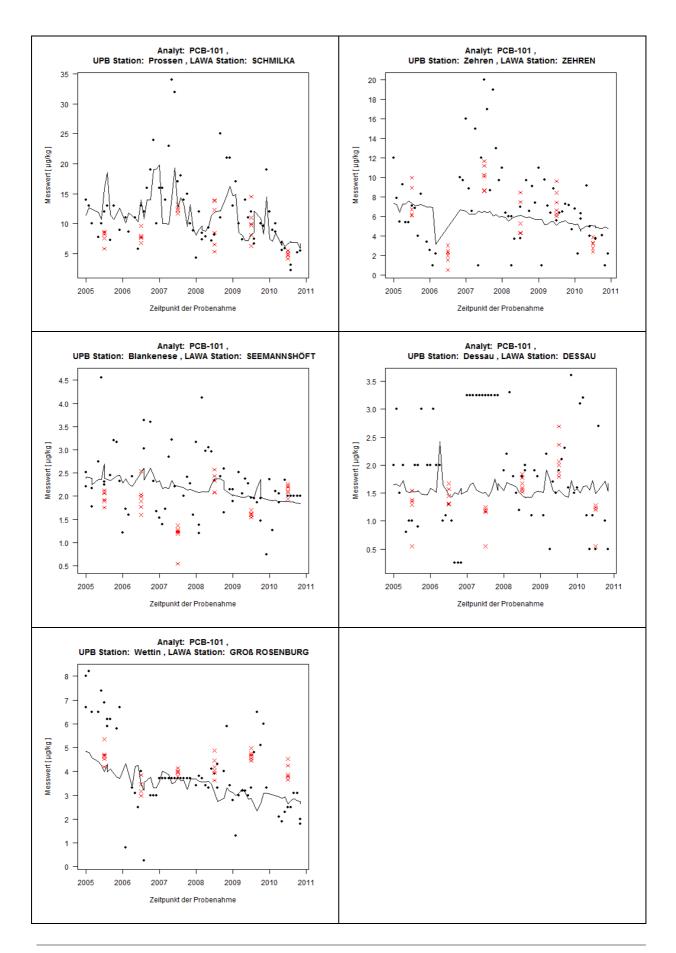
QuoData GmbH Seite 195 von 210



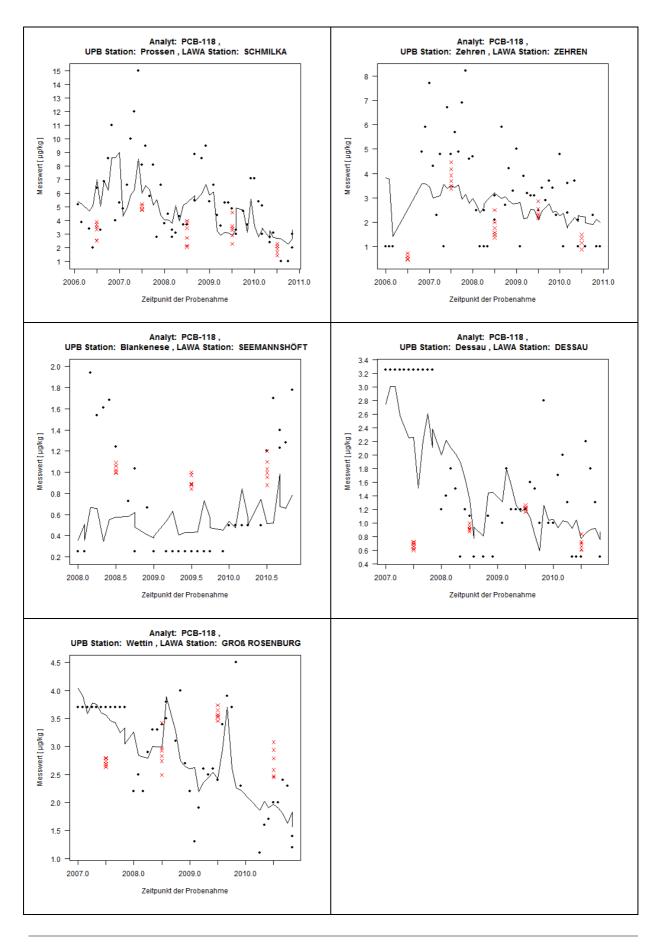
Seite 196 von 210 QuoData GmbH



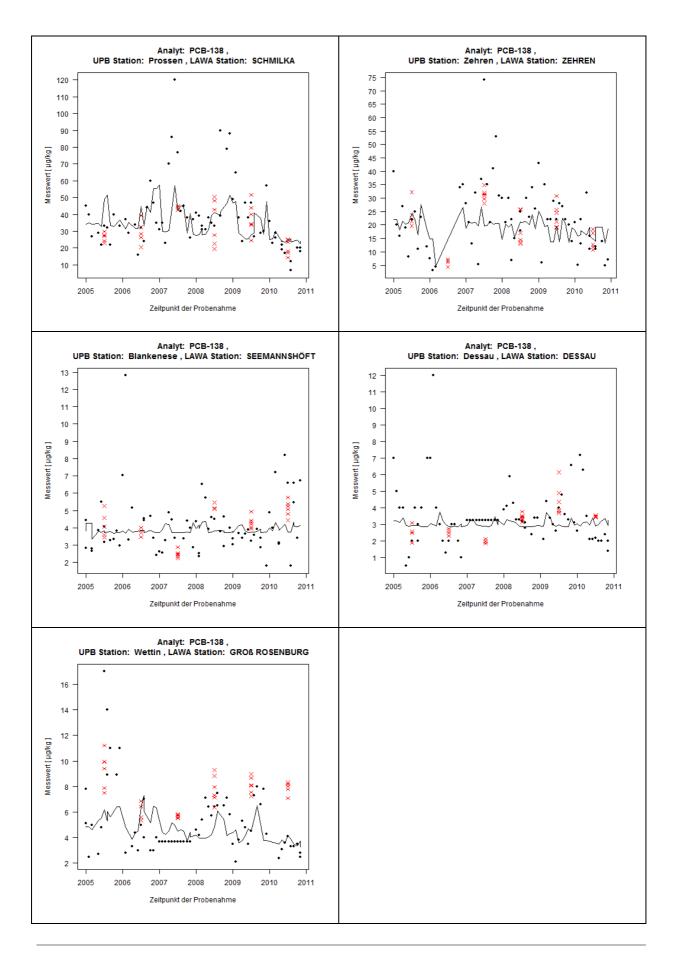
QuoData GmbH Seite 197 von 210



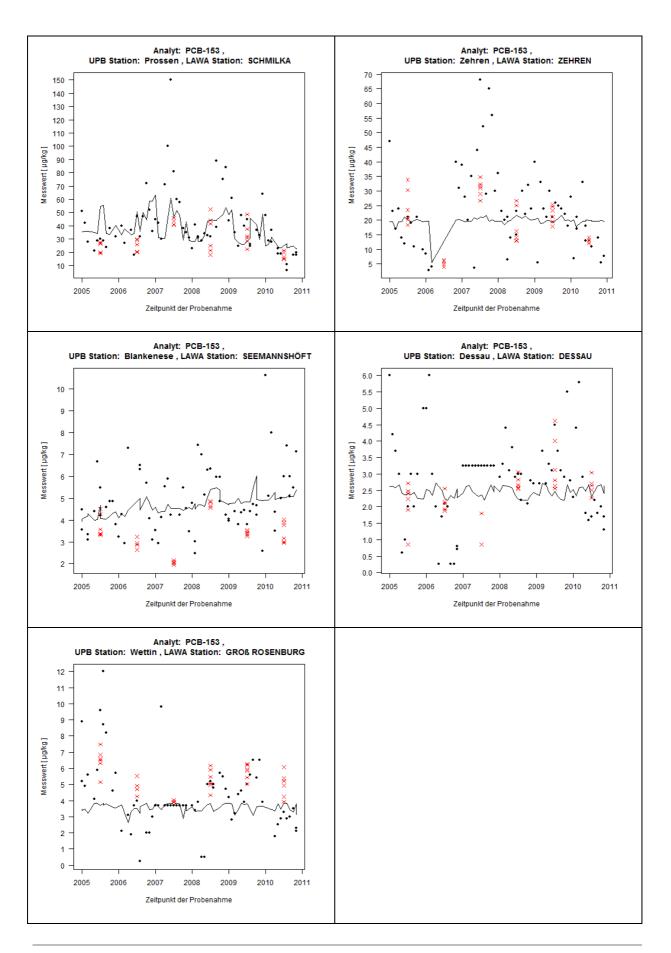
Seite 198 von 210 QuoData GmbH



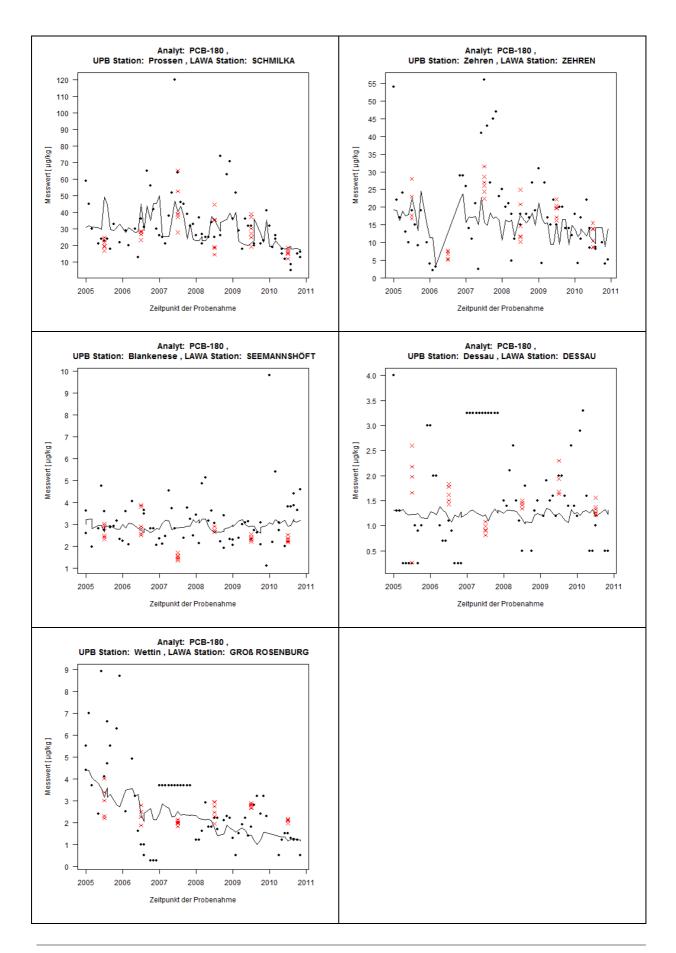
QuoData GmbH Seite 199 von 210



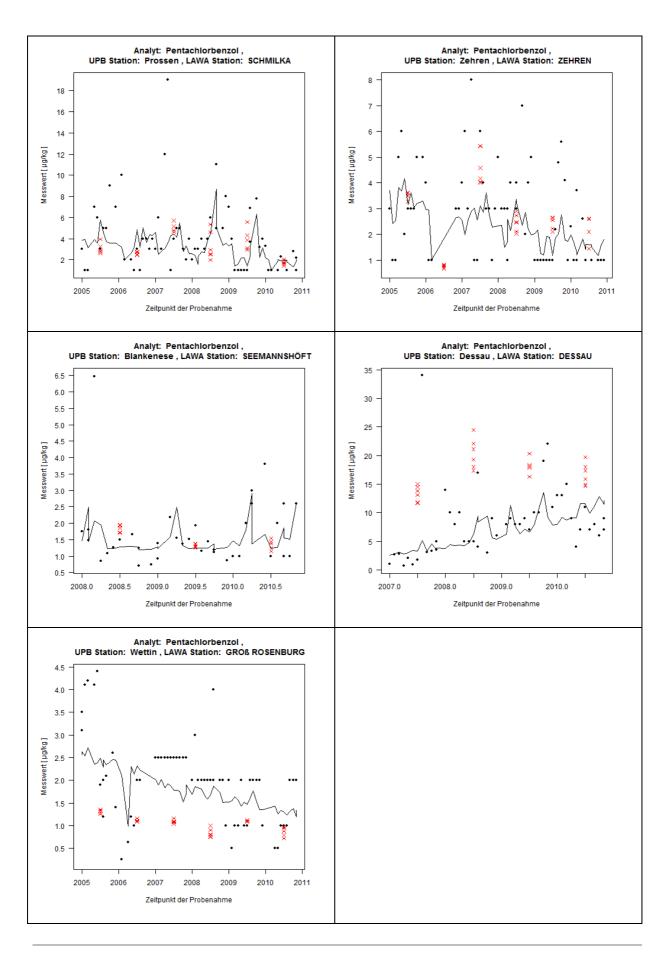
Seite 200 von 210 QuoData GmbH



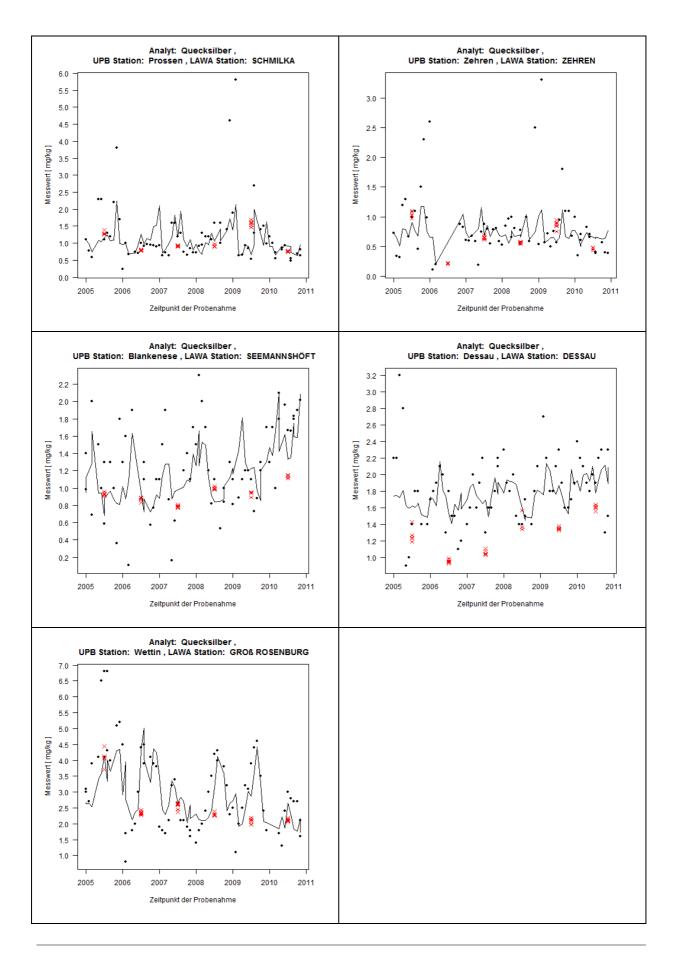
QuoData GmbH Seite 201 von 210



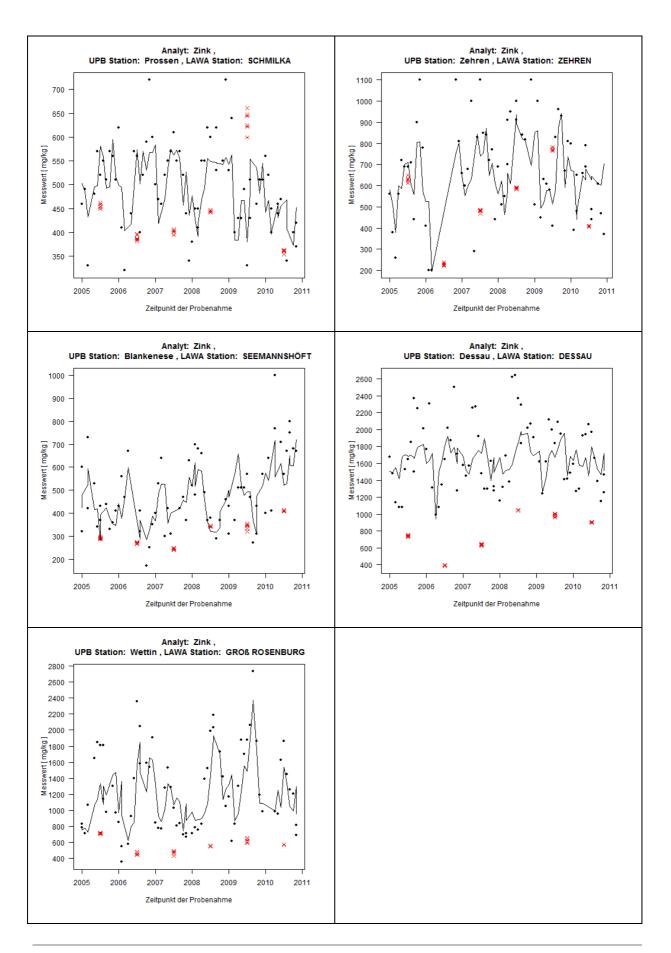
Seite 202 von 210 QuoData GmbH



QuoData GmbH Seite 203 von 210



Seite 204 von 210 QuoData GmbH



QuoData GmbH Seite 205 von 210

15.2.3 Luftkonzentrationen von Blei und Benzo[a]pyren

Messwerte für den Analyten Blei:

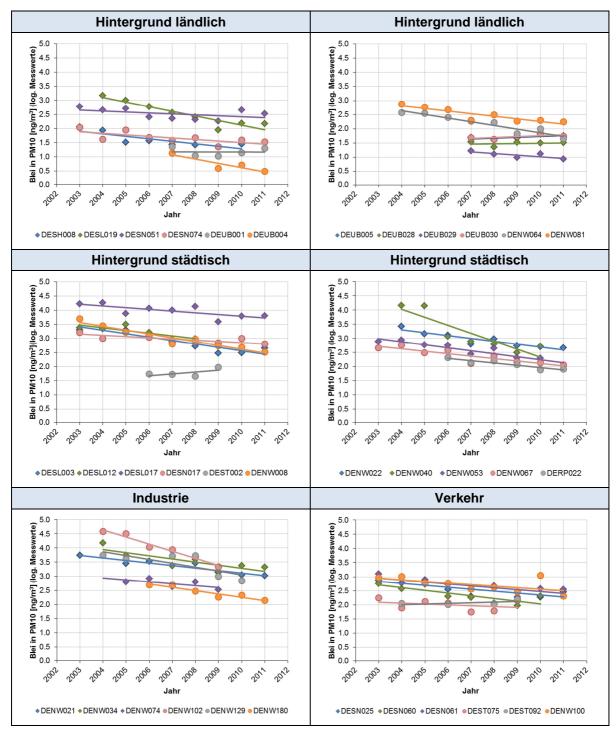


Abbildung 15-2: Jahresmittelwerte und Trend für Blei in der Luft für alle ausgewählten Messstationen entsprechend der Klassifizierung der Standorte in ländlichen und städtischen Hinergrund sowie Industrie und Verkehr.

Seite 206 von 210 QuoData GmbH

Messwerte für den Analyten Benzo[a]pyren:

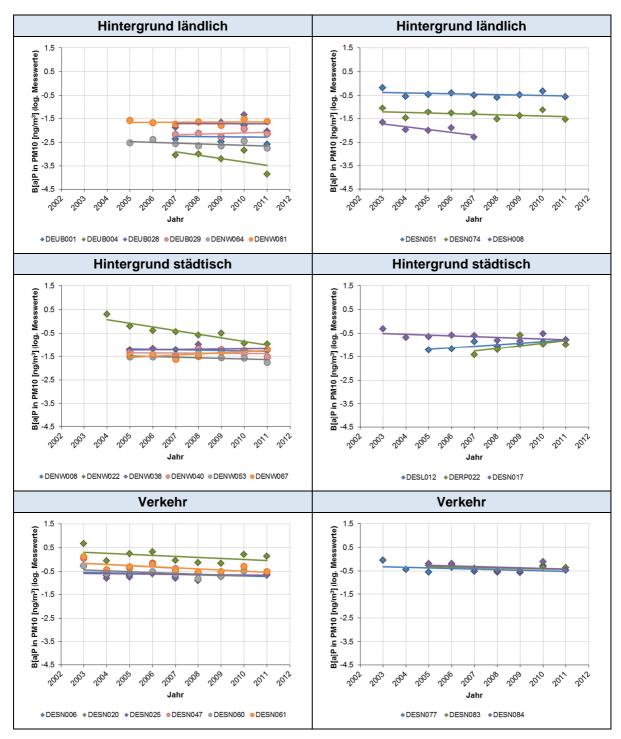


Abbildung 15-3: Jahresmittelwerte und Trend für Benzo[a]pyren in der Luft für alle ausgewählten Messstationen entsprechend der Klassifizierung der Standorte in ländlichen und städtischen Hinergrund sowie Verkehr.

QuoData GmbH Seite 207 von 210

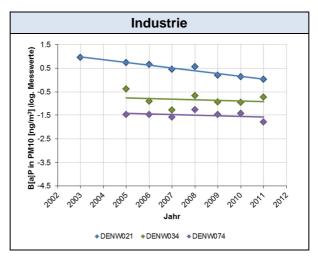


Abbildung 15-4: Jahresmittelwerte und Trend für Benzo[a]pyren in der Luft für alle ausgewählten Messstationen entsprechend der Klassifizierung Industrie.

Seite 208 von 210 QuoData GmbH

16 Literatur

Fryer, R. J.; Nicholson, M. D. (1999):

Using smoothers for comprehensive assessments of contaminant time series in marine biota. ICES Journal of Marine Science, 56: 779-790.

Grath, J.; Scheidleder, A.; Uhlig, S. et al. (2001):

The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management, European Commission.

Hastie, T.J; Tibshirani R.J. (1990):

Generalized Additive Models. Chapman und Hall, London.

Horwitz, W. (1982):

Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Analytical Chemistry, 54: 67A-76A.

Lehndorff, E, Schwark, L, (2010):

Biomonitoring of air quality in a metropolitan area (Cologne, Germany) – Part III: major and trace elements. Atmospheric Environment 44: 2822-2829.

Nicholson, M. D.; Fryer, R. J. and Ross, C. (1997):

Designing monitoring programmes for detecting trends in contaminants in fish and shellfish. Marine Pollution Bulletin, 34: 821-826.

Nicholson, M. D.; Jennings, S. (2004):

Testing candidate indicators to support ecosystem-based management: the power of monitoring surveys to detect temporal trends in fish community metrics. ICES Journal of Marine Science, 61: 35-42.

Rappolder, M, Schröter-Kermani, C, Schadel, S, Waller, U, Körner, K, (2007):

Temporal trends and spatial distribution of PCDD, PCDF, and PCB in pine and spruce shoots, Chemosphere, 67: 1887–1896.

Shen, H.; Henkelmann, B.; Levy, W.; Zsolnay, A.; Weiss, P.; Jakobi, G.; Kirchner, M.; Moche, W.; Braun, K.; Schramm, K-W. (2009):

Altitudinal and Chiral Signature of Persistent Organochlorine Pesticides in Air, Soil and Spruce Needles (Picea abies) of the Alps. Environ. Sci. Technol., 43: 2450–2455.

QuoData GmbH Seite 209 von 210

Thompson, M. and Lowthian, P. J. (1997):

The Horwitz function revisited. J. AOAC Int. 80: 676 – 679.

Uhlig, S (2001):

The LOESS smoother: incorporation of uncertainty data and the behaviour with missing values. Annex 6 to the ICES WGSAEM Report 2001: 46–58.

Uhlig, S (2003):

Identifying a break in the trend. Annex 4 to the ICES WGSAEM Report 2003: 39-45.

Uhlig, S (2006):

A procedure for detecting compoundcomprehensive outliers in annually aggregated chemical data. Annex 6 to ICES WGSAEM Report 2006: 31-36.)

Seite 210 von 210 QuoData GmbH