

Experimentelle Bestimmung der Verteilungskoeffizienten (K_d) ausgewählter Schwermetalle an Schwebstoffen der Tideelbe

**Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences**

Bachelorarbeit im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Nicola Marie Oestereich



Hamburg

am 06. Mai 2026

Gutachter: Prof. Dr.	Gesine Witt	(HAW Hamburg)
Gutachter: Dr. rer. nat.	Daniel Prüfrock	(Helmholtz-Zentrum Hereon)

Durchgeführt am Helmholtz-Zentrum Hereon Geesthacht

Institut für Umweltchemie des Küstenraumes

Abteilung Anorganische Umweltchemie

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Danke an Daniel Pröfrock und Tristan Zimmermann für die Ermöglichung und aktive Betreuung dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Pascal Hoppe, der diese Arbeit über die Zeit engagiert betreut hat und mir bei Fragen und Schwierigkeiten immer hilfsbereit zur Seite stand. Ebenfalls möchte ich mich beim gesamten KUA-Team bedanken, dass mir jederzeit viel Hilfsbereitschaft entgegengebracht hat.

Zusammenfassung

Schwermetalle in Flusssystemen kommen sowohl in gelöster Form in der Wassersäule als auch in der Feststoffphase an Partikel wie Schwebstoff oder Sediment gebunden vor. Die Verteilung zwischen gelöster und partikulär gebundener Form lässt sich über den Verteilungskoeffizienten (K_d) beschreiben. Eine Einschätzung über ein potenzielles Mobilisierungsverhalten von Schadstoffen aus dem aufgewirbelten Sediment und Schwebstoffen der Tideelbe ist sinnvoll, um möglichen Umweltauswirkungen auf das Ökosystem der Elbe und die stromabwärts liegende Meeresumwelt beurteilen zu können. Ziel dieser Arbeit ist es, die Verteilungskoeffizienten von Kupfer, Zink und Cadmium für Proben aus der Tideelbe experimentell zu bestimmen und Einflussfaktoren zu identifizieren, die das Mobilitätsverhalten von Schwermetallen beeinflussen, indem Versuchsparmeter wie die Salinität, die Temperatur sowie die Herkunft und Konzentration des Schwebstoffs variiert werden.

Dafür wurde ein Mischungsversuch konzipiert, in dem Elbe- und Nordseewasserproben sowie Schwebstoffproben aus dem Bereich der Tideelbe verwendet wurden. Für das Experiment wurde ein fünfstufiger Salinitätsgradient (<1 bis 31,7 PSU) aus Elbe- und Nordseewasserproben erzeugt. Im Anschluss wurde Schwebstoff unterschiedlicher Herkunft und Konzentration den Wasserproben beigemischt. Danach wurden die Proben für fünf Tage bei 8 °C bzw. 18 °C im Temperaturschrank inkubiert und anschließend durch Filtration die Schwebstoffe von der Wasserphase getrennt. Die Analytkonzentration im Filtrat sowie die Massenanteile im Schwebstoff wurde mittels Tandemmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma analysiert. Der Verteilungskoeffizienten wurde aus den gewonnenen Messdaten berechnet.

Die Ergebnisse des Laborexperiments zeigten, dass die Herkunft des Schwebstoffs und damit seine Zusammensetzung unter den variierten Versuchsparmetern den entscheidenden Einfluss auf das Mobilitätsverhalten aller betrachteter Analyten hat. Außerdem konnten stark absinkende Verteilungskoeffizienten für Cadmium mit steigender Salinität beobachtet werden. Bei Zink waren zunächst sinkende Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Salinität zu verzeichnen, bis nach Erreichen des Tiefstwerts die K_d -Werte sprunghaft anstiegen. Für Kupfer war kein eindeutiger Trend in den Werten des Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität zu erkennen. Zudem konnte kein klarer Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Mobilisierungsverhalten der Analyten abgeleitet werden. In Bezug auf die Schwebstoffkonzentration wurden die höchsten Verteilungskoeffizienten bei der geringsten eingesetzten Schwebstoffkonzentration beobachtet.

Abstract

Heavy metals in river systems occur both in dissolved form in the water column and in the solid phase, bound to particles such as suspended matter or sediment. The distribution between dissolved and particulate forms can be described using the distribution coefficient (K_d). An assessment of the potential mobilization behavior of pollutants from resuspended sediment and suspended matter in the tidal Elbe is useful for evaluating possible environmental impacts on the Elbe ecosystem and the downstream marine environment. The aim of this study is to experimentally determine the distribution coefficients of cadmium, zinc, and copper for samples from the tidal Elbe and to identify factors influencing the mobility of heavy metals in river systems by varying experimental parameters such as salinity, temperature, and the origin and concentration of suspended particulate matter.

To investigate the influencing factors on the mobility of heavy metals under laboratory conditions, a mixing experiment was designed using water samples from the Elbe and the North Sea, as well as suspended matter from different locations at the tidal Elbe. For the experiment, a five-step salinity gradient (<1 to 31.7 PSU) was created by mixing the Elbe and North Sea water samples. Subsequently, suspended matter of varying concentrations and origins was added to the water samples. The samples were incubated for five days at 8 °C or 18 °C respectively in a temperature-controlled chamber. Afterwards the suspended matter was separated from the aqueous phase by filtration. The concentration of the analyte in the filtrate and the mass fractions in the suspended matter was analyzed using tandem mass spectrometry with inductively coupled plasma. The distribution coefficient was calculated from the obtained measurement data.

The results of the laboratory experiment showed that, among the varied experimental parameters, the origin and therefore the composition of the suspended particulate matter has a decisive influence on the mobility behavior of all analytes. A sharp decrease in distribution coefficients for cadmium was noted with increasing salinity. This indicates a remobilization of cadmium from its particulate phase into solution. For zinc, a decreasing trend in the distribution coefficients was initially observed with increasing salinity, until rising values were noticed after the lowest value was reached. For copper, no clear trend in the distribution coefficient values was observed with increasing salinity. Furthermore, no clear correlation between temperature and the mobilization behavior of the analytes could be established. Regarding suspended particulate matter concentration, the highest distribution coefficients were observed at the lowest concentration.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	2
3 Theoretischer Hintergrund	3
3.1 Elbe und Elbverschmutzung	3
3.1.1 Elbe	3
3.1.2 Historie der Elbverschmutzung	4
3.1.3 Gewässergüte und Schadstoffbelastung	5
3.1.4 Bewirtschaftung der Tideelbe	7
3.1.5 Gesetzliche Zielvorgaben	8
3.2 Schwermetalltransport in Flusssystemen	9
3.3 Verteilungskoeffizient (K_d)	11
3.4 ICP-MS/MS	12
4 Material und Methoden	16
4.1 Reagenzien	16
4.2 Elementstandards und Referenzmaterialien	16
4.3 Labore und Geräte	19
4.4 Probennahme	19
4.5 Versuchsablauf zur Bestimmung der K_d -Werte	21
4.6 Filtration der Wasserproben	26
4.6.1 Bombenfiltration	26
4.6.2 DigiTube-Filtration	27
4.7 Probenvorbereitung vom SPM	27

4.7.1	Rückgewinnung des Schwebstoffs	27
4.7.2	Mikrowellenunterstützter Totalaufschluss	28
4.8	Elementanalyse vom SPM	29
4.8.1	Geräteausstattung	29
4.8.2	Reagenzien	29
4.8.3	Kalibration	29
4.8.4	Vorbereitung und Tuning	30
4.8.5	Messmodi und Messung	31
4.9	Elementanalyse von Wasserproben	31
4.9.1	Geräteausstattung	31
4.9.2	Reagenzien	32
4.9.3	Kalibration	33
4.9.4	Vorbereitung und Tuning	33
4.9.5	Messmodi und Messung	34
4.10	Methodenvalidierung	34
5	Ergebnisse und Diskussion	35
5.1	Validierungsergebnisse	35
5.2	Charakterisierung der Verwendeten SPM- und Wasserproben	38
5.3	Verteilungskoeffizienten (K_d)	39
5.3.1	Kupfer	40
5.3.2	Zink	44
5.3.3	Cadmium	48
5.3.4	Einordnung der Ergebnisse	51
6	Fazit und Ausblick	57
	Literaturverzeichnis	XII
	Eidesstattliche Erklärung	XVII
	Anhang	XVIII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flusseinzugsgebiet der Elbe [2].....	3
Abbildung 2: Aufbau eines ICP-MS/MS, basierend auf dem verwendeten Agilent 8800 ICP-QQQ [24].....	12
Abbildung 3: Orte der Probenentnahme, in blau sind die Orte der Wasserprobenentnahme, in dunkelgrün die Orte der SPM-Probenentnahme und in hellgrün die Orte der SPM- und Wasserprobenentnahme dargestellt.....	20
Abbildung 4: Schematischer Versuchsablauf zur Bestimmung der K_d -Werte.....	21
Abbildung 5: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Kupfer für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude.....	40
Abbildung 6: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Zink für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude.....	44
Abbildung 7: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Cadmium für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude.....	48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete (Multielement-) Standardlösungen für die Analyse von SPM	17
Tabelle 2: Verwendete (Multielement-) Standardlösungen für die Analyse von Wasserproben	18
Tabelle 3: Verwendete zertifizierte Referenzmaterialien	19
Tabelle 4: Auflistung der Probenentnahmeorte mit Elbekilometerangabe	20
Tabelle 5: Versuchsmatrix mit Mischungsverhältnissen der einzelnen Proben.....	23
Tabelle 6: Mikrowellenprogramm zur Durchführung des Totalaufschlusses	28
Tabelle 7: Standardlösungen zum Ansetzten der Kalibrierlösung für die Messung von SPM am ICP-MS/MS	30
Tabelle 8: Standardlösungen zum Ansetzten der Kalibrierlösung für die Messung von Wasserproben am ICP-MS/MS	33
Tabelle 9: Wiederfindungsraten des internen Qualitätsstandards (KAU-QC) (n = 5) und der Referenzmaterialien (n = 4) aus der Schwebstoffanalyse mit einer Messunsicherheit von U (k = 2)	36
Tabelle 10: Wiederfindungsraten des internen Qualitätsstandards (KUA-QC) (n = 4) sowie der Referenzmaterialien SLEW-4 (n = 3) und SLRS-6 (n = 2) aus der Analyse der Wasserproben mit Messunsicherheit von U (k = 2).....	37
Tabelle 11: Massenanteile der betrachteten Analyten Kupfer, Zink und Cadmium vom für den Mischungsversuch verwendeten SPM, sowie der Kohlenstoffgehalt der SPM-Proben.....	38
Tabelle 12: Konzentrationen der betrachteten Analyten Kupfer, Zink und Cadmium der für den Mischungsversuch verwendeten Mischungsverhältnisse der Wasserproben .	38
Tabelle 13: Charakteristiken der Mischungsverhältnisse der Wasserproben in Bezug auf den pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Salinität.....	39
Tabelle 14: Versuchsaufbau und Eigenschaften der für dieses Experimente und die Referenzversuche verwendeten Proben zur Simulation von ästuaren Rahmenbedingungen	52
Tabelle 15: Vergleich der Verteilungskoeffizienten $K_d \cdot 10^3$ dieser Arbeit mit vorangegangenen Mischungsversuchen mit Proben vom Humber River und Hudson River.....	53
Tabelle 16: Bewertung der variierten Versuchsparameter nach Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten (K_d), großer Einfluss + +, leichter Einfluss +, kein erkennbarer Einfluss o.....	57

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AC	Engl. <i>alternating current</i> (Wechselstrom)
BAW	Bundesanstalt für Wasserbau
BEC	Engl. <i>background equivalent concentration</i> (Hintergrundkonzentration)
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CPS	Engl. <i>counts per second</i>
CTM-Elbe	Engl. <i>contaminant transport modelling in the Elbe River</i>
DC	Engl. <i>direct current</i> (Gleichstrom)
DDR	Deutsche Demokratische Republik
DOC	Engl. <i>dissolved organic carbon</i> (gelöster organischer Kohlenstoff)
FFG	Flussgebietsgemeinschaft Elbe
HMI	Engl. <i>high matrix introduction</i>
ICP	Engl. <i>inductively coupled plasma</i> (induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-MS/MS	Tandemmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IMPE	Internationales Messprogramm der Elbe
Jh.	Jahrhundert
KED	Engl. <i>kinetic energy discrimination</i>
KUA-QC	Interner Qualitätsstandard
LOD	Engl. <i>limit of detection</i> (Nachweisgrenze)
LOQ	Engl. <i>limit of quantification</i> (Bestimmungsgrenze)
<i>m/z</i>	Masse- zu Ladungsverhältnis
Mio.	Millionen
MS	Engl. <i>mass spectrometry</i> (Massenspektrometrie)
MSRL	Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie
p.c.e.	Engl. <i>particle concentration effect</i>
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PP	Polypropylen
PSU	Engl. <i>practical salinity unit</i>
PTFE	Polytetrafluorethylen
QQQ	Tripple Quadrupole
rpm	Engl. <i>rounds per Minute</i>

SPM	Engl. <i>suspended particulate matter</i> (Schwebstoffe)
TC	Engl. <i>total carbon</i> (gesamter Kohlenstoffanteil)
TCE	Trichlorethylen
TEU	Engl. <i>twenty-foot equivalent unit</i> (Standardcontainer)
TOC	Engl. <i>total organic carbon</i> (Gesamtorganischer Kohlenstoffanteil)
TOF	Engl. <i>time of flight</i> (Flugzeitmassenspektrometer)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung

Der Hamburger Hafen, als Deutschlands größter Seehafen, ist einer der wichtigsten Warenumschlagsplätze für den internationalen Handel. Die Tideelbe gilt als Hauptschiffahrtsweg zum Hamburger Hafen und verbindet diesen mit der Nordsee. Damit der Warentransport funktioniert und die Anfahrt von großen Containerschiffen reibungslos möglich ist, wird die Fahrrinne kontinuierlich instandgehalten [1]. Das fortlaufende Sedimentmanagement ist nötig, weil die Tideelbe von den Gezeiten der Nordsee beeinflusst wird. Der Tidenhub sorgt für eine dauerhaft Sedimentbewegungen im Flussbett, welche die Fahrrinne zusetzen. Durch das Sedimentmanagement werden im gezeitengeprägten Bereich der Elbe abgesetzter Schlick und Sediment aufgewirbelt und durch die Strömung mitgerissen und verteilt [1]. Das Sediment der Tideelbe enthält elbetypische Belastungen wie Schwermetalle und organische Verbindungen [2]. Partikulär gebundene Schadstoffe, die über die Zeit sedimentiert sind, können durch einen Eingriff in das Flussbett und durch Baggerarbeiten wieder mobilisiert werden. Das Ausbaggern von Sedimenten und die anschließende Verklappung des Baggerguts in den Küstengewässern ist einer der Hauptmechanismen für den Transport einer Vielzahl von partikulär gebundenen Schadstoffen in die Meeresumwelt [3]. Eine Mobilisierung von Schadstoffen kann negative Umweltauswirkungen auf das Ökosystem der Elbe und die stromabwärts liegende Nordsee haben. Um Vorgaben der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL)[4] und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)[5] einzuhalten und die Ökosysteme vor schädlichen Einwirkungen zu schützen, ist es sinnvoll, das Mobilisierungsverhalten von an Partikel gebundenen Schadstoffen aus aufgewirbelten Sediment und Schwebstoff der Tideelbe zu untersuchen und zu bewerten.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Mobilisierungsverhalten von an Schwebstoffen gebundenen Schwermetallen in die Wasserphase. Der Fokus liegt dabei auf der experimentellen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (K_d) bei variierender Salinität, Temperatur und Schwebstoffkonzentration. Die Untersuchungen sollen den Einfluss der genannten Parameter auf das Verteilungsverhalten der Schwermetalle Kupfer, Zink und Cadmium aufzeigen und ein besseres Verständnis über die Freisetzung und den Transport von Schwermetallen im gezeitengeprägten Bereich der Elbe geben. Die im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Daten fließen in die Entwicklung eines Modells für die Elbe mit ein und sollen Simulationen zum Mobilisierungsverhalten von Schadstoffen präziser machen. Die Modellentwicklung für die Tideelbe ist relevant, um mögliche Auswirkungen von Eingriffen in die Elbe abschätzen zu können, den Planungsprozess von Sedimentmanagementmaßnahmen zu optimieren und eine damit einhergehende Freisetzung von Schadstoffen zu minimieren.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

In dieser Bachelorarbeit wurde ein Laborexperiment zur Bestimmung des Mobilisierungsverhaltens von an Schwebstoffen gebundenen Schwermetallen in die wässrige Phase durchgeführt. Um das Mobilisierungsverhalten ausgewählter Schwermetalle einschätzen zu können, wurden die Verteilungskoeffizienten (K_d) der Schwermetalle Cadmium, Zink und Kupfer berechnet und zur Bewertung herangezogen. Dafür kamen Wasserproben zum Einsatz, die im August 2025 im Mündungsgebiet der Elbe in die Nordsee und in Geesthacht Tesperhude im Oktober 2025 entnommen wurden. Außerdem wurden Schwebstoffe (engl. *suspended particulate matter* (SPM)) verwendet, die mittels eines Sedimentationsbeckens an den Orten Geesthacht Tesperhude, Grauerort und Cuxhaven im Februar 2024 gewonnen wurden.

Im Laborexperiment wurden zuerst ein fünfstufiger Gradient der Salinität durch Mischen der Nordsee- und Flusswasserproben erstellt. Danach wurden Proben mit unterschiedlichem SPM-Gehalt mit den Konzentrationen 50, 150, 250 und 400 mg·L⁻¹ in 1 L PE-Flaschen angesetzt. Dafür wurden Wasserproben unterschiedlicher Salinität und das SPM von den Stationen Cuxhaven, Grauerort und Geesthacht Tersperhude verwendet. Der gesamte Versuchsablauf wurde in zweifacher Ausführung durchgeführt. Dabei wurden die Proben des ersten Durchlaufs bei 8 °C für fünf Tage im Temperaturschrank unter konstanter Durchmischung gelagert und beim zweiten Durchlauf wurde die Temperatur auf 18 °C eingestellt. Nach der Inkubation im Temperaturschrank wurde das SPM durch Filtration von der Wasserphase getrennt und das SPM sowie die Wasserproben gesondert mittels Tandemmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/MS) analysiert. Aus den ermittelten Messdaten wurde im Anschluss der Verteilungskoeffizient (K_d) berechnet.

Das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Laborexperiment ist in das CTM-Elbe Projektes (engl. *contaminant transport modelling in the Elbe river* (CTM-Elbe)) eingebunden. Das Forschungsverbundprojekt wird durch die Zusammenarbeit der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) und dem Helmholtz-Zentrum Hereon vorangebracht. Im Zuge des Projektes soll eine chemisch stoffliche Datengrundlage für die Modellentwicklung und 3D-Simulation von Transportwegen und Mengen elberelevanter Schadstoffe wie Schwermetalle, Pestizide, deren Metabolite und andere Industriechemikalien geschaffen werden [6]. Mit dem Hintergrund einer Modellentwicklung für die Elbe wurde das Laborexperiment zur Bestimmung der K_d -Werte geplant. Dabei wurde auf Erfahrungen aus vorangegangenen Versuchen zur experimentellen Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Metallen in Flusssystemen zurückgegriffen und Versuchsparameter daraus abgeleitet.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Elbe und Elbverschmutzung

3.1.1 Elbe

Mit einer Länge von 1.094 km und einem Flusseinzugsgebiet von 148.268 km² ist die Elbe in Mittel- und Westeuropa der viertgrößte Fluss hinter Donau, Weichsel und Rhein [7]. Die Elbe entspringt im Riesengebirge (tschechisch: *Krkonoše*), fließt durch Tschechien nach Mittel- und Norddeutschland und mündet schließlich in die Nordsee [2]. In Tschechien wird die Elbe durch mehrere Talsperren aufgestaut [2]. Ab der deutschen Grenze fließt die Elbe bis zum Elbesperrwerk in Geesthacht frei [2]. Der gezeitengeprägte Abschnitt der Elbe beginnt am Sperrwerk in Geesthacht und reicht bis Cuxhaven, wo die Elbe in die Nordsee mündet. Das Elbeeinzugsgebiet von der Quelle bis zur Mündung, abgebildet in **Abbildung 1**, umfasst einige zentrale Städte in Europa wie z.B. Prag, Dresden, Magdeburg und Hamburg.

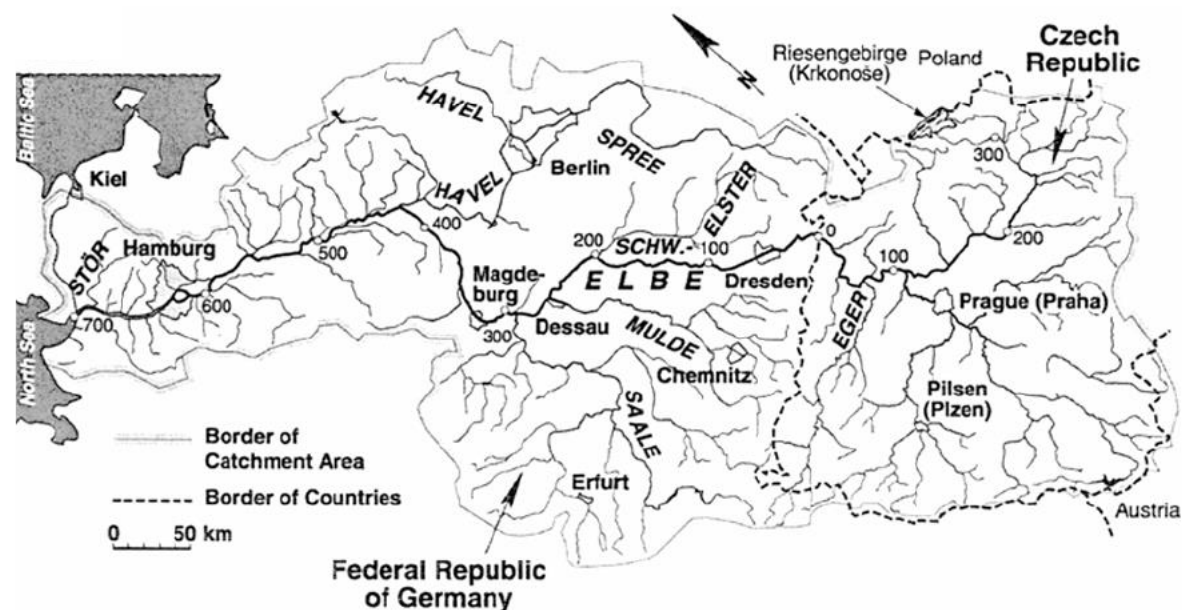


Abbildung 1: Flusseinzugsgebiet der Elbe [2]

Die Elbe ist historisch gesehen nur wenig bebaut worden und nur einige Elbmäander wurden für die Schifffahrt begradigt [2]. Trotz geringer Eingriffe in den Flusslauf hat die Elbe eine Vielzahl ihrer natürlichen Flut- und Gewässerretentionsflächen verloren [2]. Die verbliebenen Flut- und Feuchtgebiete sowie Feuchtwälder sind einzigartig in Zentraleuropa [2].

3.1.2 Historie der Elbverschmutzung

Die Historie der Elbeverschmutzung reicht bis ins Mittelalter zurück. Im 14. Jh. bis zum 19. Jh. wurde im Erzgebirge Silber und Eisen abgebaut. Minenabwässer und Schutt gelangten direkt oder durch Zuflüsse in die Elbe [2]. Mit dem Beginn der Industrialisierung siedelte sich Schwer- und Chemieindustrie an der Elbe an. Infolge der Nutzung von Natrium für Industriezwecke stieg in der zweiten Hälfte des 19. Jh. die Chlorbelastung stark an [2]. Dies hing hauptsächlich mit der industriellen Kaligewinnung ab dem Jahr 1861 und einem sprunghaften Anstieg des Salzgehaltes und der Härte der Elbe zusammen [8]. In ersten Untersuchungen zur Wasserqualität der Elbe im Jahr 1887, wurde ein stark erhöhter Gehalt an Chloriden durch nicht natürliche Zuflüsse festgestellt und damit die ersten deutlichen Hinweise anthropogen bedingter stofflicher Veränderungen des Elbewassers dokumentiert [8]. Eine unzureichende Behandlung von häuslichen Abwässern führte 1892 zum Ausbruch einer Cholera Epidemie in Hamburg [2]. Infolgedessen begann die Stadt Hamburg im 19. Jahrhundert mit dem Bau von Abwasserbehandlungsanlagen, jedoch bestand das Problem einer unzureichenden Behandlung von häuslichen Abwässern und Abwässern aus Industrie und Landwirtschaft noch für ein weiteres Jahrhundert. Im Jahr 1960 wurde beschrieben, dass die stoffliche Belastung der Elbe zum Ende des 19. Jh. vornehmlich durch städtische Abwässer, salzhaltige Wässer vom Bergbau, Abwässern von Betrieben wie Webereien, Bleichereien, Färbereien, Holzstoff- und Papierfabriken und insbesondere durch Abwässer der Zuckerindustrie stammten [8]. Mit dem Aufschwung der Braunkohleindustrie Mitte des 19. Jahrhunderts kam zudem ein massives Phenolabwasserproblem auf. Die damit verbundenen massenhafte Einleitung von Phenolen in die Elbe führten zu einer starken Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Elbewassers [9]. Im Jahr 1989 mit dem Fall der ost-westdeutschen Grenze ließ sich die Wasserqualität der Elbe, mit der vom stark verschmutzten Rhein in den frühen 1970er Jahren vergleichen [2]. Viele Kommunen in Ostdeutschland und Tschechien hatten bis in die 1990er Jahre keine Abwasserbehandlung und leiteten Abwässer direkt in die Flüsse ein [2]. So wurde über Jahrzehnte unbehandeltes oder unzureichend behandeltes häusliches Abwasser und Abwasser aus Industrie, Bergbau und Landwirtschaft in die Elbe eingeleitet, darunter Abwasser aus zahlreich stark belastete Industriepunktquellen [2].

Mit der deutschen Wiedervereinigung wurden viele Industrie- und Landwirtschaftsbetriebe der Deutschen Demokratischen Republik (DDR) geschlossen und stoppten somit das Einleiten von Abwässern in die Elbe [2]. Verbliebende und ab den 1990er Jahren neu aufgebaute Industrie wurde mit moderner Abwasserbehandlungstechnologie ausgestattet [2]. Um die Wasserqualität der Elbe weiter zu verbessern wurde 1990 die internationale

Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) gegründet [2]. Im Zuge der IKSE wurden eine Reihe an Programmen zur Verbesserung der Wasserqualität etabliert, die sich primär an die Hauptverursacher (Faser- und Papierindustrie, Chemieindustrie und Pharmazie) der Elbverschmutzung wendeten. Die jährlichen in die Elbe eingeleiteten organischen Frachten (definiert durch den biochemische Sauerstoffbedarf über 5 Tage, BSB₅), Phosphor und Ammoniak konnten durch den Bau und die Erweiterung von 181 kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen im Zeitraum von 1990 bis 1999 drastisch reduziert werden [2]. Die Landwirtschaft bringt bis heute weiterhin beträchtliche Frachten an Stickstoff und Phosphor in die Elbe ein [2]. Eine Bedrohung für Grund- und Oberflächengewässer bilden weiterhin Einleitungen aus stillgelegten Minen und Bergwerken, sowie Sickerwasser von illegalen und verlassenen Mülldeponien sowie andere Altlasten und Ablagerungen im Flussbett [8].

Bezüglich der anthropogenen Schwermetallbelastung der Elbe werden wesentlich die Aktivitäten und Rückstände der Chemieindustrie, dem metallverarbeitenden Gewerbe und vor allem des Bergbaus gezählt. Im Erzgebirge wurde über 800 Jahren bis zum Jahr 1991 in ca. 10.000 Bergwerke intensiver Bergbau betrieben [8]. In stillgelegten Bergwerken befinden sich weiterhin beträchtliche Mengen an Resterzen und durch einen stetigen Sauerstoffeintrag finden weiterhin vielfältige Oxidations- und Lösungsvorgänge statt, die Schwermetalle und vor allem Arsen aus den Gruben auswaschen und freisetzen [8]. Beim Eintritt dieser belasteten Abwässer in Oberflächengewässer findet eine Verockerung durch die Bildung dreiwertiger Eisenoxide statt, die andere Metalle mitflocken, auf diese Weise findet ein Matrixwechsel der Metalle von der gelösten in die partikulär gebundene Phase statt [8].

3.1.3 Gewässergüte und Schadstoffbelastung

Schadstoffe darunter Schwermetalle, die im Gewässer nur schwer oder gar nicht abbaubar sind, kommen nicht nur in gelöster, sondern auch gebunden an Partikeln vor. Mit der Sedimentation dieser Partikel findet eine Anreicherung der Schadstoffe im Sediment statt. Außerdem können sich Schadstoffe in der Nahrungskette anreichern und akkumulieren. Zur Beurteilung der Belastungssituation eines Gewässers ist dementsprechend nicht nur die Betrachtung der Wasserphase, sondern auch das Sediment und die Fauna relevant [8]. Zur Beurteilung der Gewässerqualität werden physikalische, chemische sowie biologische und hydrologische Kenngrößen überwacht. Die kontinuierlich z.B. über Messstationen gesammelten Daten geben einen ganzheitlichen Überblick über Parameter wie bspw. Temperatur, Leitfähigkeit sowie pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Abflussmengen und Schadstoffe.

Aus der historisch bedingten Verschmutzung und den politischen Anstrengungen zur Verbesserung des Gewässerzustandes der Elbe sind eine Reihe an nationalen und internationalen Überwachungs- und Messprogrammen gewachsen. Dazu zählen bspw. die Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe, die eng mit der IKSE zusammenarbeitet und Messtationen entlang des gesamten Flussverlauf der Elbe betreibt [8].

Durch die Überwachung der Elbe an Messstellen entlang des Flusslaufs und der Nebenflüsse hat sich gezeigt, dass vor allem mit Beginn der 1990er Jahre ein deutlicher Rückgang in den Gehalten und Frachten elberelevanter anorganischer und organischer Schadstoffe erreicht wurden [8]. Andererseits ist festzuhalten, dass seit den 2000er Jahren kaum eine weitere Verbesserung der Schadstoffparameter stattgefunden hat [8]. In der Hauptbelastungsphase der Elbe in den 1970er Jahren dominierten die direkten Stoffeinträge durch Einleitungen aus Industrie, Landwirtschaft und durch häusliche Abwässer. Währenddessen die Verschmutzung der Elbe heutzutage vorwiegend durch die Freisetzung von Schadstoffen aus sekundären Schadstoffquellen wie belastete Altsedimente bestimmt wird [8]. Die Schadstoffbelastung der Elbe verteilt sich dabei heutzutage diffus weiträumig über den gesamten Flusslauf. Die Gehaltsentwicklung von für die Elbe charakteristischen Schadstoffen im schwebstoffbürtigen Sediment zeigt in den Jahren von 1993 bis 2013 eine erhebliche stoffliche Verbesserung [8]. Negativ ist anzumerken, dass es in den Zeitraum von 2000 bis 2009 zum Teil ein stoffliches Gehalts- und Frachtminimum auftrat und sich so eine neuerliche Verschlechterung zumindest in einigen Flussbereichen einstellte [8]. Grundsätzlich werden aus der Tschechischen Republik weiterhin überwiegend organische Schadstoffe eingetragen, aus den Zuflüssen der Mulde und Saale stammen vor allem Schwermetalle wie Cadmium, Zink, Quecksilber, Kupfer, Blei sowie das Halbmetall Arsen aber auch Dioxine [8]. Im Einzugsgebiet der Elbe bedürfen weiterhin eine Reihe an Schadstoffe (darunter z.B. Hg, Cd, Pb, Zn) eine weitere Reduzierung [8]. Im Jahr 2015 wurde durch *Schwartz et al.* beschrieben, dass infolge der vorherrschenden Schadstoffbelastung durch primäre und sekundäre Quellen die Qualitätsnormen für die Bewertung des chemischen und ökologischen Zustands nach Wasserrahmenrichtlinie bis zum zweiten Bewirtschaftungszyklus (2021) gefährdet sein und dass es weitere Ziele und Handeln benötige, um bis zum dritten Bewirtschaftungszyklus (2027) einen qualitativen guten Sedimentstatus bzw. Zustand der Elbe zu erreichen [8].

3.1.4 Bewirtschaftung der Tideelbe

Die Tideelbe unterliegt den Gezeiten der Nordsee. Im diesem Flussabschnitt vermischen sich salzhaltiges Nordseewasser mit einer Salinität von 30 bis über 35 PSU (engl. *practical salinity unit*, PSU) [10] und Süßwasser der Elbe zu Brackwasser. Der Salzgradient zwischen Süß- und Salzwasser liegt in der Regel zwischen Elbekilometer 670 bis 700 und hängt stark von der Abflussmenge aus dem flussaufwärts gelegenen Einzugsgebiet ab [11]. Der langjährige mittlere Abfluss der Elbe im Bezugszeitraum von 1981 bis 2010 beträgt $853 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [7]. Dabei wird nicht nur Wasser, sondern auch Sediment und Schwebstoffe transportiert. Die Konzentration und Zusammensetzung von Schwebstoffen sowie von gelöstem Kohlenstoff in der Tideelbe unterliegt starken räumlichen und saisonalen Schwankungen [11]. Diese Parameter werden typischerweise durch Einträge aus dem Oberlauf und jahreszeitlich bedingten Veränderungen der biologischen Aktivität beeinflusst [11]. Im Zusammenhang mit den saisonalen Schwankungen der biologischen Aktivität und der Wassertemperatur ändert sich ebenfalls der Sauerstoffgehalt in der Elbmündung. In den Sommermonaten kann der Gehalt an gelösten Sauerstoff in den stromabwärtsgelegenen Abschnitten des Hamburger Hafens unter den für Fische kritischen Wert von $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ fallen [11]. Die Morphologie der Tideelbe ist stark durch anthropogene Aktivitäten wie Vertiefungsmaßnahmen und eine stetige Fahrrinneninstandhaltung geprägt [12]. Als Folge der menschlichen Eingriffe in den Flusslauf ist in den letzten Jahrzehnten der Tidenhub im Mündungsgebiet erheblich gestiegen [12]. Bei Niedrigwasser beträgt die dauerhafte Fahrwassertiefe der Elbe 14,4 m [12]. Die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten im Hauptfahrwasser liegen bei etwa $0,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, mit maximalen Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu $2,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [12].

Die Tideelbe verbindet den Hamburger Hafen mit der Nordsee. Der Hafen in Hamburg ist Deutschlands größter Seehafen. Im Jahr 2025 betrug die Gesamtmenge an im Hamburger Hafen umgeschlagenen Waren 114,5 Mio. Tonnen, was einer Anzahl von 8,3 Mio. TEU (Standardcontainern) entspricht [13]. Um einen weltweiten Warentransport durch Containerschiffe am Hamburger Hafen durchgehend zu ermöglichen, werden jährlich mehrere Millionen Kubikmeter Sediment/Schlick im Zuge der Fahrrinneninstandhaltung aus dem Flussbett ausgebaggert. Die Ausgebaggerte Menge an Sediment/Schlick hängt stark von jährlichen Schwankungen im Oberwasserabfluss ab [1]. Zudem ist ein Anstieg im Baggervolumen über die vergangenen Jahre zu erkennen, so wurde ab den 1980er Jahren über 2 Mio. m^3 im Jahr und im Jahr 2004 schon über 8 Mio. m^3 Sediment aus dem Bereich der Tideelbe ausgebaggert [1]. Die ausgebaggerten Sedimente müssen aufgrund der historisch bedingten Belastung mit Schadstoffen untersucht und gesondert behandelt werden [1]. Ein großer Teil der im Sediment eingelagerten Schadstoffe wird bei den Baggerarbeiten

mobilisiert und über Schwebstoffe Richtung Nordsee transportiert. Nur etwa ein Drittel der Schwermetallfracht wird mit dem Baggergut aus der Elbe entfernt [2].

3.1.5 Gesetzliche Zielvorgaben

Im Jahr 2000 hat die europäische Kommission eine Umweltgesetzgebung unterzeichnet, die zum Ziel hatte, einen Ordnungsrahmen für den Schutz der Binnenoberflächengewässer, der Übergangsgewässer, der Küstengewässer und des Grundwassers zu schaffen [5]. Bei der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) steht die Verbesserung des Zustandes der aquatischen Ökosysteme im Vordergrund. Dies beinhaltet ein Verschlechterungsverbot für den Zustand der Gewässer und eine Förderung einer nachhaltigen Wassernutzung auf der Grundlage eines langfristigen Schutzes von Ressourcen [5].

Die WRRL legt bei der Beurteilung des Gewässerzustandes den Fokus auf die Wasserphase. Dies birgt ein Risiko für Fehleinschätzungen, da Schadstoffe häufig noch in hohen Konzentrationen in Sedimenten nachzuweisen sind, auch wenn die Kontrolle primärer Schadstoffquellen in der Wasserphase schon deutliche Erfolge zeigt [14]. Durch sich ändernde Umweltbedingungen wie Schwankungen der Redoxbedingungen, der Salinität, dem Säure- oder Sauerstoffgehalt oder durch Aufwirbeln von Sediment, können Schadstoffe remobilisiert werden. Schwebstoffe und Sedimente als Schadstoffträger werden in der WRRL nur unzureichend berücksichtigt, obwohl ein Großteil der durch die WRRL als prioritär eingestuften Substanzen eine hohe Affinität zur Anlagerung an Sediment und Schwebstoffe ausweisen [14]. Bei der Elbe, wo historisch bedingt ein hoher Umfang an Kontamination im Sediment vorliegt, kann eine Vernachlässigung dieser Besonderheit zu einer Gefährdung der Umsetzung der Ziele der WRRL führen [14].

Durch Flüsse wie die Elbe werden Schadstoffe kontinuierlich in die Meeresumwelt der Nordsee eingetragen. Eine Remobilisierung von Schwermetallen könnte nicht nur die Umsetzung der WRRL, sondern auch die Ziele der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL, 2008/56/EG) gefährden. In der europäischen MSRL von 2008 ist festgehalten, dass ein guter Umweltzustand (GUZ) der Meeresumwelt bis 2020 zu erreichen und zu halten ist [4]. Ein guter Zustand der Meeresumwelt wird in der MSRL durch elf Deskriptoren konkretisiert. Die formulierten Deskriptoren decken unter anderem Aspekte wie die Biodiversität, Eutrophierung, die Integrität des Meeresbodens sowie Schadstoffe ab [4]. Ein guter Umweltzustand bezieht sich auf ökologische vielfältige und dynamische Ozeane und Meere, die sauber, gesund und produktiv sind [4]. Ziel dabei ist es, sicherzustellen, dass die

Meeresumwelt für gegenwärtige und zukünftige Generationen erhalten bleibt [4]. Dabei ist ein Verschlechterungsverbot für den Zustand der Meeresumwelt festgeschrieben [4]. Die Umsetzung der MSRL erfolgt über die Aufstellung und Umsetzung von Umweltüberwachungsprogrammen und Maßnahmenkatalogen.

3.2 Schwermetalltransport in Flusssystemen

In aquatischen Systemen können Schwermetalle über zahlreiche Wege in die Umwelt gelangen. Als Schwermetalle gelten Metalle mit einer Dichte über $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, dazu zählen bspw. Eisen, Kupfer, Zink, Chrom, Nickel, Cadmium, Blei, Thallium und Quecksilber [15]. Beim Eintrag dieser Metalle in Oberflächengewässer kann zwischen natürlichen Quellen wie atmosphärische Ablagerungen, Erosion und Verwitterung von Böden oder vulkanischen Aktivitäten und anthropogene Quellen unterschieden werden [16]. Eine erhebliche Menge der Schwermetallbelastung in der aquatischen Umwelt wird durch menschliche Aktivitäten verursacht. Hierzu zählen Bergbau, industrielle Produktionsprozesse, chemische Industrien sowie Abfallentsorgung und Mülldeponien. Dazu kommen noch direkte Einleitungen in Gewässer durch eine unzureichende oder nicht vorhandene Abwasserbehandlung [17]. Metalle, die durch anthropogene Quellen in die Umwelt gelangen gelten als Kontaminanten [18].

Sind Schwermetalle erstmal in die Umwelt gelangt können diese dort unterschiedlich schädliche Auswirkungen haben. Die toxische Wirkung eines Schwermetalls hängt wesentlich von dessen Form ab (Speziation), so haben Schwermetallverbindungen zumeist eine größere toxische Wirkung, wenn diese als wasser- oder fettlöslicher Organometallverbindungen vorliegen [15]. Außerdem weisen Schwermetalle Eigenschaften auf, die zu ihrer Langlebigkeit als Schadstoff beitragen. Schwermetalle sind durch biologische oder chemische Prozesse nicht abbaubar und können im Gegensatz zu organischen Substanzen kaum chemische Umwandlungsprozesse durchlaufen [17]. Aufgrund ihrer Persistenz haben Schwermetalle lange Halbwertszeiten in der Umwelt und überdauern erhebliche Zeiträume, bevor diese längerfristig bspw. im Sediment immobilisiert, werden [17].

Metalle in Flusssystemen und der Meeresumwelt verteilen sich auf gelöste, kolloidale und partikuläre Phasen, wobei letztere den Schwebstoffen und Sedimenten entsprechen. Die Verteilung und der Austausch von Metallen zwischen den unterschiedlichen Phasen erfolgt durch unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Prozesse, darunter Adsorption, Desorption, Komplexbildung und Fällungsprozesse [16]. Diese werden durch die Elementspezies selbst und durch die jeweiligen vorherrschenden Umweltbedingungen

beeinflusst. Hierbei zeichnen sich Oberflächengewässer durch eine Vielzahl variierender Umweltbedingungen wie z.B. Temperatur, Salinität, pH-Wert sowie Feststoffkonzentration und -zusammensetzung aus. Die meisten Metalle weisen eine hohe Affinität zu chemisch reaktiven Oberflächen von Partikeln auf, so dass deren Verhalten direkt mit dem der Partikel zusammenhängt [16].

Wenn Metalle sich nicht in gelöster Form als Ionen in der Wassersäule bewegen und mit der Strömung transportiert werden, erfolgen deren Transport in aquatischen Systemen durch Feststoffe. Bei Fließgewässern bietet sich für den Feststoffanteil eine zusätzliche Aufteilung an, die mit deren spezifischen hydrodynamischen Verhältnissen begründet ist [19]. Dabei wird die rollend, gleitend und springende Flussbettfracht vom Schwebstofftransport unterschieden [19]. Die durch unterschiedliche Transportmechanismen bewegten Partikel unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Korngröße. Die Flussbettfracht umfasst fast ausschließlich Korngrößen des Sand- und Kiesbereiches (Durchmesser 0,063 mm bis 63 mm) [19]. Im Schwebgut lassen sich vermehrt Korngrößen aus dem Silt- und Tonbereich (Durchmesser <0,0002 mm bis 0,063 mm) antreffen [19]. Anzumerken ist, dass die Flussbettfracht nur einen geringen Anteil, der am gesamten Feststofftransport beteiligten Feststoffmenge in Fließgewässern ausmacht, der Großteil wird durch Schwebstoffe abgebildet [19]. Schwebstoffe beschreiben dabei Partikel, die aufgrund ihrer Größe, spezifischen Oberfläche oder Dichte in der Wassersäule schweben und mit der Strömung transportiert werden [16]. Diese setzen sich auch über längere Zeit nicht aus der Wassersäule ab, da die zu geringen Sinkgeschwindigkeiten nicht gegen die Brownsche Molekularbewegung der Wassermoleküle und Bewegungen in der Wassersäule ankommen [20]. Schwebstoffe bestehen grundlegend aus zwei Materialarten, den biologischen Bestandteilen wie Plankton, Bakterien, Larven und Fischeier und Sedimentpartikeln, die größtenteils aus anorganischen Bestandteilen wie Sand, Schluff und Ton, sowie aus kolloidalen Partikeln, die aus Oxyhydroxiden und organischen Stoffen bestehen [21]. Es besteht keine klare Grenze zwischen gelösten und kolloidalen Substanzen oder zwischen Kolloiden und Partikeln [21]. Kolloide werden als Bestandteile definiert, die ein molekulares Milieu bilden, in das und auf das Bestandteile aus der wässrigen Lösung entweichen können und deren Transport nicht wesentlich durch Sedimentation beeinflusst wird [21]. Die Oberfläche von SPM ist größtenteils mit einem Biofilm aus lebenden und toten Bestandteilen bedeckt [21]. Die organische Substanz und damit verbundene das Vorhandensein von reaktiven Gruppen wie z.B. Carboxyl- und Aminogruppen beeinflusst die Oberflächenchemie der Partikel in Flusssystem [20]. Schwebstoffe und kolloidale Partikel bilden einen wichtigen Faktor für den Transport von Schwermetallen in aquatischen Systemen [16].

Eine untergeordnete Rolle im Transport von Metallen in aquatischen Systemen spielen abgelagerte Sedimente. Metalle, die an Partikel mit einer Größe von mehr als 0,1 µm adsorbiert sind, können durch Sedimentation aus der Wassersäule abgeschieden werden [20]. Somit wirken Sedimente als Senken im Metallkreislauf, die diese temporärer oder permanenter binden können [16]. Die im Sediment gespeicherten Metalle können bei Veränderung der Umweltbedingungen wieder freigesetzt werden. Das Freisetzen von Metallen aus dem Sediment in die Wassersäule kann durch Prozesse wie Diffusion, Resuspension oder durch die Oxidation von Sulfiden, an die Metalle gebunden sind, erfolgen [20]. Sediment kann somit nicht ausschließlich als Senke sondern bei bestimmten natürlichen Voraussetzungen oder durch Eingriffe in das Flussbett auch als Quelle für Metalle betrachtet werden [16].

Einige Metalle darunter Eisen, Kupfer, Zink, Cobalt, Mangan, Nickel und Cadmium werden als Mikronährstoffe bezeichnet und spielen eine essenzielle Rolle in biochemischen Kreisläufen [22]. In Enzymen sind diese Metalle an unterschiedlichen zellulären Umwandlungsprozessen wie der Assimilation von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor beteiligt, einschließlich Photosynthese und Atmung [22]. Auch wenn einige Metalle als Mikronährstoffe essenziell für lebende Organismen sind, so können diese schon in leicht erhöhter Konzentration gesundheitsschädigende Auswirkungen haben. Von Organismen aufgenommene Schwermetalle können sich in der Nahrungskette akkumulieren. Bioakkumulation tritt auf, wenn Organismen Metalle aus ihrer Umgebung aufnehmen, entweder durch direkte Aufnahme aus Wasser, Sedimenten und Schwebstoff oder durch Aufnahme kontaminierter Nahrung [17]. So spielen biologische Aktivitäten ebenfalls eine Rolle im Schwermetalltransport von aquatischen Systemen.

3.3 Verteilungskoeffizient (K_d)

Um das Verhalten von Metallen in aquatischen Systemen und deren chemische Reaktionsprozesse zu verstehen, ist es essenziell die partikulärer sowie die gelöste Phase zu betrachten. Die Interpretation der Wechselwirkungen zwischen partikulärer Phase und gelöster Phase wird in Feld- und Laborversuchen oft anhand des Verteilungskoeffizienten K_d (Gleichung 1) quantifiziert [23].

$$K_d = \frac{C_p}{C_s} \quad (1)$$

Dabei beschreibt C_p den Massenanteil an Analyten im Feststoff, in diesem Fall an SPM gebundene Schwermetalle und C_s steht für die Metallkonzentration in der Wasserphase. Dabei ist die Abtrennung zwischen gelöster Phase und partikulär gebundener Phase in

Laborversuchen operativ zu betrachten und wird durch die Porengröße des verwendeten Filters bestimmt [3]. Die Interpretation vom Verteilungskoeffizienten beruht auf der Annahme, dass ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde und der Sorptionsprozess vollständig reversibel ist [23]. Der Verteilungskoeffizient trifft eine Aussage über das Konzentrationsverhältnis zwischen der partikulären und der gelösten Phase. Bei Elementen mit hohen K_d -Werten liegen diese vorwiegend in der partikulären Phase vor [16]. Elemente mit niedrigen K_d -Werten neigen dazu, in eine gelöste Form überzugehen und in dieser verbleiben [16]. Eine Änderung vom Verteilungskoeffizienten zeigt einen Austauschprozess an, bei dem entweder der Analyt aus der partikulären Phase in Lösung übergeht (fallende K_d -Werte) oder aus der Lösung wieder partikulär gebunden wird (steigende K_d -Werte).

3.4 ICP-MS/MS

Bei der Tandemmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/MS) werden Ionen in einem Argonplasma erzeugt und anschließend aufgrund ihres spezifischen Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) im Massenanalysator selektiert und gemessen. Der grundlegende Aufbau eines ICP-MS/MS ist in **Abbildung 2** gezeigt und besteht aus einem Probeneinlasssystem mit Sprühkammer und Zerstäuber (1), der Plasmafackel (2), der Interface-Region (3) und Ionenoptik, dem Massenanalysator (4) und dem Ionen-Detektor (5).

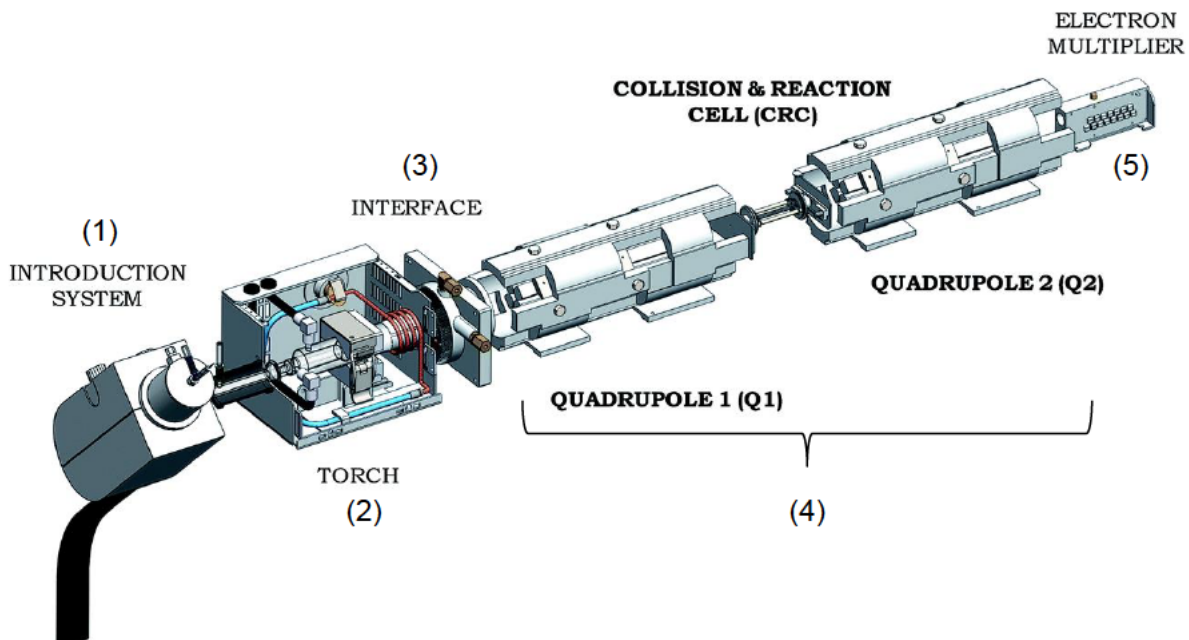


Abbildung 2: Aufbau eines ICP-MS/MS, basierend auf dem verwendeten Agilent 8800 ICP-QQQ [24]

Am Probeneinlasssystem wird die flüssige Probe mittels einer Peristaltikpumpe zum Zerstäuber befördert. Der konzentrisch pneumatische Zerstäuber versprüht die Probe in der Sprühkammer zu feinen Tröpfchen. Mithilfe der Schwerkraft werden in der Sprühkammer größerer Tropfen aus dem Probennebel abgeschieden, so dass nur feine Probentropfchen (Durchmesser $<10\text{ }\mu\text{m}$) über den Probeninjektor in die Plasmafackel gelangen. [25]

Die Plasmafackel besteht zumeist aus Quarzglas und teilt sich in drei ineinander liegende Röhren auf. In der äußeren Röhre befindet sich das Plasmagas (Argon). Die mittlere Röhre führt das Hilfsgas und die innere Röhre ist der Probeninjektor, der die fein vernebelte Probe zum Plasma führt. Um das offene Ende der Fackel wickelt sich eine Kupferspule, die an ein Frequenzgenerator angeschlossen ist. Der in der Spule oszillierende Strom (27 - 40 MHz, 750 – 1500 W) erzeugt ein elektromagnetisches Feld am Ende der Fackel. Über einen Hochspannungsfunken werden einige Elektronen von ihren Argonatomen getrennt und im elektromagnetischen Feld beschleunigt. Diese initiale Ionisierung des Argongases setzt eine Kettenreaktion in Gang, bei der über die Kollision von freien Elektronen mit Argonatom weitere Argonatom ionisiert werden. Dieser Effekt wird als ICP-Entladung bezeichnet. Das, für die Ionisierung von Argon, benötigte erste Ionisierungspotential liegt bei 15,8 eV und ist höher als das der meisten Elemente des Periodensystems. Dies ermöglicht die Ionisierung und anschließende Analyse einer großen Reihe an Elementen mittels ICP-MS/MS. Die fein zerstäubte Probe verlässt den Probeninjektor mit einer hohen Geschwindigkeit, die es ermöglicht ein Loch in das Zentrum der Plasmaentladung zu schlagen. Im Plasma werden zunächst die Tröpfchen der Probe desolvatisiert und anschließend vaporisiert. Danach werden diese atomisiert und am Ende des Prozesses ionisiert. [25]

Die im Plasma ionisierte Probe gelangt über die Interface-Region in den Massenanalysator. Der Übergang von der Ionenquelle (ICP) bei Atmosphärendruck (10^5 Pa) in die Vakuumkammer (ca. 10^{-4} Pa) des Massenspektrometers (MS) ist mit einem starken Druckunterschied verbunden. Die Interface-Region besteht aus mehreren Konen. Zwischen den Konen befindet sich eine Vakuumpumpe, um das Vakuum schrittweise bis zum Massenanalysator zu reduzieren. Die Aufgabe der Interface-Region ist es einen konstanten Ionenstrom zu ermöglichen. Die im Plasma generierten Ionen passieren die Öffnung (Innendurchmesser ca. 0,8 – 1,2 mm) des ersten Metallkonus (engl. *sampler cone*) und gelangen nach einem kurzen Weg zur Öffnung des zweiten Konus (engl. *skimmer cone*) mit kleinerer Öffnung (Innendurchmesser ca. 0,4 – 0,8 mm) als die zuvor. Der Ionenstrahl gelangt durch die Konen der Interface-Region zur Ionenoptik. [25]

Die Ionenoptik besteht aus mehreren elektrostatisch kontrollierten Linsen. Das Linsensystem der Ionenoptik selektiert die Kationen aus dem Ionenstrahl und fokussiert diesen in den Massenanalysator. Die Kationen im Ionenstrahl werden durch das Erzeugen eines elektrischen Feldes umgelenkt und können einen Versatz im Linsensystem überwinden (engl. *off axis geometry*). Dabei werden Photonen, Matrixpartikel und neutrale Teilchen an einer gerendeten Blende abgeschieden, um Störungen und Hintergrundrauschen zu minimieren. [25]

Im Massenanalysator werden die Kationen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) getrennt und treffen anschließend auf einen Ionendetektor. Dabei zählt der Detektor die auftreffenden Ionen als Counts (Zählungen) pro Sekunde (englisch: *counts per second*, CPS) und wandelt diese in ein elektrisches Signal um. Die Anzahl der erfassten Ionen ist proportional zur Signalstärke. Über die proportionale Beziehung der Signalstärke zur Ionenanzahl und damit zum Elementen- bzw. Isotopengehalt lässt sich vom Signal des Detektors, mithilfe einer vorangegangenen Kalibrierung, das Element- bzw. Isotopenverhältnis einer Probe interpretieren. [25]

Für die Massentrennung im Massenanalysator existieren unterschiedliche Technologien wie beispielsweise der Quadrupol Massenfilter, das doppeltfokussierende Sektorfeldmassenspektrometer und das Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time of light*, TOF). Bei dem für diese Arbeit verwendeten ICP-MS/MS Geräten erfolgte die Massentrennung über einen Triple-Quadrupol (QQQ) mit Kollisions-/Reaktionszelle. [25]

Ein Quadrupol besteht aus vier Metallstäben, den Elektroden. An die jeweils gegenüberliegenden Stäbe wird eine Gleichspannung (engl. *direct current*, DC), die von einer hochfrequenten Wechselspannung (engl. *alternating current*, AC) überlagert wird, angeschlossen. Mit einem Massen spezifisch eingestellten AC/DC-Verhältnis an jedem Elektrodenpaar ist es möglich Ionen einer ausgewählten Masse durch den Quadrupol zum Detektor zu leiten. Ionen mit einem anderen m/z -Verhältnis werden von ihrer Flugbahn durch den Quadrupol abgelenkt und kollidieren mit den Elektroden. [25]

Bei der Generierung von Analytationen im Plasma, kommt es ebenfalls zur Bildung von ungewollten Ionenspezies. Diese können als polyatomare Ionen oder doppeltgeladene Ionen aus dem Plasmagas (Ar) oder der Probenmatrix entstehen und als Interferenzen mit dem Analyten das Ausgangssignal verfälschen. So können bspw. bei der Bestimmung des Hauptisotops von Vanadium ($^{51}\text{V}^+$) in schwefeliger Matrixumgebung Interferenzen mit $^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+$ und $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ auftreten. Um Interferenzen zu minimieren, wird bei der Tandemmassenspektrometrie ein zusätzlicher Quadrupol als weiterer Massenfilter vor die Kollisions-

/Reaktionszelle geschaltet. Der Massenanalysator besteht dementsprechend aus der Abfolge von einem Quadrupol einer Kollisions-/Reaktionszelle und einem weiteren Analysator-Quadrupol, bevor die Ionen zum Detektor gelangen. [25]

Bei der Flugbahn der Ionen durch den Massenanalysator wird beim ersten Quadrupol nach dem Zielanalyten anhand dessen m/z -Verhältnis vorgefiltert. Dabei agiert dieser als Massen-Bandpassfilter und selektiert alle Ionen aus, die nicht dem für den Zielanalyten eingestellten m/z -Verhältnis entsprechen. Der vorgefilterte Ionenstrahl kann weiterhin Nicht-Analyt-, Plasma- oder Matrix-Ionen mit demselben m/z -Verhältnis wie Ionen des Zielanalyten beinhalten. Um diese Abzutrennen wird der Ionenstrahl in eine Kollisions-/Reaktionszelle gelenkt. Die Zelle kann im Kollisions- oder Reaktionsmodus betrieben werden, um polyatomare Interferenzen mit dem Zielanalyten zu minimieren. [25]

Beim KED-Modus (engl. *kinetic energy discrimination*, KED) werden inerte Gase wie z.B. Helium (He) der Kollisions-/Reaktionszelle zugeführt. Die Analyt- und Interferenzionen kollidieren mit den zugeführten Gasatomen. Dabei treten statistisch gesehen häufiger Kollisionen mit den vom Wirkungsquerschnitt größeren polyatomaren Interferenzionen als mit den Ionen vom Zielanalyten auf. Aufgrund der Kollisionen verlieren die Ionen an kinetischer Energie, wodurch diese nicht mehr ausreichend Energie besitzen, um eine bestimmte Potentialdifferenz im Massenanalysator zu überwinden und diskriminiert werden. Der beschriebene Effekt wird kinetische-Energie-Diskriminierung (KED) genannt. [25]

Im Reaktionsgas-Modus kann dem Ionenstrom in der Zelle unterschiedliche Reaktionsgase wie bspw. Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Ammonium (NH_3) oder Lachgas (N_2O) zugeführt werden. Die Auswahl des Reaktionsgases ist Analyt spezifisch. Dabei kann der Massenfilter in zwei unterschiedlichen Modi betrieben werden. Beim On-Mass-Mode wird am ersten Quadrupol und am Analysator-Quadrupol die Masse vom Zielanalyten eingestellt. So werden Reaktionsprodukte der Interferenzionen aus der Kollisions-/Reaktionszelle im Analysator-Quadrupol aufgrund der veränderten Masse abgefangen und nur der Zielanalyt gelangt zum Detektor. Beim Mass-Shift-Mode wird der erste Quadrupol auf die Masse des Zielanalyten eingestellt und der Analysator-Quadrupol auf das Reaktionsprodukt des Zielanalyten mit dem verwendeten Reaktionsgas. Die Interferenzionen reagieren nicht mit dem Reaktionsgas, so gelangt nur das Reaktionsprodukt des Zielanalyten mit veränderter Masse durch den Analysator-Quadrupol zum Detektor. [25]

4 Material und Methoden

4.1 Reagenzien

Das für diese Arbeit verwendete Reinstwasser ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) wurde aus einem Reinstwassersystem gewonnen, das aus einem Elix 3-Modul (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland), einem Milli-Q-Elementmodul (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) und einem Q-POD-Element (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) besteht. Die, für die Analysen, verwendete Salpetersäure (HNO_3) (65 % w/w, Fisher Chemicals, Loughborough, England) und Salzsäure (HCl) (37 % w/w, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) wurde jeweils in zwei Perfluoralkoxy-Polymer (PFA)-Destillen (DST-4000 & DST-1000, Savillex, Minnesota, USA) doppelt destilliert. Die Destillation erfolgte unterhalb des Siedepunktes und diente dazu vorhandene Verunreinigungen der bezogenen Chemikalien in der Reinheitsstufe Analyserein, zu beseitigen. Außerdem wurde Tetraflourborsäure (HBF_4) (38 % w/w, ChemLab, Zedelgem, Belgien) in der Reinheitsstufe Ultrapure zum Aufschließen des SPM genutzt.

4.2 Elementstandards und Referenzmaterialien

In **Tabelle 1** sind alle Multielement- und Einzelementstandardlösungen aufgelistet, die für die Kalibrierung, den internen Qualitätsstandard (KUA-QC) und die Lösung zur Optimierung der Geräteparameter (engl. *tune solution*) verwendet wurden. Die Kalibrierlösung wurde vor der Messung am ICP-MS/MS (Agilent 8800, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) frisch angesetzt. Die aus der Stammlösung angesetzten Kalibrierlösungen, der KUA-QC und die *tune solution* wurden bei jeder Analyse von SPM am ICP-MS/MS mitgemessen.

Tabelle 1: Verwendete (Multielement-) Standardlösungen für die Analyse von SPM

Standardlösung	Konzentration	Hersteller
Multielementstandardlösung		
ICP Multielement Standard VI	100 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Germany
ESI 38	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 112-REV	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI-256	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 114-REV	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI-255	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 113	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
Eindelementstandardlösung		
Hg ICP Standard	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
Nb ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
In ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ti ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Sn ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Sc ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Sigma-Aldrich Production GmbH, Schweiz
Sb ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ge ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ta ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Agilent Technologies, Santa Clara, USA
Ce ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Co ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Li ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Y ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Tl ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

Am ICP-MS/MS (Agilent 8900, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) in Verbindung mit einem seaFast SP2-System (Elemental Scientific Inc, Omaha, USA) wurden Gemische aus Elbe- und Nordseewasserproben analysiert. Die für die Kalibrierung verwendete Kalibrierlösung, sowie der interne Qualitätsstandard (KUA-QC) und die Lösung für die Optimierung der Geräteeinstellungen wurden vor jeder Messung neu angesetzt. Dabei wurden, die in **Tabelle 2** aufgelisteten, Standardlösungen verwendet.

Tabelle 2: Verwendete (Mullelement-) Standardlösungen für die Analyse von Wasserproben

Standardlösung	Konzentration	Hersteller
Mullelementstandardlösung		
ESI 38	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 112	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 113	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
ESI 114	100 mg·L ⁻¹	Inorganic Ventures, Inc., Christiansburg, USA
Einzelelementstandardlösung		
Nb ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Sc ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Sigma-Aldrich Production GmbH, Schweiz
In ICP Standard	10 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Al ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ce ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Co ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Li ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Mg ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ti ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Y ICP Standard	1000 mg·L ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

Außerdem wurden unterschiedliche zertifizierte Referenzmaterialien bei den Analysen mitgemessen und für die Validierung genutzt. Folgende Referenzmaterialien wurden bei der Mullelementanalyse von SPM und Wasser sowie bei der TOC-Messung von SPM genutzt und sind in der **Tabelle 3** aufgelistet.

Tabelle 3: Verwendete zertifizierte Referenzmaterialien

Referenzmaterial	Matrix	Hersteller
GBW 07311	Flusssediment aus einem polymetallischen Erzfeld in Hunan, China	National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing, China
BCR-414	Gefriergetrocknetes Plankton	National Research Centre for Certified Reference Materials, Geel, Belgien
SLEW-4	Flussmündungswasser vom St. Lawrence River bei Québec (gefiltert 0,2 µm, angesäuert)	National Research Council Canada, Ottawa
SLRS-6	Flusswasser vom Ottawa River bei der Britannia Bay in Ottawa (gefiltert 0,2 µm, angesäuert)	National Research Council Canada, Ottawa

4.3 Labore und Geräte

Vorbereitende Arbeitsschritte, wie das Ansetzen von Kalibrierlösungen oder die Probenvorbereitung wurden in einem Reinraum der Klasse 10000 innerhalb einer Clean Bench der Klasse 100 durchgeführt.

Für die Aufbewahrung der Proben wurden graduierte 50 mL $\pm$ 0,25 mL PP-Röhrchen (DigiTube, SCP SCIENCE, Quebec, Kanada) genutzt. Diese wurden vor dem Gebrauch dreimal mit Reinstwasser gespült, anschließend mit Reinstwasser befüllt und mit 1 mL HNO₃ versetzt. Die DigiTubes wurden für mindestens eine Woche verschlossen gelagert. Vor der Nutzung wurden die Röhrchen entleert und erneut dreifach mit Reinstwasser gespült und in einer Clean Bench getrocknet.

4.4 Probennahme

Die SPM-Proben wurden an den Stationen Cuxhaven, Grauerort und Geesthacht Tesperhude entnommen. Die Nordseewasserprobe stammt von den Stationen Vogelsand und die Elbewasserprobe von der Station Geesthacht Tesperhude. Alle Orte der Probennahmen sind in der **Tabelle 4** mit Elbekilometer aufgelistet und in **Abbildung 3** gezeigt.

Tabelle 4: Auflistung der Probenentnahmeorte mit Elbekilometerangabe

Station	Zeitraum	Elbekilometer / km
SPM-Proben		
Cuxhaven	Februar 2024	726,70
Grauerort	Februar 2024	660,60
Geesthacht	Februar 2024	587,23
Wasserproben		
Vogelsand	August 2025	746,30
Geesthacht	Oktober 2025	587,23



Abbildung 3: Orte der Probenentnahme, in blau sind die Orte der Wasserprobenentnahme, in dunkelgrün die Orte der SPM-Probenentnahme und in hellgrün die Orte der SPM- und Wasserprobenentnahme dargestellt

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte mittels einer Tauchpumpe. Das Wasser wurde über einen vorgereinigten Filter (AcroPak 1500, PN 12675, Pall Corporation, Port Washington, USA) der Porenweite 0,2 µm in 20 L PE-Kanister gepumpt und bis zur weiteren Verwendung bei -20 °C gelagert.

Das SPM wurde mittels Sedimentationsbecken an den Stationen Cuxhaven, Grauerort und Geesthacht Tesperhude im Zeitraum von einem Monat gesammelt. Anschließend wurden die Proben in vorgereinigten PE-Flaschen gefüllt und zur weiteren Lagerung gefriergetrocknet.

Die Probennahmen, der Schwebstoff- und Wasserproben, erfolgte durch Mitarbeiter des Hereon im Vorfeld dieser Arbeit. Die verwendeten Schwebstoffproben standen für den Versuch bereits in gefriergetrockneter Form zur Verfügung.

4.5 Versuchsablauf zur Bestimmung der K_d -Werte

Der schematische Versuchsablauf für die Bestimmung der K_d -Werte der ausgewählten Analyten (Kupfer, Zink und Cadmium) ist in **Abbildung 4** gezeigt. Im Folgenden wird genauer auf die einzelnen Schritte der Versuchsdurchführung eingegangen.

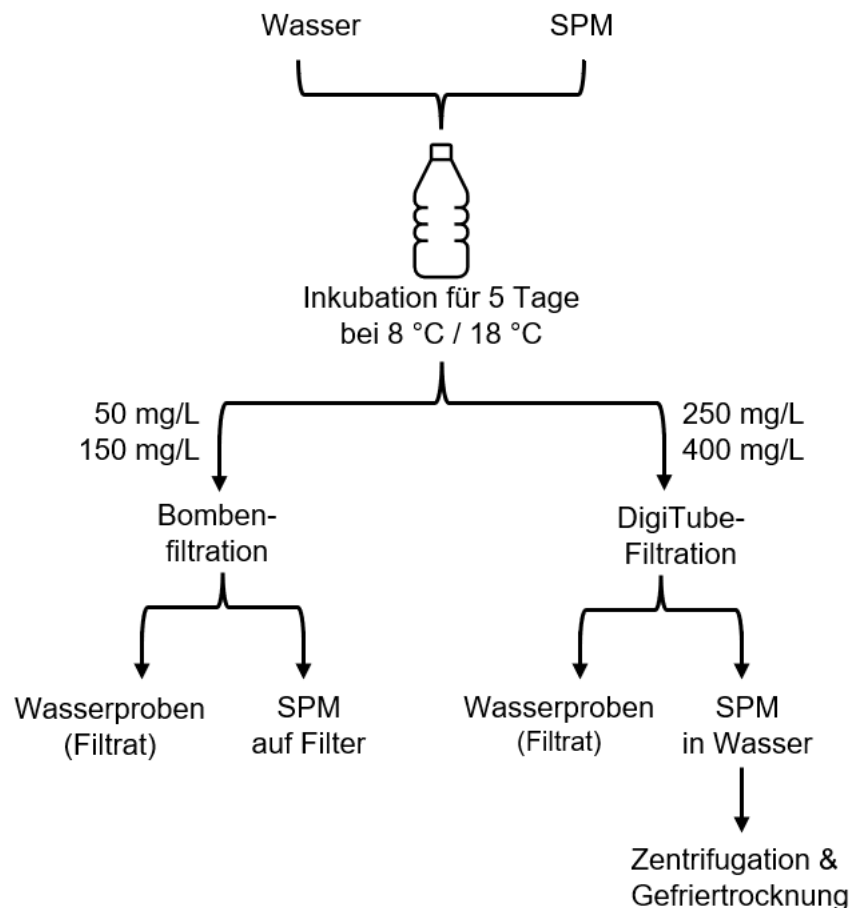


Abbildung 4: Schematischer Versuchsablauf zur Bestimmung der K_d -Werte

Um die natürlichen Bedingungen der Tideelbe im Labor möglichst genau zu simulieren, wurde mit Wasserproben aus der Elbe (Station Geesthacht Tesperhude) und der Nordsee (Station Vogelsand) ein umweltähnlicher Salzgehaltgradienten erstellt. Die Abstufung des Salzgehaltgradienten erfolgte in fünf Schritten die dazugehörigen Mischungsverhältnisse an Nordseewasser und Flusswasser sind in der Versuchsmatrix in **Tabelle 5** gezeigt.

Zu Beginn erfolgte eine Charakterisierung der Wasserproben mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis und dem für den Versuch verwendeten SPM. Dabei wurde die Grundzusammensetzung der Analyten mittels ICP-MS/MS bestimmt. Für das SPM wurde zusätzlich der Gesamtkohlenstoffanteil (TC) und der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) in

den Proben gemessen. Für die Wasserproben erfolgte eine weitere Charakterisierung über die Bestimmung des pH-Werts und der Leitfähigkeit.

Als nächstes erfolgte die Einwaage der Schwebstoffanteile. Für die Schwebstoffkonzentrationen von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ wurde SPM der Stationen Cuxhaven, Grauerort und Geesthacht Tesperhude verwendet. Dafür wurden je nach Konzentration 50 mg, 150 mg, 250 mg oder 400 mg SPM mit Hilfe eines Einwegspatels und einer Feinwaage (Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG, Göttingen, Deutschland) in vorgereinigte 1 L PE-Flaschen eingewogen. Anschließend wurde zum eingewogenen SPM in die PE-Flaschen 1 L der gemischten Wasserproben entsprechend der Versuchsmatrix mittels eines Messzylinders hinzugegeben. Die Zusammensetzung der Proben in Bezug auf den Salzgehalt, sowie Herkunft und Konzentration des SPM ist als Versuchsmatrix in **Tabelle 5** gezeigt.

Tabelle 5: Versuchsmatrix mit Mischungsverhältnissen der einzelnen Proben

Proben- nummer	Herkunft des SPM	SPM-Kon- zentration / mg·L⁻¹	Anteil Nordsee- wasser / %	Anteil Fluss- wasser / %	Salinität / PSU
Nr. 1	Cuxhaven	50	100	0	31,7
Nr. 2	Grauerort	50	100	0	31,7
Nr. 3	Geesthacht	50	100	0	31,7
Nr. 4	Cuxhaven	50	75	25	29,1
Nr. 5	Grauerort	50	75	25	29,1
Nr. 6	Geesthacht	50	75	25	29,1
Nr. 7	Cuxhaven	50	50	50	23,5
Nr. 8	Grauerort	50	50	50	23,5
Nr. 9	Geesthacht	50	50	50	23,5
Nr. 10	Cuxhaven	50	25	75	17,2
Nr. 11	Grauerort	50	25	75	17,2
Nr. 12	Geesthacht	50	25	75	17,2
Nr. 13	Cuxhaven	50	0	100	< 1
Nr. 14	Grauerort	50	0	100	< 1
Nr. 15	Geesthacht	50	0	100	< 1
Nr. 16	Cuxhaven	150	100	0	31,7
Nr. 17	Grauerort	150	100	0	31,7
Nr. 18	Geesthacht	150	100	0	31,7
Nr. 19	Cuxhaven	150	75	25	29,1
Nr. 20	Grauerort	150	75	25	29,1
Nr. 21	Geesthacht	150	75	25	29,1
Nr. 22	Cuxhaven	150	50	50	23,5
Nr. 23	Grauerort	150	50	50	23,5
Nr. 24	Geesthacht	150	50	50	23,5
Nr. 25	Cuxhaven	150	25	75	17,2
Nr. 26	Grauerort	150	25	75	17,2
Nr. 27	Geesthacht	150	25	75	17,2
Nr. 28	Cuxhaven	150	0	100	< 1
Nr. 29	Grauerort	150	0	100	< 1
Nr. 30	Geesthacht	150	0	100	< 1
Nr. 31	Cuxhaven	250	100	0	31,7

Nr. 32	Grauerort	250	100	0	31,7
Nr. 33	Geesthacht	250	100	0	31,7
Nr. 34	Cuxhaven	250	75	25	29,1
Nr. 35	Grauerort	250	75	25	29,1
Nr. 36	Geesthacht	250	75	25	29,1
Nr. 37	Cuxhaven	250	50	50	23,5
Nr. 38	Grauerort	250	50	50	23,5
Nr. 39	Geesthacht	250	50	50	23,5
Nr. 40	Cuxhaven	250	25	75	17,2
Nr. 41	Grauerort	250	25	75	17,2
Nr. 42	Geesthacht	250	25	75	17,2
Nr. 43	Cuxhaven	250	0	100	< 1
Nr. 44	Grauerort	250	0	100	< 1
Nr. 45	Geesthacht	250	0	100	< 1
Nr. 46	Cuxhaven	400	100	0	31,7
Nr. 47	Grauerort	400	100	0	31,7
Nr. 48	Geesthacht	400	100	0	31,7
Nr. 49	Cuxhaven	400	75	25	29,1
Nr. 50	Grauerort	400	75	25	29,1
Nr. 51	Geesthacht	400	75	25	29,1
Nr. 52	Cuxhaven	400	50	50	23,5
Nr. 53	Grauerort	400	50	50	23,5
Nr. 54	Geesthacht	400	50	50	23,5
Nr. 55	Cuxhaven	400	25	75	17,2
Nr. 56	Grauerort	400	25	75	17,2
Nr. 57	Geesthacht	400	25	75	17,2
Nr. 58	Cuxhaven	400	0	100	< 1
Nr. 59	Grauerort	400	0	100	< 1
Nr. 60	Geesthacht	400	0	100	< 1

Der gesamte zuvor beschriebene Versuchsablauf wurde in zweifacher Ausführung durchgeführt. Dabei erfolgte die Inkubation der ersten Versuchsreihe (Proben Nr. 1 bis Nr. 60) bei $8\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der zweiten Versuchsreihe (Proben Nr. 1 bis Nr. 60) bei $18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeweils für insgesamt fünf Tage, mit der Annahme das in diesem Zeitraum ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Im Temperaturschrank (Revco, Thermo Fisher Scientific, USA)

standen die inkubierten Proben bei 180 rpm (engl. *rounds per minute*) für eine konstante Durchmischung auf Schüttelplatten (RS-OS 20, Phoenix Instrument, Deutschland).

Nach der Zeit im Inkubator musste für die anschließenden Analysen der Schwebstoff von der Wasserphase getrennt werden. Je nach Schwebstoffkonzentration im Wasser unterschied sich die Filtrationsmethode und die damit verbundenen Arbeitsschritte.

Für die Proben mit einer Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ wurde das SPM mittels Bombenfiltration (siehe Kapitel 4.6.1) von der Wasserphase abgetrennt. Der Filter zusammen mit dem SPM wurde im weiteren Verlauf des Versuchs unter Durchführung eines Mikrowellenunterstützten Totalaufschlusses aufgeschlossen und analysiert. Das bei der Bombenfiltration erhaltene Filtrat wurde als Wasserprobe analysiert.

Das Filtrat, für die weitere Analyse der Wasserphase, der Proben mit einer Schwebstoffkonzentration von $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden mittels DigiTube-Filtration (siehe Kapitel 4.6.2) gewonnen. Über Zentrifugation wurde das in der übrigen Probe verbleibende SPM zurückgewonnen und im Anschluss gefriergetrocknet, so dass dies für einen Mikrowellengestützten Totalaufschluss und eine anschließende Elementanalyse zur Verfügung stand.

Die nach der Bombenfiltration zurückgebliebenen Wasserproben mit SPM wurden im ersten Versuchsdurchlauf (Inkubation bei $8 \text{ }^{\circ}\text{C}$) nach dem Sedimentieren des SPM dekantiert und gefriergetrocknet, ohne diese zuvor zu zentrifugieren. Somit enthielten diese Proben einen höheren Wasseranteil bei der Gefrier Trocknung, was sich in einer starken Auskristallisation von Salz widerspiegelte. Der Salzanteil im getrockneten SPM war problematisch, da dieser die anschließende Einwaage von SPM für die Aufschlüsse und nachfolgende Analyse der Proben verfälschen würde. Die getrockneten SPM-Proben mit hohem Salzanteil wurden erneut mit 50 mL der Wasserproben mit gleicher Zusammensetzung, wie bei der Inkubation, resuspendiert. Abschließend wurden die resuspendierten Proben zentrifugiert, das überstehende Wasser nach der Zentrifugation dekantiert und im Anschluss gefriergetrocknet. Der Salzanteil in den Proben konnte durch den extra Schritt der Zentrifugation stark reduziert werden.

4.6 Filtration der Wasserproben

4.6.1 Bombenfiltration

Die verwendete Filtrationsanlage (Savillex, USA) arbeitet nach dem Prinzip der Überdruckfiltration. Das für den Filtrationsprozess verwendete Argon wurde auf einen Überdruck von 3 bar eingestellt. Für einen Filtrationsvorgang wurde ein zuvor gereinigt, getrocknet und gewogener Nuclepore™-Polycarbonatfilter (0,45 µm, 47 mm Durchmesser, Whatman®, Großbritannien) vorsichtig mit einer Keramikpinzette auf einer Fritte platziert. Danach wurde die Fritte mit aufliegendem Filter mit einem Gewinding an die Druckbombe aus PFA (Perfluoralkoxy-Alkan) geschraubt. Die Druckbombe wurde nun mit 500 mL HCl-Lösung (0,3 % w/w HCl) gefüllt und durch Öffnen des Ventils wurde die Bombe mit Druck beaufschlagt. Nach dem Spülprozess wurde ein Filtrationsdurchlauf mit 500 mL Reinstwasser durchgeführt, um ein Triplikat an Blindwertproben für den Prozess zu erhalten. Der Filter wurde im Anschluss vorsichtig von der Fritte entfernt und in einer Petrischale zum Trocknen in eine Clean-Bench gestellt. Der Filter wurde ebenfalls als Blindwertprobe verwendet.

Anschließend folgten die Filtrationsvorgänge mit den Proben. Dafür wurde die Probe vor der Filtration durch Schütteln homogenisiert. Vor jeder Filtration einer Probe wurde ein neuer gewogener Filter auf einer Fritte platziert und ein Spüldurchlauf mit HCl-Lösung durchgeführt, um den Filter und die in Berührung mit der Probe stehenden Bauteile der Filtrationsanlage zu reinigen. Danach wurde die Probe (1 L) in die säuregereinigte Druckbombe gefüllt und der Filtrationsprozess durch Öffnen des Ventils gestartet. Die ersten Milliliter des Filtrats der Probe wurden verworfen und anschließend ein Proben-triplikat in je einem DigiTUBE™ (50 ml, SCP Sciences, Kanada) aufgefangen. Das erhaltene Probenfiltrat wurde mit 100 µL HNO₃ angesäuert und bis zur Messung bei 4 °C gelagert. SPM, welches sich während des Filtrationsprozesses an der Bombenwand abgelagert hatte, wurde mit etwas Reinstwasser auf den Filter gespült. Der Filter wurde nach der Filtration vorsichtig mit einer Keramikpinzette von der Fritte entfernt und in eine Petrischale zum Trocknen in eine Clean-Bench gestellt. Zwischen jedem neuen Probendurchlauf wurden die Filtrationsbomben, die Fritten und die Gewinderinge drei Mal gründlich mit Reinstwasser gespült.

Nach der Filtration wurden die getrockneten Filter erneut ausgewogen, um aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Filters vor und nach dem Filtrieren das Gewicht vom SPM auf dem Filter zu bestimmen.

4.6.2 DigiTube-Filtration

Die Filtrationsanordnung bestand aus einem DigiFILTER™ (0,45 µm PTFE-Membran, 50 ml, SCP Science, Kanada), der auf zwei DigiTUBE™s (50 ml, SCP Science, Kanada) geschraubt wurde. Diese Filtrationseinheit wurde an ein Manifold angeschlossen, welches durch eine Vakuumpumpe einen Unterdruck von bis zu 200 mbar erzeugte. Die DigiFILTER™ waren mit PTFE-Spritzenfiltern (Acrodisc, 0,2 µm, 13 mm Durchmesser, Pall, USA) ausgestattet, um bei der Filtration zu verhindern, dass partikelreiche Luft in das Tube gesaugt wird. Zum Spülen wurde das obere DigiTUBE™ mit HCl-Lösung (0,3 % w/w HCl) gefüllt, auf den Filter geschraubt und an ein zweites DigiTUBE™ angeschlossen. Die Anordnung wurde umgedreht und an den Verteiler angeschlossen. Die gefilterte Säure wurde verworfen. Das obere DigiTUBE™ wurde mit 50 mL Probe befüllt und die Probe durch den Filter in das zweite DigiTUBE™ gefiltert. Für jede Probe wurde ein Triplikat filtriert. Das Manifold ermöglicht die parallele Filtration von bis zu 12 Proben. Das erhaltene Probenfiltrat wurde mit 100 µL HNO₃ angesäuert und bis zur Messung bei 4 °C gelagert. Um ein Triplikat an Blindwertproben zu erhalten, wurde ein Filtrationsvorgang mit Reinstwasser durchgeführt.

4.7 Probenvorbereitung vom SPM

4.7.1 Rückgewinnung des Schwebstoffs

Die Proben, bei denen nach der Filtration mit DigiFILTER™ das SPM in suspendierter Form in der Probe zurückgeblieben ist, wurde zuvor durch Dekantieren vorsichtig überschüssiges Wasser entfernt. Das aufkonzentrierte SPM in den Proben wurde in ein für die Zentrifugation geeignetes Röhrchen (Eppendorf Conical Tubes 50 mL, Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) überführt. Die Proben wurden nach Füllstand paarweise sortiert und in gegenüberliegende Positionen der Zentrifuge (Heraeus Multifuge 3S, Thermo Electron Corporation, USA) positioniert, um Unwucht durch ungleiche Gewichtsverteilung zu vermeiden. Der Zentrifugationsvorgang wurde bei 15.000 rpm für 5 min durchgeführt. Im Anschluss wurde das restliche überstehende Wasser von der Probe durch Dekantieren abgetrennt. Die zuvor zentrifugierten SPM-Proben wurden mit einer Christ Gamma 1-16 LSCplus (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Deutschland) oder einer Christ Beta 1-8 LSCplus (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Deutschland) gefriergetrocknet, um das Wasser schonend aus der Probe zu entfernen. Das getrocknete SPM konnte im Anschluss eingewogen und für einen Aufschluss verwendet werden.

4.7.2 Mikrowellenunterstützter Totalaufschluss

Feststoffproben wie SPM können vom ICP-MS/MS nur in flüssiger Form analysiert werden. Um das nach der Filtration zurückgewonnene SPM in eine für die Analyse zugängliche Lösung zu überführen wurde ein mikrowellenunterstützter Totalaufschluss durchgeführt.

Für den Aufschluss wurden mikrowellenfeste Gefäße aus thermisch resistentem PTFE-TFM (Polytetrafluorethylen) Material, sogenannte Bomben (55 mL, CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Deutschland) verwendet. Ein Rotor für eine Mikrowelle (Mars6 und Mars Xpress, CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Deutschland) fasst 40 Bomben.

In die Bomben wurden je drei Aliquote der Feststoffprobe eingewogen. Dazu wurde in eine Bombe unter Verwendung einer Feinwaage (Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG, Göttingen, Deutschland) je 50,00 mg $\pm$ 5,00 mg der Probe mit Hilfe eines Einwegspatels überführt. Außerdem wurde pro Rotor ein Duplikat eines zertifizierten Referenzmaterials eingewogen. Für SPM wurden die Referenzmaterialien GBW07311, ebenfalls 50,00 mg $\pm$ 5,00 mg und BCR-414 100,00 mg $\pm$ 5,00 mg mit bekannten Elementmassenanteilen verwendet. Zusätzlich wurden pro Rotor drei bis vier Blindwertaufschlüsse (keine Probeneinwaage) aufgeschlossen, um die Blindwerte der Bomben und verwendeten Reagenzien zu bestimmen.

Unter einem Abzug wurde zu jeder Probe mit einer Eppendorf Pipette (Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) 1 mL Tetraflourborsäure (HBF₄) hinzugegeben. Anschließend wurden über einen Dispenser (Dispensette, Brand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland) jeweils 5 mL Salpetersäure (HNO₃) und 2 mL Salzsäure (HCl) hinzugefügt. Danach wurden die Bomben sofort verschlossen und zurück in den Rotor gestellt.

In der Mikrowelle wurden die Bomben in Rampen auf eine Temperatur von 180 °C erhitzt und die Temperatur jeweils 60 min gehalten. Das Aufheizen erfolgt in drei Stufen. Das verwendete Programm ist in der **Tabelle 6** dargestellt.

Tabelle 6: Mikrowellenprogramm zur Durchführung des Totalaufschlusses

Stufe	Leistung / W	Rampe / min	Temperatur / °C	Halten / min
1	1600	60	180	60
2	1600	60	180	60
3	1600	60	180	60

Nach dem Abkühlen wurde der Rotor aus der Mikrowelle entnommen. Die Proben wurden unter einem Abzug aus den Bomben quantitativ in ein vorbereitetes DigiTube™-Röhrchen überführt. Dabei wurden die Bomben und der Verschluss dreimal mit 10 mL Reinstwasser gespült und das Reinstwasser ebenfalls in das DigiTube™ Röhrchen überführt. Danach wurde das Röhrchen bis zur 50 mL Marke mit Reinstwasser aufgefüllt und verschlossen. Bis zu Analyse am ICP-MS/MS wurden die Proben in einer PE-Tüte zusammen mit dem Aufschlussprotokoll unter einem Abzug gelagert.

4.8 Elementanalyse vom SPM

4.8.1 Geräteausstattung

Für die Messungen von Feststoffproben wurde ein ICP-MS/MS (Agilent 8800, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) mit einem Autosampler-System (Prepfast M5, ESI SC-4 DX Fast, Elemental Scientific, Omaha, USA) für die Probenaufgabe genutzt. Das verwendete ICP-MS/MS verfügt über eine Doppelpass-Sprühkammer und einer Fackel aus Quarzglas, sowie Interface-Konen (engl. *sampler cone* und *skimmer cone*) aus Nickel. Argon wurde als Plasmagas verwendet und als Zellgase in der Reaktions-/Kollisionszelle kamen Helium (He), Lachgas (N₂O) und Wasserstoff (H₂) zum Einsatz.

4.8.2 Reagenzien

Mit der Spüllösung (engl. *rinse solution*) (0,89 % HNO₃ w/w) wurde vor jeder neuen Probenaufnahme die Injektionsnadel des Autosampler-Systems gespült.

Die Trägerlösung (engl. *carrier solution*) (1,79 % HNO₃ w/w; 0,44 % HCl w/w), diente der Überführung der Probe in das Messsystem.

Die Lösung für die Optimierung der Geräteeinstellungen (engl. *tune solution*) enthielt je 10 µg·L⁻¹ Li, Co, Y, Ce und Ti. Zum Ansetzen der Lösung wurden je 10 µL von Li, Co, Y, Ce und Ti ICP-Standardlösung, sowie 25 mL HNO₃ mit 500 mL Reinstwasser verdünnt.

4.8.3 Kalibration

Für die externe Kalibrierung der Messungen von SPM am ICP-MS/MS wurde eine Kalibrierlösung mit der Konzentration 100 µg·L⁻¹ (bzw. 10 mg·L⁻¹) für die Mengenelemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Ti) angesetzt. In **Tabelle 7** ist dargestellt, wie die Kalibrierlösung

angesetzt wurde. Das Messgerät wurde für die in **Tabelle A. 3** gelisteten Elemente kalibriert.

Tabelle 7: Standardlösungen zum Ansetzen der Kalibrierlösung für die Messung von SPM am ICP-MS/MS

100 mL Kalibrierlösung (100 µg·L ⁻¹ bzw. 10 mg·L ⁻¹)			
Standardlösung	Zugabe / µL	HNO ₃ / mL	HCl / mL
ESI 38 (100 mg·L ⁻¹)	100	6	2
ESI 112-REV (100 mg·L ⁻¹)	100		
ESI-256 (100 mg·L ⁻¹)	100		
ESI 114-REV (100 mg·L ⁻¹)	100		
Hg (100 mg·L ⁻¹)	100		
Nb (1000 mg·L ⁻¹)	10		
In (1000 mg·L ⁻¹)	10		
ESI-255 (1000 mg·L ⁻¹)	990		
Ti (1000 mg·L ⁻¹)	990		

Anschließend wurde 5 mL der Stammlösung zusammen mit 6 mL HNO₃ und 2 mL HCl auf 100 mL verdünnt, um eine Kalibrierlösung mit der Konzentration 5 µg·L⁻¹ (bzw. 500 µg·L⁻¹) zu erhalten. Bei der Messung wurden über den Autosampler beide Kalibrierlösungen zur Erstellung einer 11-Punkt-Kalibrierung mit der Konzentration von 0,1 µg·L⁻¹ bis 100 µg·L⁻¹ (in den Schritten 0,1 µg·L⁻¹, 0,5 µg·L⁻¹, 1 µg·L⁻¹, 5 µg·L⁻¹, 10 µg·L⁻¹, 25 µg·L⁻¹, 50 µg·L⁻¹ und 100 µg·L⁻¹) erneut verdünnt. Für die Mengenelemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Ti) lag der Bereich höher (10 µg·L⁻¹ bis 10 mg·L⁻¹). Außerdem wurde bei der Kalibration die Kalibrationsblindwertlösung (eng. *calibration blank*) drei Mal gemessen.

4.8.4 Vorbereitung und Tuning

Der Füllstand der Verbrauchslösungen (*rinse, carrier, diluent, tune*) wurde zu Beginn geprüft und ggf. neu angesetzt und gewechselt. Anschließend wurde das Plasma eingeschaltet. Für jede Messung wurde ein neuer Mess-Batch angelegt, in dem die Positionen der Blindwertproben (engl. *blanks*), Referenzmaterialien und Proben triplicate, sowie deren Einwaage und Verdünnung vermerkt wurden. Außerdem wurden eine Kalibration und Messung der Referenzmaterialien sowie dem internen Qualitätsstandard (KUA-QC) am Anfang und am Ende eingefügt, um einen möglichen Signaldrift während der Messung zu detektieren. Zwischen jeder neuen Probe und Referenzmaterial wurde mit einer Blindwertprobe bestehend

aus Spüllösung (engl. *wash blank*) das Probenaufnahmesystem gespült, um einem möglichen Übertragungseffekt (engl. *carry-over effect*) von Analyten zwischen den einzelnen Proben zu vermeiden. Die Proben wurden entsprechend der Nummerierung im Mess-Batch im Autosampler-System positioniert. Die Messung beginnt mit einem Tune unter Verwendung der vorbereiteten Lösung für die Optimierung der Geräteeinstellungen (*tune solution*). Der Tune dient der Überprüfung von Geräteparametern wie der Empfindlichkeit und der Signalstabilität. (Ein beispielhafter Tune Report der vierten Messung der SPM-Proben befindet sich im Anhang auf **S. XXXIV**)

Für jede Messung wurden die Kalibrierlösungen, drei Kalibrationsblindwertproben (engl. *calibration blanks*) und drei Blindwertproben mit Spüllösung (*wash blanks*), sowie der KUA-QC neu angesetzt. (In **Tabelle A. 1** im Anhang sind die verwendeten ICP-Standardlösungen für den KUA-QC aufgelistet.) Der interne Standard enthält bekannte Elementkonzentrationen und wurde wie die Referenzmaterialien für die Validierung der Messung verwendet.

4.8.5 Messmodi und Messung

Es wurden insgesamt 64 Elemente in den vier unterschiedlichen Messmodi He, N₂O, H₂ und H₂ HMI (engl. *high matrix introduction*) gemessen. In der **Tabelle A. 3** im Anhang ist dargestellt welches Element mit welchem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und in welchem Gas-Modus gemessen wurden.

4.9 Elementanalyse von Wasserproben

4.9.1 Geräteausstattung

Für die Analyse der Wasserproben kam ein seaFAST-SP2 (Elemental Scientific, Omaha, Nebraska, USA) zum Einsatz. Über ein spritzenbetriebenes System führt das Gerät die Probenaufnahme, sowie Verdünnungsschritte und das Waschen des Systems durch. Das seaFAST-SP2 System verfügt über zwei mit Nobias chelate-PA1 Resin (HITACHI High-Tech Fielding Corporation, Japan) gepackten Säulen und einer 4 mL Probenschleife (engl. *sample loop*). Die Säulen dienen dazu die Meerwassermatrix von der Probe abzutrennen und um Probenbestandteile (Schwermetallionen) basierend auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen (bspw. Adsorption oder Verteilung) zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase zu separieren bzw. anzureichern.

Das seaFAST-SP2 System ist mit einem ICP-MS/MS (Agilent 8900, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) gekoppelt. Ausgestattet ist das ICP-MS/MS mit einer Doppelpasssprühkammer und Fackel aus Quarzglas. Die Ionisierung der Proben in der Fackel erfolgt über ein Argon-Plasma. Die Interface-Konen (engl. *sampler cone* und *skimmer cone*) bestehen aus Platin. Außerdem ist für die Ionenoptik ein Linsensystem mit X-Linsen verbaut.

Der Verbund beider Geräte (seaFAST und ICP-MS/MS) ist an ein Autosampler-System mit einer Haube mit ULPA-Filter angeschlossen, um die Proben während der Messung vor Verunreinigungen aus der Laborluft zu schützen.

4.9.2 Reagenzien

Für die vom seaFAST-SP2 System durchgeführte pH-Wertanpassung der Probe sowie Aktivierung der SPE-Säule, wurde ein Ammoniumacetatpuffer angesetzt. Dafür wurden zusätzlich die Chemikalien Essigsäure (>95 % w/w, Fischer Scientific, Schwerte, Deutschland) und Ammoniak (20 - 22 % w/w, Fischer Scientific, Schwerte, Deutschland) in der Reinheit Optima verwendet. Der Puffer besteht aus 133,3 g Essigsäure und 176,6 g Ammoniak pro 500 mL Reinstwasser und wurde auf den pH-Wert $6,0 \pm 0,2$ eingestellt.

Mit der Spüllösung (engl. *rinse*) (0,89 % HNO_3 w/w) wurde vor jeder Probenaufnahme die Injektionsnadel des Autosampler-Systems gespült. Die Trägerlösung (engl. *carrier solution*) (0,09 % HNO_3 w/w), dient der Überführung der Probe in das Messsystem. Zusätzlich wurde ein Verdünnungsmittel (engl. *diluent*) (0,09 % HNO_3 w/w) und ein Elutionsmittel (engl. *eluent*) (8,57 % HNO_3 w/w) für die Analysen benötigt.

Die Lösung für die Optimierung der Geräteeinstellungen (engl. *tune solution*) enthielt $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ce, Co, Li, Tl und Y.

Ein möglicher Signaldrift während der Messung wurde mit dem internen Standard (Nb) detektiert und korrigiert. Dieser wurde mit 1 mL HNO_3 und 1 μL Nb ICP-Standard ($1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) auf 1 L Reinstwasser angesetzt und zu jeder Probe über das Messsystem automatisch hinzudosiert.

Eine Spüllösung mit Salzsäure (engl. *HCl-blank*) sowie drei Spüllösungen mit Salpetersäure (engl. *wash blanks*) wurden angesetzt. Der HCl-Blank (0,04 % HCl w/w) wurde jeweils nach der Kalibrierung und den Referenzmaterialien gemessen, damit verbliebene Metallionen aus der Säule und dem Probensystem gewaschen wurden. Um mögliche Übertragungseffekte

(engl. *carry-over effects*) zu detektieren wurde nach jedem Proben triplicat ein *wash blank* (0,07 % HNO_3 w/w) gemessen.

4.9.3 Kalibration

Zuerst wurde eine Kalibrierlösung mit einer Konzentration von $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (bzw. $\text{In } 5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Al } 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) hergestellt, um die externe Kalibrierung von Wasserproben am ICP-MS/MS in Verbindung mit dem seaFAST-System durchzuführen. Das Messgerät wurde für die in **Tabelle A. 4** gelisteten Elemente kalibriert. In **Tabelle 8** ist dargestellt, wie die Kalibrierlösung angesetzt wurde.

Tabelle 8: Standardlösungen zum Ansetzen der Kalibrierlösung für die Messung von Wasserproben am ICP-MS/MS

Kalibrierlösung ($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{In } 5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Al } 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		
Standardlösung	Zugabe / μL	HNO_3 / μL
ESI 38 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	50
ESI 112 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	
ESI 113 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	
ESI 114 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	
Sc ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,5	
In ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	
Al ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	22,5	

Danach wurde im zweiten Schritt eine Kalibrierlösung der Konzentration $1000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt, indem in einem PFA-Messkolben $5000 \mu\text{L}$ der Stammlösung und $250 \mu\text{L}$ HNO_3 bis zur 250 mL Marke mit Reinstwasser aufgefüllt wurden. Zusätzlich wurde eine Kalibrierlösung der Konzentration $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Dafür wurde $100 \mu\text{L}$ der Stammlösung und $250 \mu\text{L}$ HNO_3 in einem PFA-Messkolben mit Reinstwasser auf 250 mL verdünnt. Die Kalibrierlösungen wurden automatisch über das Spritzensystem vom seaFAST-SP2 zu einer 10-Punkt Kalibration mit den Schritten 1, 5, 10, 50, 100, 500 und $1000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ verdünnt.

4.9.4 Vorbereitung und Tuning

Der Füllstand der Verbrauchslösungen (*rinse*, *carrier*, *diluent*, *eluent*) wurde kontrolliert und ggf. neu angesetzt und aufgefüllt. Außerdem wurden die Kalibrierlösungen und der

KUA-QC, sowie die Spüllösungen (*HCl-blank*, *wash blanks*) hergestellt. (In **Tabelle A. 2** im Anhang sind die verwendeten ICP-Standardlösungen für den KUA -QC aufgelistet.)

Im Tune wurde unter Verwendung der Lösung für die Optimierung der Geräteeinstellungen (*tune solution*) der verwendete Messmodus geprüft und dabei die Geräteparameter wie Empfindlichkeit und Signalstabilität kontrolliert. (Ein beispielhafter Tune Report der vierten Messung der SPM-Proben befindet sich im Anhang auf **S. XXXIX**)

4.9.5 Messmodi und Messung

Bei der Multielementanalyse am ICP-MS/MS in Verbindung mit einem seaFAST-SP2 System wurden für die Wasserproben die in **Tabelle A. 4** im Anhang gelisteten Elemente gemessen, dabei war das Zellgas ein Helium-Wasserstoff Gasgemisch ($\text{He } 4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und $\text{H}_2 \text{ } 0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) und der Scanmodus immer auf Einzel-Quadrupol Modus (engl. *single quad*) eingestellt.

4.10 Methodenvvalidierung

Die Messdaten aus der Analyse der SPM- und Wasserproben wurden unter Verwendung der ICP-MS Software MassHunter 4.6 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) ausgewertet. Die in MassHunter 4.6 durchgeführten Berechnungen umfassten die Berücksichtigung der Einwaage der Proben, die Verdünnungen sowie, falls erforderlich, eine Drift-Korrektur mittels internen Standards zur Ermittlung der in den Proben enthaltenen Elementkonzentrationen bzw. Massenfraktionen. Die resultierenden Unsicherheitskomponenten, bestehend aus den gemittelten Standardabweichungen der Gerätereplikate und jenen der Aufschlusstriplikate, wurden zu einer erweiterten Messunsicherheit U ($k = 2$) kombiniert. Die Bestimmung der erweiterten Messunsicherheit sowie die Validierung der Messung über die Berechnung der Bestimmungsgrenze (engl. *limit of quantification*, (LOQ)), der Nachweisgrenze (engl. *limit of detection*, (LOD)) und dem Hintergrundrauschen über die Hintergrundkonzentration (engl. *background equivalent concentration*, (BEC)) sowie der Ermittlung der Wiederfindungsraten für die verwendeten Referenzmaterialien erfolgte in Excel.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden die zentralen Ergebnisse des durchgeführten Mischungsversuchs vorgestellt und im Kontext bestehender wissenschaftlicher Erkenntnisse diskutiert. Ziel ist es, die gewonnenen Messdaten sowie die auf ihrer Grundlage errechneten Verteilungskoeffizienten (K_d) darzustellen und mögliche Zusammenhänge mit den variierten Versuchsparametern (Salinität, Inkubationstemperatur, Schwebstoffkonzentration und Herkunft) zu identifizieren. Die Auswahl der betrachteten Schwermetalle Kupfer, Zink und Cadmium wurde aufgrund ihrer toxikologischen Relevanz und ihrer Affinität sich an Schwebstoffe anzulagern (siehe Kapitel 3.2) sowie der historisch bedingten Belastung der Elbe mit diesen Schadstoffen (siehe Kapitel 3.1.2) getroffen.

Im Anschluss an die Darstellung der Messergebnisse erfolgt eine Einordnung der Resultate in Bezug zu Erkenntnissen aus vorangegangene Laborexperimente zur Untersuchung des Mobilitätsverhaltens von Metallen in Flusssystemen über den Verteilungskoeffizienten. Darüber hinaus werden mögliche Ursachen und Einflussfaktoren für die aus dem Laborexperiment gewonnenen Erkenntnisse erörtert.

5.1 Validierungsergebnisse

Die Auswahl des Messmodus für die betrachteten Elemente Kupfer, Zink und Cadmium deren Messung in mehreren Modi erfolgte, wurden auf Grundlage der Wiederfindungsraten der verwendeten Referenzmaterialien und der Größe der Unsicherheiten getroffen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Wiederfindung zwischen 70 % und 120 % liegt und die Unsicherheit möglichst gering ausfällt [26]. Bei der Analyse von SPM wurde sich für folgende Masse-zu Ladungsverhältnisse (m/z) der Isotope und Modi entschieden: Cu (65, He), Zn (66, He) und Cd (111, He). Bei den Wasserproben werden die Masse-zu Ladungsverhältnisse (m/z) der Isotope Cu (63), Zn (66) und Cd (111) betrachtet.

Die Analyse der Schwebstoffproben wurde in vier einzelnen Messdurchläufen untergliedert. Für den internen Qualitätsstandard (KUA-QC) ($n = 5$) und die verwendeten Referenzmaterialien (GBW07311, BCR-414), die bei jeder Analyse mitgemessen wurden, wurde je eine Vierfachbestimmung ($n = 4$) durchgeführt. Die verwendeten Referenzmaterialien wurden ausgewählt, da diese dem im Laborexperiment genutzten Schwebstoff und dessen Probenmatrix ähnlich sind. Der GBW07311 besteht aus Flusssediment eines polymetallischen Erzfeldes und der BCR-414 setzt sich aus gefriergetrocknetem Plankton zusammen (siehe

Tabelle 3). Die Messunsicherheit wird mit U ($k = 2$) angegeben. Die Validierungsergebnisse der Schwebstoffproben von Nr.1 bis Nr.60 für 8 °C und für 18 °C befinden sich aufgeschlüsselt nach Wiederfindung der betrachteten Isotopenverhältnissen in **Tabelle 9**. Die Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der Messungen vom SPM sind in **Tabelle A. 5** im Anhang gezeigt.

Tabelle 9: Wiederfindungsraten des internen Qualitätsstandards (KAU-QC) ($n = 5$) und der Referenzmaterialien ($n = 4$) aus der Schwebstoffanalyse mit einer Messunsicherheit von U ($k = 2$)

Messung	Proben	Element	Wiederfindung KUA-QC / %	Wiederfindung GBW07311 / %	Wiederfindung BCR-414 / %
1	Nr.1 - 41 bei 8°C	Cu	87,64 ± 11,68	81,44 ± 4,62	72,76 ± 9,39
	Nr.1 - 41 bei 8°C	Zn	88,21 ± 10,33	79,05 ± 5,22	68,82 ± 10,42
	Nr.1 - 41 bei 8°C	Cd	91,17 ± 7,44	81,57 ± 12,39	73,13 ± 13,84
2	Nr.42 - 60 bei 8°C	Cu	90,79 ± 12,84	79,56 ± 5,18	72,70 ± 3,62
	Nr.42 - 60 bei 8°C	Zn	86,60 ± 4,51	76,77 ± 3,01	67,71 ± 3,83
	Nr.42 - 60 bei 8°C	Cd	95,49 ± 6,76	85,93 ± 12,07	78,58 ± 15,54
3	Nr.1 - 41 bei 18°C	Cu	84,21 ± 12,16	75,68 ± 11,65	66,97 ± 3,59
	Nr.1 - 41 bei 18°C	Zn	84,72 ± 10,49	72,05 ± 8,57	60,59 ± 1,79
	Nr.1 - 41 bei 18°C	Cd	96,19 ± 8,80	84,01 ± 6,52	73,39 ± 13,40
4	Nr.42 - 60 bei 18°C	Cu	86,39 ± 6,36	64,27 ± 8,83	66,93 ± 12,23
	Nr.42 - 60 bei 18°C	Zn	89,51 ± 10,50	67,35 ± 7,05	65,58 ± 9,36
	Nr.42 - 60 bei 18°C	Cd	97,05 ± 7,48	81,22 ± 11,44	78,74 ± 19,22

Es wurden insgesamt sechs Messdurchläufe für die Analysen aller Wasserproben durchgeführt. Bei jeder Messung wurde das Referenzmaterial SLRS-6 doppelt bestimmt ($n = 2$) und eine Dreifachbestimmung ($n = 3$) des Referenzmaterials SLEW-4 durchgeführt. Die verwendeten Referenzmaterialien wurden ausgewählt, da diese dem im Laborexperiment genutzten Wasserproben und deren Probenmatrix ähnlich sind. Der SLRS-6 besteht aus Flusswasser vom St. Lawrence River in Kanada. Der BCR-414 besteht aus Flussmündungswasser des Ottawa River in Kanada (siehe **Tabelle 3**). Der interne Qualitätsstandard (KAU-QC) wurde als Vierfachbestimmung ($n = 4$) ebenfalls in jedem Analysedurchlauf mitgemessen. Die Messunsicherheit wird mit U ($k = 2$) angegeben. Die Validierungsergebnisse in Bezug auf die Wiederfindungsraten der betrachteten Isotopenverhältnisse sind in **Tabelle 10** aufgelistet. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Messungen befinden sich in **Tabelle A. 6** im Anhang.

Tabelle 10: Wiederfindungsraten des internen Qualitätsstandards (KUA-QC) ($n = 4$) sowie der Referenzmaterialien SLEW-4 ($n = 3$) und SLRS-6 ($n = 2$) aus der Analyse der Wasserproben mit Messunsicherheit von U ($k = 2$)

Messung	Proben	Element	Wiederfindung KUA-QC / %	Wiederfindung SLEW-4 / %	Wiederfindung SLRS-6 / %
1	Nr.1-3, Nr.16-18, Nr. 40-60 bei 8°C	Cu	121,52 ± 7,16	106,45 ± 6,56	125,35 ± 1,20
	Nr.1-3, Nr.16-18, Nr. 40-60 bei 8°C	Zn	122,37 ± 8,43	105,38 ± 7,84	119,56 ± 3,35
	Nr.1-3, Nr.16-18, Nr. 40-60 bei 8°C	Cd	124,57 ± 7,04	106,22 ± 5,05	154,54 ± 1,59
2	Nr.4-15, Nr.19-21 bei 8°C	Cu	121,08 ± 11,20	108,00 ± 13,18	121,54 ± 28,87
	Nr.4-15, Nr.19-21 bei 8°C	Zn	132,65 ± 11,51	119,58 ± 14,85	124,61 ± 30,53
	Nr.4-15, Nr.19-21 bei 8°C	Cd	122,65 ± 3,96	112,73 ± 8,94	151,28 ± 40,79
3	Nr.22-39 bei 8°C	Cu	113,49 ± 11,56	103,85 ± 7,96	123,10 ± 5,33
	Nr.22-39 bei 8°C	Zn	118,63 ± 10,72	110,51 ± 6,66	118,68 ± 4,91
	Nr.22-39 bei 8°C	Cd	110,89 ± 5,92	103,26 ± 6,70	144,51 ± 4,92
4	Nr.1-18 bei 18°C	Cu	118,58 ± 15,44	105,55 ± 10,06	118,46 ± 2,49
	Nr.1-18 bei 18°C	Zn	123,42 ± 16,08	112,01 ± 10,48	116,82 ± 3,53
	Nr.1-18 bei 18°C	Cd	115,49 ± 9,00	104,85 ± 7,52	143,79 ± 6,83
5	Nr.19-34, Nr.37-41 bei 18°C	Cu	127,21 ± 18,76	111,77 ± 12,98	126,11 ± 8,24
	Nr.19-34, Nr.37-41 bei 18°C	Zn	131,91 ± 19,12	117,04 ± 12,92	123,97 ± 2,38
	Nr.19-34, Nr.37-41 bei 18°C	Cd	119,07 ± 7,88	118,90 ± 4,27	180,88 ± 2,38
6	Nr.35-36, Nr.42-60 bei 18°C	Cu	114,98 ± 10,00	106,61 ± 8,23	121,24 ± 2,98
	Nr.35-36, Nr.42-60 bei 18°C	Zn	114,96 ± 8,94	105,06 ± 6,21	113,59 ± 2,42
	Nr.35-36, Nr.42-60 bei 18°C	Cd	115,74 ± 4,96	106,34 ± 5,37	150,32 ± 0,63

5.2 Charakterisierung der Verwendeten SPM- und Wasserproben

Für jede Station (Cuxhaven, Grauerort, Geesthacht Tesperhude) wurden vom verwendeten Schwebstoff insgesamt fünf Proben ($n = 5$) aufgeschlossen und mittels ICP-MS/MS analysiert. Die Unsicherheit der Messwerte wird mit U ($k = 2$) angegeben. Die in **Tabelle 11** aufgelisteten Werte, bilden die Grundbelastung des für das Laborexperiment verwendeten SPM ab.

Tabelle 11: Massenanteile der betrachteten Analyten Kupfer, Zink und Cadmium vom für den Mischungsversuch verwendeten SPM, sowie der Kohlenstoffgehalt der SPM-Proben

SPM (Ort)	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	TC / %	TOC / %
Cuxhaven	5900 ± 700	45000 ± 10000	230 ± 110	1,76	0,72
Grauerort	14700 ± 900	103000 ± 6000	670 ± 90	2,62	1,15
Geesthacht	48000 ± 6000	500000 ± 60000	3400 ± 500	9,76	4,57

Die für den Versuch angefertigten Mischungsverhältnisse der Wasserproben wurden ebenfalls mittels ICP-MS/MS gemessen, um die Grundbelastung der Proben zu ermitteln. Dabei wurde für jedes Mischungsverhältnis ein Triplikat ($n = 3$) analysiert. In **Tabelle 12** sind die Ergebnisse der Multielementanalyse für die Analyten Kupfer, Zink und Cadmium gezeigt. Die Unsicherheit der Messwerte wird mit U ($k = 2$) angegeben.

Tabelle 12: Konzentrationen der betrachteten Analyten Kupfer, Zink und Cadmium der für den Mischungsversuch verwendeten Mischungsverhältnisse der Wasserproben

Nordseewasser (Vogelsand) / %	Flusswasser (Geesthacht) / %	Cu / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	Cd / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
0	100	1120 ± 50	4700 ± 400	$9,6 \pm 0,1$
25	75	1050 ± 40	4060 ± 160	$9,0 \pm 0,4$
50	50	1253 ± 10	4490 ± 250	$12,4 \pm 0,4$
75	25	1120 ± 160	3200 ± 400	$16,3 \pm 1,9$
100	0	854 ± 30	1040 ± 40	$15,4 \pm 0,6$

Für jedes Mischungsverhältnis der Wasserproben wurden außerdem der pH-Wert, die Leitfähigkeit sowie die Temperatur während der Messung bestimmt. Aus der Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Proben temperatur wurde über die Practical Salinity Scale (PSS-78, von Lewis 1978) [27] die Salinität ermittelt. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 13** zusammengestellt.

Tabelle 13: Charakteristiken der Mischungsverhältnisse der Wasserproben in Bezug auf den pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Salinität

Nordseewasser (Vogelsand) / %	Flusswasser (Geesthacht) / %	pH- Wert	Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹	Salinität / PSU	Tempe- ratur / °C
0	100	7,49	0,944	<1	19,2
25	75	7,64	24,8	17,2	19,2
50	50	7,93	32,8	23,5	19,1
75	25	7,77	39,8	29,1	19,0
100	0	7,68	42,7	31,7	18,8

5.3 Verteilungskoeffizienten (K_d)

Die Messdaten aus den Multielementanalysen der Schwebstoffproben sind in den **Tabelle A. 7** und **Tabelle A. 8** im Anhang aufgelistet. In der **Tabelle A. 9** im Anhang lassen sich die Messdaten der Multielementanalyse der Wasserproben finden. Aus den Messdaten wurde im Folgenden die Verteilungskoeffizienten (K_d) mit der **Gleichung 1** (siehe Kapitel 3.3) berechnet.

In der **Tabelle A. 10** im Anhang sind die ermittelten Verteilungskoeffizienten (K_d) in Bezug auf die einzelnen Probennummern der Versuchsmatrix (siehe **Tabelle 5**) dargestellt. Die Unsicherheiten der einzelnen K_d -Werte werden als kombinierte Messunsicherheit U ($k = 2$) der Einzelunsicherheiten aus den Messungen der SPM- und Wasserproben angegeben.

Die Unterscheidung zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase wird in Bezug auf die Porengröße des verwendeten Filters betrachtet. Bei der Filtration wurden Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm verwendet (siehe Kapitel 4.6). Die Porengröße der Filter legt dementsprechend die Grenze zwischen gelöster Phase und Feststoffphase fest. In dieser Hinsicht umfasst die gelöste Phase nicht nur Schadstoffe in echter Lösung, sondern auch Schwermetalle, die an gelöste und kolloidale Substanzen gebunden oder an Partikel sorbiert sind, die klein genug sind, um den Filter zu passieren.

5.3.1 Kupfer

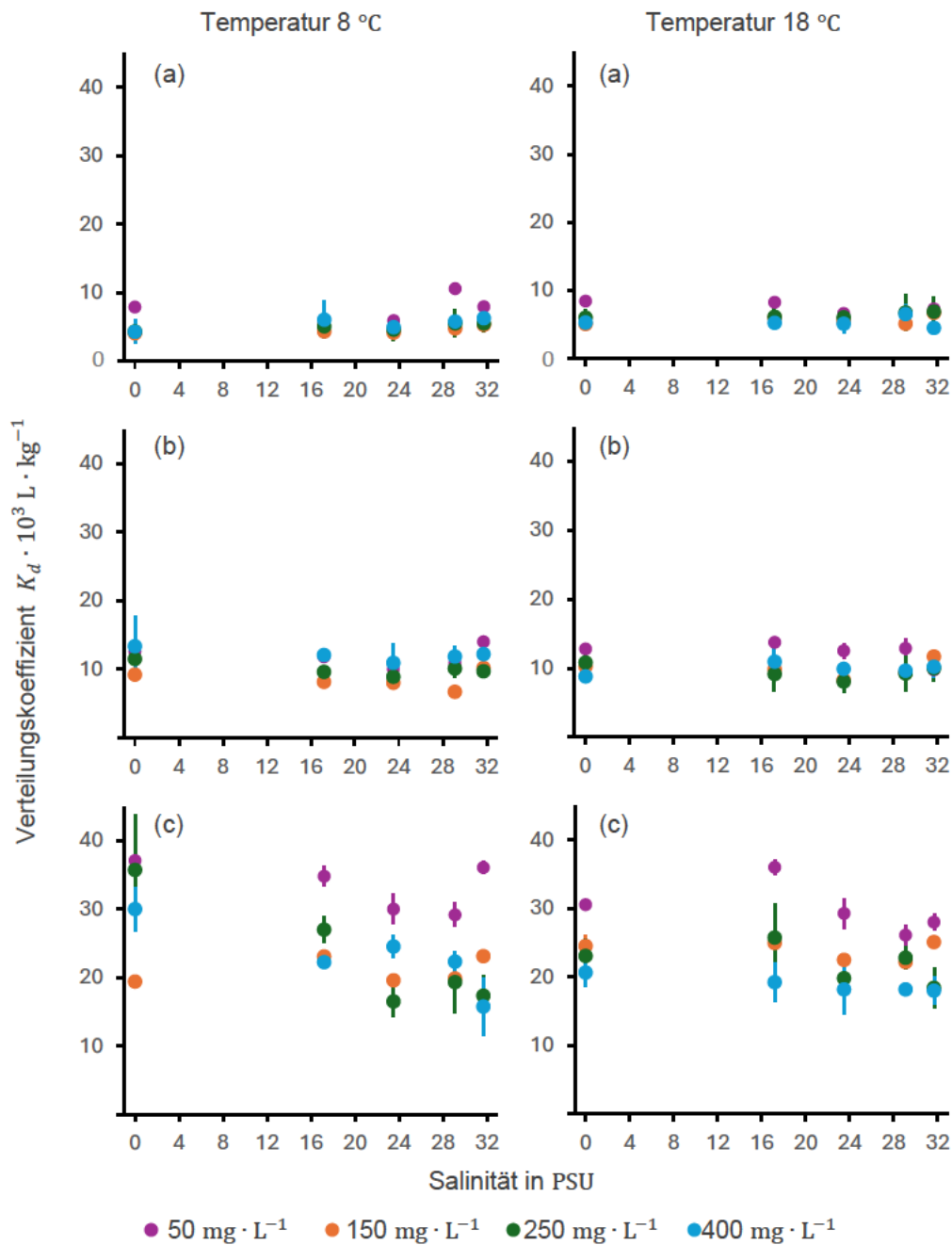


Abbildung 5: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Kupfer für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude

In **Abbildung 5** sind die in **Tabelle A. 10** berechneten Verteilungskoeffizienten (K_d) für Kupfer dargestellt. Beim SPM aus Cuxhaven (a) sind die größten Schwankungen in den Werten vom Verteilungskoeffizienten für die SPM-Konzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 8°C zu verzeichnen. Die höheren SPM-Konzentrationen weisen nur geringe Schwankungen in den K_d -Werten auf und ein leicht ansteigender Trend ist zu beobachten. Der Höchstwert mit $10,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ wird bei einer Salinität von 29,1 PSU und einer Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht und der Tiefstwert mit $4,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ist bei einer Salinität von <1 PSU und einer Schwebstoffkonzentration von $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zu verzeichnen. Die Proben mit SPM aus Cuxhaven, die bei 18°C lagerten, zeigen Werte für den Verteilungskoeffizienten, die in derselben Größenordnung liegen wie die bei 8°C . Eine Veränderung mit der Temperatur ist nicht zu erkennen. Auch die Schwankungen über alle SPM-Konzentrationen für die Proben bei 18°C lassen keinen Rückschluss darauf zu, dass sich Kupfer mit steigender Salinität remobilisiert.

Ein ähnliches Bild, wie das der Verteilungskoeffizienten vom SPM aus Cuxhaven zeichnet sich auch für das SPM aus Grauerort (b) ab. Hier sind die Werte für den Verteilungskoeffizienten nur leicht höher als beim SPM aus Cuxhaven. Der Höchstwert mit $14,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) für das SPM aus Grauerort wird bei einer Salinität von 31,7 PSU und einer Inkubationstemperatur von 8°C erreicht. Es ist keine deutliche Zu- oder Abnahme der Werte für den Verteilungskoeffizienten mit Änderung des Salzgehaltes festzustellen. Die K_d -Werte schwanken zwischen dem Höchstwert und einem Tiefstwert von $6,7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Inkubationstemperatur 8°C) bei einer Salinität von 29,1 PSU. Die schwankenden K_d -Werte mit steigender Salinität können unabhängig der Inkubationstemperatur für das SPM aus Grauerort beobachtet werden.

Das SPM aus Geesthacht (c) bei 8°C hat für die SPM-Konzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ den Höchstwert der Verteilungskoeffizienten mit $37,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Salinität von <1 PSU. Mit steigender Salinität ist eine Abnahme in den K_d -Werten für die Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bis 29,1 PSU zu beobachten, bevor die K_d -Werte wieder bei 31,7 PSU stark ansteigen. In den K_d -Werten der Proben mit höherer SPM-Konzentration lässt sich dieser Trend nicht wiederfinden. Der Tiefstwert mit $15,7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 4,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ für das SPM aus Geesthacht bei 8°C wird bei einer Salinität von 31,7 PSU und einer Schwebstoffkonzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ verzeichnet. Für die SPM-Konzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sinken die K_d -Werte zunächst mit steigender Salinität. Ab einer Salinität von 17,2 PSU steigt der Wert erneut an bis zu einer Salinität von 23,5 PSU und sinkt danach wieder ab. Im SPM aus Geesthacht Tesperhude bei 18°C hingegen sind

die Werte für den Verteilungskoeffizienten bei den Proben mit einer Konzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ohne große Schwankungen gleichbleibend bei K_d -Werten um $20 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ mit veränderter Salzkonzentration. Der Höchstwert in den Verteilungskoeffizienten mit $36,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ wird hier bei einer Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und einer Salinität von 17,2 PSU erreicht.

Einen erkennbaren Unterschied im Verhalten vom Verteilungskoeffizienten von Kupfer ist nur über die Herkunft des SPM zu beobachten. Die K_d -Werte vom SPM aus Cuxhaven sind am geringsten und steigen über das SPM aus Grauerort bis zum SPM aus Geesthacht Tesperhude an. Die Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten können nur auf die verschiedenen Eigenschaften des SPM zurückgeführt werden. Zum einen unterscheiden sich die Massenfraktionen der Analyten im SPM, dabei weist das SPM aus Cuxhaven die geringste Grundbelastung mit Schwermetallen auf gefolgt vom SPM aus Grauerort und Geesthacht Tesperhude (siehe **Tabelle 11**). Zum anderen könnte ein weiterer Grund der unterschiedliche Kohlenstoffanteil im SPM sein. Der Anteil an Kohlenstoff (TC) im SPM und damit verbunden auch den Anteil an organischen Kohlenstoff (TOC) ist im SPM aus Geesthacht Tesperhude am größten und nimmt über das SPM aus Grauerort bis zum SPM aus Cuxhaven ab (siehe **Tabelle 11**). Somit können die steigenden K_d -Werte vom SPM aus Cuxhaven über das SPM aus Grauerort bis zum SPM aus Geesthacht Tesperhude mit den Massenfraktionen der Analyten im SPM und dem Kohlenstoffanteil zusammenhängen.

Für die geringste Konzentration an SPM in den Proben ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) konnten die höchsten Werte für den Verteilungskoeffizienten festgestellt werden. Die K_d -Werte sanken zumeist mit Anstieg der Schwebstoffkonzentration ab. Das beobachtete Verhalten vom Verteilungskoeffizienten in Zusammenhang mit der SPM-Konzentration ist als *particle concentration effect* (p.c.e.) bekannt und beschreibt einen unerwarteten Rückgang der Verteilungskoeffizienten bei zunehmender Konzentration an suspendierten Partikeln [28]. Dieser Anomalie wurde verschiedenen Ursachen zugeschrieben, wie bspw. der Sorptionskinetik, irreversible Adsorption und unvollständige Desorption oder Partikel-Partikel Wechselwirkungen [28].

Bei den Untersuchungen von *Benoit und Rozan (1999)* fand eine Unterscheidung zwischen der gelösten und der Partikulären Phase durch eine Ultrafiltration mit Polysulfon-Hohlfaserfiltern mit einer nominalen Molekulargewichtsgrenze von 3.000 MW (Molekulargewicht) anstatt durch eine Filtration mit einem Filter der Porengröße $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ statt. Durch diese Unterscheidung und damit einer schärferen Abgrenzung der kolloidalen Phase von der gelösten Phase konnte ein deutlicher Rückgang des *particle concentration effect* (p.c.e.) verzeichnet werden [28]. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass der *particle concentration effect*

(*p.c.e.*) von kolloidalen Metallen verursacht wird, die fälschlicherweise der gelösten Fraktion zugeordnet werden [28]. Dies bietet einen Erklärungsansatz für den im Mischungsversuch erfassten *particle concentration effect* (*p.c.e.*). Im Mischungsversuch fand keine Unterscheidung der kolloidalen von der partikulären Phase statt, da die Grenze zwischen der gelösten und der partikulären Phase anhand der Porengröße vom 0,45 µm des verwendeten Filters getroffen wurde.

Über alle SPM-Konzentrationen und unabhängig der Herkunft des SPM lässt sich keine erkennbare Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten und dem Verhalten von Kupfer mit variierender Salinität ableiten.

Im Gegensatz zu der Studie von *Acosta und Jansen et al. (2011)* mit Bodenmaterial, bei der ein geringes Mobilitätsverhalten von Kupfer bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen festgestellt werden konnte, lässt sich in den Ergebnissen vom Laborexperiment kein klarer Trend für eine Mobilisierung von Kupfer aus der partikulären in die wässrige Phase feststellen. *Acosta und Jansen et al. (2011)* beschrieben als Ursachen für eine Remobilisierung von Kupfer die Prozesse den Ionenaustausch und der Komplexbildung. Hauptkonkurrenten von Kupferionen (Cu^{2+}) um Sorptionsplätze sind Magnesiumionen (Mg^{2+}) [29]. Beide weisen denselben Ionenradius (0,145 nm) und dieselbe Ladung auf, wodurch Magnesiumionen (Mg^{2+}) die Kupferionen (Cu^{2+}) an ihren Sorptionsplätzen selektiv ersetzen können [29]. Außerdem wurde ein erhöhtes Mobilitätsverhalten über die Komplexbildung von Kupferionen (Cu^{2+}) mit Sulfationen (SO_4^{2-}) beobachtet [29].

Mit Änderung der Inkubationstemperatur konnten keine eindeutigen Unterschiede in den Werten der Verteilungskoeffizienten von den Proben, die bei 8 °C zu den Proben die bei 18 °C inkubiert wurden, festgestellt werden. Die Temperatur kann wie in den Ergebnissen von *Zhao und Zhao et al. (2024)* beschrieben Einfluss auf das Sorptionsverhalten von Metallen haben. Bei der Untersuchung des Mobilitätsverhalten von Metallen aus Flusssediment bei unterschiedlichen Temperaturen, konnte eine Remobilisierung von Kupfer aus der Feststoffphase in die gelöste Form in den Versuchen von *Zhao und Zhao et al. (2024)* beobachtet werden. Dabei wurde festgestellt, dass die größten Änderungen in der Zusammensetzung von Kupfer zwischen der Feststoffphase und der gelösten Form mit höheren Temperaturen (von 25 °C auf 45 °C) verbunden waren [30], die im Laborexperiment mit Elbeproben nicht erreicht wurden. So lässt sich augmentieren, dass bei einer Temperaturveränderung von 8 °C auf 18 °C für die Inkubationstemperatur keine erkennbaren Unterschiede im Sorptionsverhalten auftraten.

5.3.2 Zink

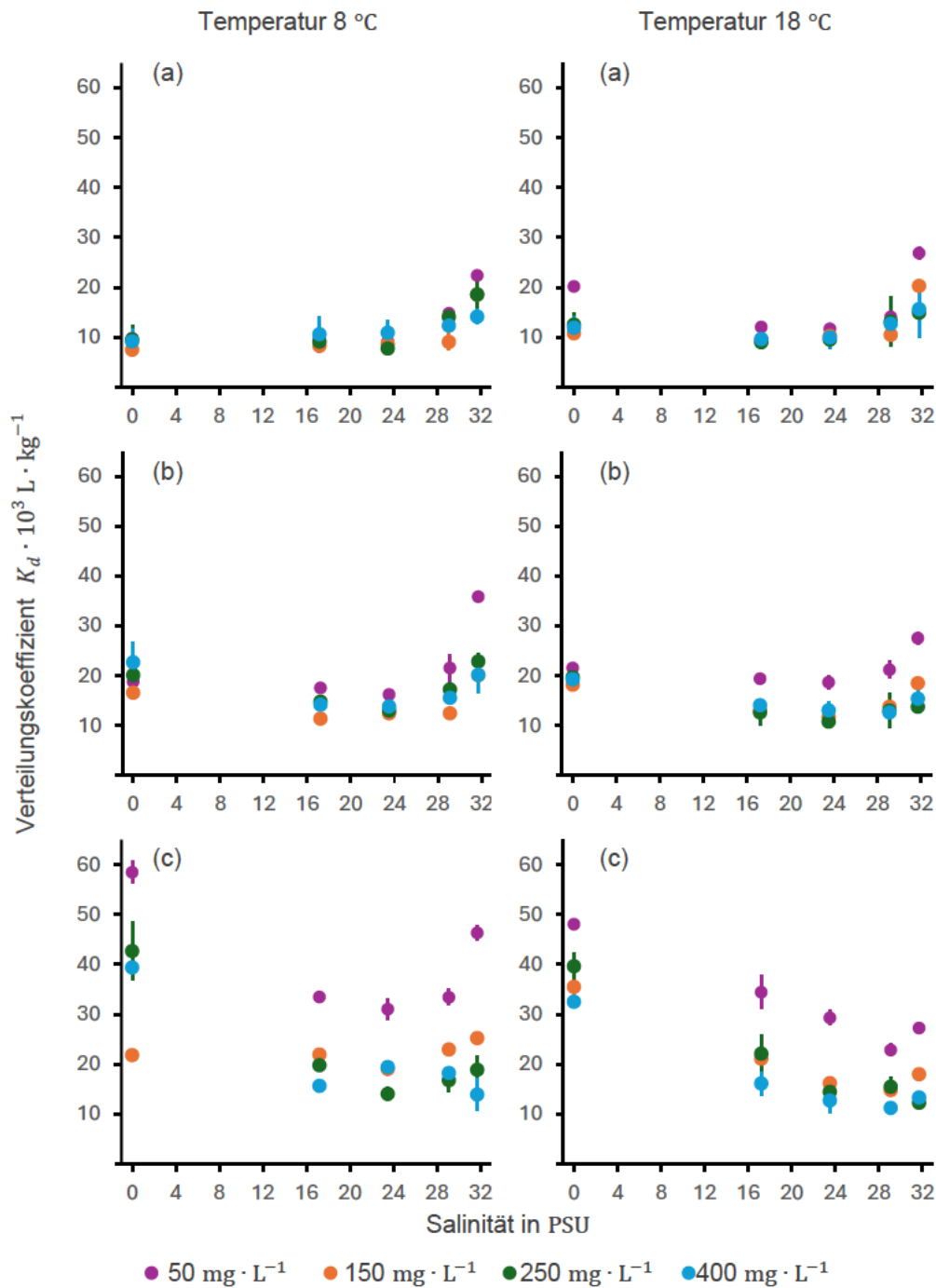


Abbildung 6: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Zink für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude

Abbildung 6 zeigt die berechneten Verteilungskoeffizienten (K_d) für Zink (siehe **Tabelle A. 10**). Bei einer Inkubationstemperatur von 8 °C zeigt sich beim SPM aus Cuxhaven (a), wenn der Trend aller SPM-Konzentrationen betrachtet wird, dass der Verteilungskoeffizient bei einer Salinität von <1 PSU an niedrigsten ist und mit zunehmendem Salzgehalt ansteigt. Der Tiefstwert mit $7,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ wird bei einer SPM-Konzentration von $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei <1 PSU für das SPM aus Cuxhaven erreicht. Beim Anstieg der Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität ist zu erkennen, dass der größte Sprung in den K_d -Werten beim Übergang von 29,1 PSU auf 31,7 PSU zu verzeichnen ist. Bei einer Salinität von 31,7 PSU erreicht der Verteilungskoeffizient mit $22,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,8 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ seinen Höchstwert ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Die Werte für den Verteilungskoeffizient vom SPM aus Cuxhaven, das bei 18 °C im Temperaturschrank lagerte, unterscheiden sich leicht zu dem bei 8 °C. Hier sinken zuerst die K_d -Werte aller SPM-Konzentrationen leicht ab, welches ein freisetzen von Zink in die wässrige Phase indiziert. Ab einen Tiefstwert von $9,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) für den Verteilungskoeffizienten bei 17,2 PSU steigen die Werte vom Verteilungskoeffizient an. Am Tiefstwert vom Verteilungskoeffizienten liegt das Maximum an Zink, welches vom SPM resorbieren kann in gelöster Form in der Wasserphase vor. Wobei hier ebenfalls ein starker Sprung bei einer Salinität von 29,1 PSU auf 31,7 PSU zu beobachtet ist. Der Höchstwert wird bei 31,7 PSU mit $26,9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer SPM-Konzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht.

Beim SPM aus Grauerort (b), welches bei 8 °C inkubiert wurde, sinken die Werte vom Verteilungskoeffizienten zuerst mit steigender Salzkonzentration auf einen Tiefstwert von $11,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Salinität von 17,2 PSU für die Schwebstoffkonzentration von $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ab. Für die anderen Schwebstoffkonzentrationen wird der Tiefstwert bei einer Salinität von 23,5 PSU erreicht. Nachdem Erreichen des Tiefstwerts steigen die Werte vom Verteilungskoeffizienten in größeren Schritten wieder an, als mit den diese zum Tiefstwert gefallen sind. Der größte Anstieg in den Werten für den Verteilungskoeffizienten wird beim Sprung von 29,1 PSU auf 31,7 PSU verzeichnet. Bei 31,7 PSU erreicht der Verteilungskoeffizient seinen Höchstwert von $35,9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) erreicht. Es ist also zuerst eine leichte Remobilisierung von Zink aus der partikulär gebundenen Phase in die wässrige Phase zu erkennen, bis sich dieser Trend ab einer Salinität von 23,5 PSU umkehrt und Zink wieder aus der Lösung in eine an feststoffgebundene Form übergeht. Die bei 18 °C inkubierten Proben mit dem SPM aus Grauerort weisen ebenfalls einen absinkenden Trend der Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität auf. Der Tiefstwert mit $10,8 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ wird hier von der Schwebstoffkonzentration $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einer Salinität von 23,5 PSU erreicht. Danach steigen die K_d -Werte

erneut, wobei die Zunahme in den Verteilungskoeffizienten nicht so stark ist, wie bei den Proben bei 8 °C. Der Höchstwert liegt hier nur bei $27,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) für die Salinität von 31,7 PSU.

Das SPM aus Geesthacht Tesperhude (c) bei 8°C erreicht ebenfalls bei 23,5 PSU seinen Tiefstwert mit $14,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Hier ist jedoch ein größeres Absinken der Werte von <1 PSU auf 23,5 PSU zu verzeichnen. Die K_d -Werte steigen nach dem Tiefstwert bei 23,5 PSU nicht mehr so stark an und bleiben mit steigender Salinität unter den Höchstwert von $58,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 2,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) bei <1 PSU. Auch das SPM aus Geesthacht bei 18 °C Inkubationstemperatur zeigt einen sinkenden Trend der Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität über alle SPM-Konzentrationen. Der Höchstwert vom Verteilungskoeffizienten mit $48,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ liegt hier bei einer Salinität von <1 PSU für eine SPM-Konzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Der Tiefstwert mit $11,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Schwebstoffkonzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ wird jedoch erst bei einer Salinität von 29,1 PSU erreicht und steigt danach nur noch geringfügig an. Somit ist auch beim SPM aus Geesthacht Tesperhude zuerst mit steigendem Salzgehalt eine Mobilisierung von Zink in die Wasserphase zu erkennen, bevor sich dieser Prozess nach dem Tiefstwert des Verteilungskoeffizienten umkehrt.

Die geringsten SPM-Konzentrationen ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) weisen auch beim Zink die größten Werte für die Verteilungskoeffizienten auf und sinken zumeist mit steigender SPM-Konzentration. Hier ist identisch wie bei den Verteilungskoeffizienten von Kupfer der particle concentration effect (p.c.e.) zu beobachten.

Eine Remobilisierung von Zink aus der partikulär gebundenen Phase in die wässrige Phase bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen konnte auch bei einer Studie von *Acosta und Jansen et al. (2011)* mit Bodenmaterial festgestellt werden. Die Menge an Zink, die bei einem steigenden Salzgradienten in Lösung gehen kann, ist jedoch geringer als beim Cadmium, da sich die Mobilisierungsmechanismen unterscheiden. Zink weist eine geringere Affinität zur Bildung von stabilen Chloridkomplexen auf als bspw. Cadmium [29]. Bei Zinkionen (Zn^{2+}) hingegen ist ein erhöhtes Mobilitätsverhalten über die Komplexbildung mit Sulfationen (SO_4^{2-}) zu beobachten [29]. Anzumerken ist, dass Sulfationen (SO_4^{2-}) mit einem Anteil von 7,6 % einen geringeren Anteil ausmachen als Chloridionen (Cl^-) mit einem Anteil von 53,9 % der relativen Salzzusammensetzung der in Nordseewasser (bzw. Nordatlantikwasser) enthaltenen Salzionen [10]. Der geringere Anteil an Sulfationen (SO_4^{2-}) im Nordseewasser kann die geringere Mobilitätsrate von Zink mit steigender Salinität erklären.

Gegensätzlich zu den Ergebnissen von *Acosta und Jansen et al. (2011)* ist, dass in den Resultaten des durchgeführten Laborexperimentes zu beobachtender Anstieg der Verteilungskoeffizienten von Zink ab einer Salinität von 23,5 PSU. Zink wird aus der gelösten Form wieder partikulär gebunden.

Eine mögliche Ursache für das beobachtete Verhalten von Zink könnten biologische Aktivitäten sein. Als Mikronährstoff ist Zink für Organismen essenziell und kann durch Stoffwechselmechanismen aufgenommen werden. Außerdem kann Zink durch den Prozess der Biosorption aus der Wasserphase gebunden werden. Biosorption beschreibt dabei das Adsorbieren von Zink an funktionelle Gruppen wie bspw. Carboxyl-, Hydroxyl-, Sulfat-, Phosphat- und Aminogruppen von abgestorbenem biologischem Material [31]. Dabei können durch Prozesse wie Komplexierung und Agglomeration größeren Partikeln zusammenhaften und ausflocken [3]. So könnte im Laborexperiment Zink, welches an kleine Partikel und Kolloide, die zuvor aufgrund ihrer geringen Größe der Wasserphase zuzuordnen waren, durch die zuvor beschriebenen Prozesse der Komplexierung und Flockung mit organischem Material zu größeren Partikeln gebunden werden und der partikulär gebundenen Phase zugeordnet werden.

Bei den Verteilungskoeffizienten von Zink können außerdem Veränderungen über die unterschiedliche Inkubationstemperatur festgestellt werden. Es lässt sich bspw. eine Verschiebung des Tiefstwertes vom Verteilungskoeffizienten von 23,5 PSU auf 29,1 PSU über die Salinität beim SPM aus Geesthacht erkennen. Zudem sind beim SPM aus Geesthacht Tesperhude bei 18°C die Werte für den Verteilungskoeffizienten schon bei <1 PSU geringer als die bei 8°C und sinken mit steigender Salinität auf geringere Werte ab. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen von *Zhao und Zhao et al. (2024)*. In der Untersuchung von Flusssedimenten von *Zhao und Zhao et al. (2024)* wurde das Mobilitätsverhalten von Schwermetallen in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und Salinität analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass Temperaturveränderungen Adsorption- und Desorptionsprozesse von Schwermetallen beeinflussen [30]. Mit steigender Temperatur können Ionen besser von ihren Bindungsplätzen desorbieren, was zu einer erhöhten Freisetzungsrates der Ionen führt [30]. Dies konnte durch einen Anstieg der Zinkkonzentration in der wässrigen Phase beobachtet werden. Zudem wurde die Beobachtung gemacht, dass erhöhte Temperaturen biologische Prozesse beschleunigen, sichtbar durch eine Zunahme des Massenanteils an Zink in der organisch gebundenen Fraktion der Feststoffe [30].

5.3.3 Cadmium

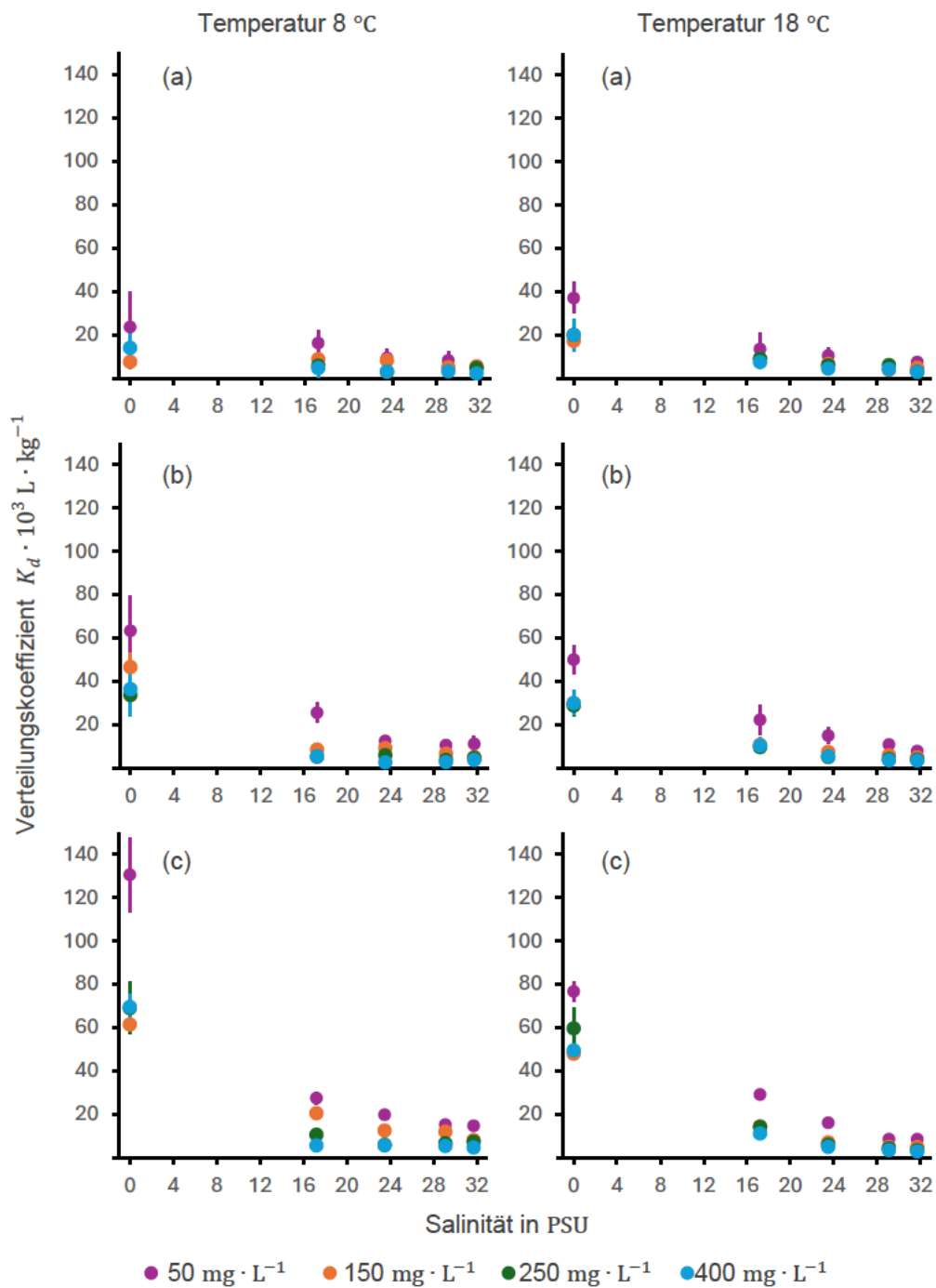


Abbildung 7: Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Messunsicherheit U ($k = 2$) von Cadmium für (a) das SPM aus Cuxhaven, (b) das SPM aus Grauerort und (c) das SPM aus Geesthacht Tesperhude

Die zuvor berechneten und in der **Tabelle A. 10** aufgelisteten Verteilungskoeffizienten (K_d) für Cadmium sind in der **Abbildung 7** dargestellt. Die Verteilungskoeffizienten vom SPM aus Cuxhaven für die Salinität von <1 PSU und 29,1 PSU konnten nicht ermittelt werden, da die Cadmiumkonzentrationen in den Wasserproben für diese Werte unter der Nachweisgrenze lagen (siehe **Tabelle A. 6**, **Tabelle A. 9**).

Das SPM aus Cuxhaven (a) weist bei einer Inkubationstemperatur von 18°C einen Höchstwert für den Verteilungskoeffizienten mit $37,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 7,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Salinität von <1 PSU und einer SPM-Konzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ auf. Der niedrigste Verteilungskoeffizient wird bei einer Salinität von 31,7 PSU sowie einer SPM-Konzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht und beträgt $3,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Es ist ein fallender Trend für den Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Salzkonzentration über alle SPM-Konzentrationen und unabhängig der Inkubationstemperatur zu erkennen. Ein absinkender Wert für den Verteilungskoeffizienten signalisiert eine Mobilisierung von Cadmium aus der partikulär gebundenen Phase in die wässrige Phase, welches mit einem Absinken des Massenanteils von Cadmium im SPM und einem Anstieg der Cadmiumkonzentration in der Wasserphase einhergeht. Der größte Sprung in den Werten vom Verteilungskoeffizienten ist für den Schritt von <1 PSU auf 17,2 PSU zu erkennen, danach sinkt die Werte mit steigender Salinität weniger drastisch ab. Außerdem ist zu erkennen, dass die Verteilungskoeffizienten vom SPM aus Cuxhaven, die bei 8 °C inkubiert wurden im allgemeinen geringere Werte aufwiesen und der absinkende Trend mit steigender Salinität geringer ausfällt.

Ein vergleichbares Bild zeigt sich für das SPM aus Grauerort (b). Hier wird der Höchstwert für den Verteilungskoeffizienten mit $63,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 16,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei <1 PSU und einer Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sowie einer Inkubationstemperatur von 8 °C erreicht. Mit steigendem Salzgehalt sinken die Werte des Verteilungskoeffizienten auf einen Tiefstwert von $2,7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei 29,1 PSU ab, für einer SPM-Konzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 8 °C Inkubationstemperatur. Die Verteilungskoeffizienten vom SPM aus Grauerort sind bei den geringeren Salzkonzentrationen (<1 PSU bis 23,5 PSU) höher als die vom SPM aus Cuxhaven.

Die höchsten Werte für den Verteilungskoeffizienten werden beim SPM aus Geesthacht (c) erreicht. Der Höchstwert beträgt hier $130,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 17,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Salinität von <1 PSU sowie einer Schwebstoffkonzentration von $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei einer Inkubationstemperatur von 8 °C. Der sinkende Trend der Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität lässt sich ebenfalls im SPM aus Geesthacht wiederfinden. Hier sinkt der Verteilungskoeffizient auf einen Tiefstwert von $2,8 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei einer Salinität von 31,7 PSU

für die Schwebstoffkonzentration von $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 18°C Inkubationstemperatur. Die höchsten Werte für den Verteilungskoeffizienten für das SPM aus Geesthacht Tesperhude im Vergleich zu dem Schwebstoff aus Grauerort und Cuxhaven sind mit den Massenanteil an Cadmium im SPM zu erklären, der an der Station Geesthacht am höchsten ist gefolgt von dem Schwebstoff aus Grauerort und Cuxhaven (siehe **Tabelle 11**).

In Bezug auf die Schwebstoffkonzentration konnten die höchsten Werte für den Verteilungskoeffizienten, unabhängig von der Herkunft des SPM und der Inkubationstemperatur, bei der geringsten Schwebstoffkonzentration ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) festgestellt werden. Die Verteilungskoeffizienten sanken mit Zunahme der SPM-Konzentration in den Proben, so ist ebenfalls für Cadmium der particle concentration effect (p.c.e.) zu erkennen.

Die Differenzen, die durch die Inkubation bei unterschiedlichen Temperaturen zu erkennen sind, fallen gering aus. Beim SPM aus Cuxhaven sind die K_d -Werte bei 18°C etwas höher als die bei 8°C . Die Werte beim SPM aus Grauerort und Geesthacht Tesperhude hatten höhere Werte für die bei 8°C inkubierten Proben im Vergleich zu den bei 18°C . Beim SPM aus Geesthacht ist für den K_d -Wert bei einer Schwebstoffkonzentration vom $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 18°C und einer Salinität von <1 PSU ein geringerer K_d -Wert zu verzeichnen als bei 8°C . Dies deutet darauf hin, dass nur durch die erhöhte Inkubationstemperatur mehr Schwebstoff in Lösung vorliegt, ohne dass es zu einer Zunahme der Salzkonzentration kam.

Über alle Arten von Schwebstoff (Cuxhaven, Grauerort und Geesthacht Tesperhude) konnten sinkende Werte für den Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität und damit verbunden ein Mobilitätsverhalten von Cadmium mit steigender Salzkonzentration festgestellt werden. Das beobachtete Verhalten von Cadmium, lässt sich mit den Ergebnissen von *Paalman und Van der Weijden et al. (1994)* begründen. Die Mobilisierung von Cadmium aus der an Feststoffe gebundenen Phase in die Wasserphase wird hauptsächlich durch das Zusammenwirken der Prozesse des Ionenaustauschs und der Komplexbildung bestimmt [32].

Mit steigender Salinität und damit verbunden einem Anstieg der Kationen Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) die mit Cadmium um Sorptionsplätze konkurrieren werden die Cadmiumionen (Cd^{2+}) von ihren Sorptionsplätzen verdrängt [32]. Bei der Betrachtung von Sorptionsprozessen von Schwermetallen in aquatischen Systemen spielt die Reversibilität der Prozesse eine wichtige Rolle. Dies bedeutet, inwieweit Metalle bei Veränderungen der chemischen Rahmenbedingungen von der Feststoffphase desorbieren beziehungsweise wieder an die Feststoffphase absorbieren können [32]. Die im Vergleich zu den Cadmiumionen (Cd^{2+}) deutlich höheren Konzentrationen von Calciumionen (Ca^{2+}) und Magnesiumionen (Mg^{2+}) im Meerwasser führt zu einer verstärkten Mobilisierung von Cadmium die

Wasserphase [32]. Außerdem fördert die Komplexbildung von Cadmiumionen (Cd^{2+}) mit Chloridionen (Cl^-) zu Cadmium-Chlorid-Komplexen die Mobilisierung von Cadmium in die wässrige Phase [32]. Dementsprechend begünstigt eine Zunahme der komplexbildenden Prozesse hervorgerufen durch eine Zunahme der Ionenstärke das Mobilisierungsverhalten von Cadmium.

Im Allgemeinen nimmt die relative Affinität eines freien Kations zu Schwebstoffen mit der Fähigkeit des Kations zu, Komplexe im inneren Bereich der Schwebstoffe zu bilden [32]. Das Auftreten dieser Form der Adsorption hängt von der Ladung des Metallkations und von funktionellen Gruppen an der Oberfläche ab [32]. Beim Vermischen von Süßwasser mit Meerwasser sind jedoch die kombinierte Wirkung der Komplexbildung von Cadmiumionen (Cd^{2+}) mit Chloridionen (Cl^-) und die Ionenstärke nur teilweise für die Desorption von Cadmium aus Schwebstoffen in aquatischen Systemen verantwortlich. Die Sorptionskapazität wird durch die Konkurrenz von Calciumionen (Ca^{2+}) und Magnesiumionen (Mg^{2+}) mit Cadmiumionen (Cd^{2+}) um die Sorptionsstellen weiter verringert, wodurch die Cadmiumkonzentration in der wässrigen Phase steigt [32].

5.3.4 Einordnung der Ergebnisse

Die Ergebnisse vom durchgeführten Laborexperiment mit Elbe- und Nordseewasserproben werden im Folgenden mit Resultaten aus vorangegangenen Untersuchungen des Mobilitätsverhaltens von Metallen zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (K_d) verglichen. In der **Tabelle 14** sind einige entscheidende Parameter von vorangegangenen, in der Literatur beschriebenen Laborexperimenten mit Wasserproben aus dem Humber, dem Hudson River sowie dem Luce River aufgelistet und den Versuchsbedingungen vom Laborexperiment mit Elbeproben gegenübergestellt.

Tabelle 14: Versuchsaufbau und Eigenschaften der für dieses Experimente und die Referenzversuche verwendeten Proben zur Simulation von ästuaren Rahmenbedingungen

	Tideelbe (diese Arbeit)	Humber (River Ouse, UK) [33]	Hudson River (USA) [34]	Luce River (UK) [35]
Versuchsbedingungen				
Mischungsmatrix	Gefriergetrocknetes SPM (Cuxhaven, Grauerort, Geesthacht)	Gefiltertes und ungefiltertes Flusswasser	Gefiltertes und ungefiltertes Flusswasser	Gefilterte Fluss- und Meerwasserproben (kein SPM)
Salinitätsgradient / PSU	<1 bis 31,7	1,7 bis 30,8	0,1 bis 29	0 bis 30
pH-Wert	7,49 bis 7,93	7,6 ± 0,2	7,5 ± 0,1	-
Inkubationszeit / h	120	120	480	24
Inkubationstemperatur / °C	8 ± 1, 18 ± 1	11,0 ± 1,5	2 ± 1	-
Analysemethode	ICP-MS/MS	Radio Tracer	Radio Tracer	GR-AAS
Partikeleigenschaften				
Feststoffgehalt / mg·L ⁻¹	400, 250, 150, 50	440, 220, 110, 30,5	22	-
Kohlenstoffgehalt / %	1,76 bis 9,76	4,9 bis 5,2	10 (Glühverlust)	-

Bei der Planung dieses Laborexperimentes wurde sich stark an dem Versuch von *Turner und Millward et al. (1993)* mit Proben aus dem Humber orientiert. Die Mischungsverhältnisse für die Proben mit Flusswasser (FW) und Meerwasser (MW) wurden ebenfalls in den fünf Stufen 0:4, 1:3, 2:2 3:1 und 4:0 von FW:MW angefertigt, um einen dem Ästuar nahekommenden Gradienten der Salinität (von <1 PSU bis 31,7 PSU) zu erzeugen. Außerdem wurde eine Inkubationszeit von fünf Tagen übernommen, mit der Annahme, dass sich in diesem Zeitraum ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Inkubationstemperaturen leiten sich aus den durchschnittlichen Jahreshöchst- und Tiefstwerten für die langjährige Wassertemperatur der Elbe ab.

In **Tabelle 15** werden die Ergebnisse dieser Arbeit den Verteilungskoeffizienten der Versuche mit Proben vom Humber und Hudson River gegenübergestellt. Es werden für die

Verteilungskoeffizienten aus dem Versuch mit Proben aus der Elbe die SPM-Konzentration von $50 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ und einer Inkubationstemperatur von 8°C dargestellt, da diese den Versuchsparametern der Vergleichsversuche am nächsten kommen.

Tabelle 15: Vergleich der Verteilungskoeffizienten $K_d \cdot 10^3$ dieser Arbeit mit vorangegangenen Mischungsversuchen mit Proben vom Humber River und Hudson River

	Kuper (Cu)		Zink (Zn)		Cadmium (Cd)	
	$K_d \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$		$K_d \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$		$K_d \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	K_d^0	K_d^S	K_d^0	K_d^S	K_d^0	K_d^S
Elbe (diese Arbeit)	<1 PSU	31,7 PSU	<1 PSU	31,7 PSU	<1 PSU	31,7 PSU
Cuxhaven	$7,9 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,4$	$9,8 \pm 0,5$	$22,4 \pm 0,8$	$23,8 \pm 16,3$	$5,5 \pm 2,0$
Grauerort	$12,6 \pm 0,9$	$14,0 \pm 0,3$	$18,9 \pm 3,4$	$35,9 \pm 0,9$	$63,3 \pm 16,1$	$11,1 \pm 3,6$
Geesthacht	$27,1 \pm 1,7$	$36,1 \pm 0,9$	$58,5 \pm 2,2$	$46,4 \pm 1,5$	$130,4 \pm 17,4$	$14,5 \pm 1,9$
Humber Ri- ver [33]	-	-	7,13 (1,7 PSU)	10,6 (30,8 PSU)	3,17 (1,7 PSU)	0,75 (30,8 PSU)
Hudson Ri- ver [34]	-	-	12 ± 1 (<0,1PSU)	$1,7 \pm 0,5$ (<29 PSU)	17 ± 1 (<0,1PSU)	$3,7 \pm 0,2$ (<29 PSU)

Im **Tabelle 15** ist zu erkennen, dass die Verteilungskoeffizienten aus dem Versuch mit Proben aus der Elbe deutlich höher sind als die der Referenzversuche. Außerdem sind die Differenzen vom K_d -Wert bei der geringsten Salinität (K_d^0) zum K_d -Wert bei der höchsten Salinität (K_d^S) bei den Proben aus der Elbe ebenfalls an bedeutendsten. Die steigenden Zinkwerte für das SPM aus Cuxhaven und Grauerort decken sich mit Ergebnissen von Humber, wohingegen ein sinkender Trend für Zink bei SPM aus Geestacht zu Resultaten aus dem Versuch mit Proben vom Hudson River passt. Über alle SPM-Arten und auch in den Referenzversuchen sind sinkende K_d -Werte für Cadmium zu beobachten.

Beim Experiment von *Turner und Millward et al. (1993)* mit Wasserproben aus dem Humber River wurde festgestellt, dass der Verteilungskoeffizient für Cadmium mit steigender Salinität sinkt [33]. Dabei wurde die stärkste Abnahme der Werte bis zu einer Salinität von 9 PSU verzeichnet, begründet mit der Bildung von Cadmium-Chlorid-Komplexen und dem Prozess des Ionenaustausches [33]. Sinkende K_d -Werte mit steigender Salinität zeigen, dass Analyt desorbiert und in Lösung übergeht. Dies geschieht unter der Annahme, dass ein Teil des adsorbierten Analyten leicht reversibel gebunden oder austauschbar ist [33]. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus dem durchgeführten Laborexperiment mit

Schwebstoffen aus der Elbe. Es konnte gleichermaßen ein Absinken der Werte vom Verteilungskoeffizient mit steigendem Salzgehalt festgestellt werden. Ebenfalls ist hier ein starkes Absinken des Verteilungskoeffizienten mit dem ersten Anstieg der Salinität von <1 PSU auf 17,2 PSU zu erkennen.

Die Ergebnisse der Studie von *Turner und Millward et al. (1993)* zeigen für Zink, dass die Verteilungskoeffizienten nur geringe Veränderungen mit steigender Salinität aufwiesen [33]. Hier ist jedoch ähnlich wie im Laborexperiment mit Elbewasserproben zu erkennen, dass der Verteilungskoeffizient zunächst mit steigender Salinität leicht absinkt, bevor dieser wieder ansteigt. Es geht also zunächst Zink aus der partikulären Form in die gelöste Form über, bevor sich der Prozess mit ansteigender Salinität umkehrt. Resultate aus Untersuchungen von Rhein [36] und Tamar [37] deuten darauf hin, dass die Abgabe von gebundenem Zink in Lösung sensitiv zu pH-Wertveränderungen in einem Bereich von 7,0 bis 8,5 ist. Mit niedrigen pH-Werten sinken die K_d -Werte stärker über den Gradienten der Salinität [33]. Bei höheren pH-Werten sind die Verteilungskoeffizienten weniger abhängig von Veränderungen der Salinität und durchgehen höher, was auf eine geringere Mobilisierungsrate hindeutet [33]. In Flussmündungen steigt der pH-Wert auf nichtlineare Weise Richtung der Werte im Meerwasser an [20]. Der pH-Wert steuert einflussgebend die Sorptionsprozesse von Metallionen an Partikeloberflächen, sodass mit pH-Veränderungen auch das Sorptionsverhalten und somit die Verteilung der Metalle auf die partikulär gebundene und gelöste Phase erheblich beeinflusst wird [20]. Die pH-Werte der Wasserproben im Laborexperiment mit Elbewasser steigen von 7,49 bei einer Salinität von <1 PSU auf einen Wert von 7,93 bei einer Salinität von 23,5 PSU an, bevor der pH-Wert wieder auf 7,68 bei einer Salinität von 31,7 PSU absinkt (siehe **Tabelle 13**). Die Änderung des pH-Wertes mit steigender Salinität könnte den Verlauf der Verteilungskoeffizienten von Zink in Bezug auf dessen Mobilitätsverhalten beeinflussen.

Einen möglichen Erklärungsansatz für die sich kaum verändernden Verteilungskoeffizienten von Kupfer mit steigender Salinität bringen die Erkenntnisse eines Mischungsversuch mit Wasserproben aus dem Luce River von *Sholokovitz (1978)*. Auffällig ist, dass im Laborexperiment mit Elbe- und Nordseewasserproben kein Mobilitätsverhalten von Kupfer aus der partikulären in die wässrige Phase beobachtet werden konnte, im Gegensatz zu vorangegangenen ähnlichen Versuchen bspw. von *Acosta und Jansen et al. (2011)*. Dort konnte ein Absinken der K_d -Werte mit steigender Salzkonzentration und damit verbunden ein Mobilitätsverhalten von Kupfer, aufgrund von Komplexbildung und dem Prozess des Ionenaustauschs, festgestellt werden [29]. In der Studie von *Sholokovitz (1978)* wurde der Prozess

der Ausfällung von Metallen mit Huminsäure über einen steigenden Gradienten der Salinität untersucht [35]. Dafür wurde gefilterte Flusswasserproben aus dem Luce River mit Meerwasserproben zu einem Salzgradienten (0 bis 30 ‰) gemischt und anschließend die ausgefällten Flocken abfiltriert und mittels Graphitrohr-AAS gemessen [35]. Für Kupfer konnte der stärkste Ausfällungsprozess von den untersuchten Schwermetallen (Cu, Ni, Co und Cd) mit Huminsäuren über die Salinität festgestellt werden [35]. Dabei war zu beobachten, dass der Ausfällungsprozess von Kupfer zusammen mit Huminsäuren bei einer Salinität von 0 bis 18 ‰ stetig ansteigt [35]. Nach einer Salinität von 18 ‰ war kaum noch eine weitere Ausfällung von Kupfer zu verzeichnen [35]. Auch für Cadmium wurde ein leichter Fällungsprozess und eine geringe Flockenbildung beobachtet, diese wurde aber als vernachlässigbar klein beschrieben [35]. Generell konnte für einige Schwermetalle (Cu, Ni, Co und Cd) festgehalten werden, dass ein Prozess des Übergangs aus der in Wasser gelösten Phase in die partikuläre Phase über den Prozess der Ausfällung als Flocken mit steigendem Salzgehalt auch unter ästuaren Bedingungen in der Mischungszone von Fluss- und Meerwasser stattfinden kann [35].

Kupfer in Flusssystemen liegt vorwiegend an kolloidale Partikel gebunden vor. Ob Kupfer bei einem Anstieg der Salzkonzentration durch Flockungsprozesse in der partikulären Phase sichtbar wird, hängt stark von der kolloidalen organischen Fraktion (typisch Huminsäuren mit hohem Molekulargewicht) ab, an das dies gebunden ist und der Menge an Huminsäuren im System [20]. Außerdem kann wie durch *Mosley und Liss (2019)* beschrieben der Einfluss von Kationen aus dem Meerwasser zur Anhaftung mehrerer Kolloidaler Partikel zu größeren Ansammlungen und zur Flockenbildung führen [20]. Dadurch können Metallionen, die an Kolloide gebunden waren und aufgrund ihrer zu geringen Größe ($< 0,1 \mu\text{m}$) zuvor nicht als Partikel von der Wasserphase unterschieden werden konnten, nun als Partikel in der Feststoffphase sichtbar werden [20]. In den Sommermonaten kann es ebenfalls aufgrund einer Produktion von Liganden durch biologische Aktivitäten zu Komplexbildung und weiteren Flockungsprozessen kommen. Phytoplankton kann stark komplexbildende hydrophobe organische Liganden produzierte wodurch eine starke saisonaler Komplexbildung von Kupfer und ein zusammenlagern zu größeren Flocken stattfinden kann [20].

Es besteht also im Laborexperiment mit Elbe- und Nordseewasserproben die Möglichkeit, dass durch die Prozesse des Ionenaustauschs mit Magnesiumionen (Mg^{2+}) oder der Komplexbildung mit Sulfationen (SO_4^{2-}) gelösten Kupferionen (Cu^{2+}) entstehen, die durch den von *Sholokovitz (1978)* beschriebenen Fällungsprozess mit Huminsäure, wieder zu Partikeln gebunden werden. Außerdem könnte ein Flockungsprozess aufgrund der steigenden

Konzentration an Salzionen wie durch *Mosley und Liss (2019)* beschrieben mit Zunahme der Salinität erfolgen. Dadurch könnten sich der Prozess des Lösens und des Bindens von Kupfer in der Summe aufheben, welches in einem unveränderten Verlauf für den Verteilungskoeffizient mit steigender Salinität für Kupfer resultieren könnte. Anzumerken ist, dass im Laborexperiment mit Elbe- und Nordseewasserproben keine Bestimmung des Huminsäuregehaltes durchgeführt wurde und somit auch kein Rückschluss auf einem möglichen Fällungs- und Flockungsprozess von Kupfer zulässt.

In den Untersuchungen von *Li und Burkhardt et al. (1984)* wurde festgestellt, dass bei den Proben aus dem Hudson River die bedingen Verteilungskoeffizienten von Co, Mn, Cd, Zn, Cs und Ba mit steigender Salinität abnahmen [34]. Dies Beobachtungen decken sich zum Teil mit den Erkenntnissen aus dem Laborexperiment mit Elbe- und Nordseewasserproben für die analysierten Elemente Cd und Zn. Wobei die Elbewasserproben ein Anstieg der Verteilungskoeffizienten für Zn bei einer Salinität von 29,1 PSU auf 31,7 PSU aufwiesen, welches sich von den Ergebnissen von *Li und Burkhardt et al. (1984)* unterscheidet. Darüber hinaus konnte in den Proben von Hudson River kein Fällungsprozess von Metallen mit Huminsäuren wie von *Sholkovitz (1978)* beschrieben nachgewiesen werden, welches mit zu einem geringen Hunminsäuregehalt in den Proben erklärt wurde [34]. Außerdem ging aus den Beobachtungen von *Li und Burkhardt et al. (1984)* heraus, dass eine pH-Wertanstieg um 0,2, der auch bei der Vermischung von Süß- und Salzwasser in Mündungsgebiet auftreten kann, keinen wesentlichen Einfluss auf das Gesamtmaß der Desorption von Co, Mn, Cd, Cs, Ba und Zn aus Schwebstoffen hat [34]. Als treibender Faktor für den Desorptionsprozess von Metallen in Mündungsgebieten wurde der Anstieg der Salinität identifiziert [34]. Im Mischungsversuch mit Elbe- und Nordseewasserproben stellte sich heraus das unter den variierten Versuchsparametern die Salinität den entscheidenden Einfluss auf das Mobilisierungsverhalten von Cadmium hat. Dies gleicht sich zu den Ergebnissen von *Li und Burkhardt et al. (1984)* mit Proben aus dem Hudson River.

6 Fazit und Ausblick

Um den Einfluss der verschiedenen Versuchsparameter auf den Verteilungskoeffizienten (K_d) der einzelnen Schwermetalle besser abschätzen zu können, erfolgte eine statistische Auswertung mittels einer multiplen linearen Regression in Microsoft Excel. Die standardisierten Regressionskoeffizienten sind die Temperatur, die SPM-Konzentration, die Salinität und die Herkunft des SPM. Das Vertrauensintervall wurde mit 95 % gewählt. Über die p-Werte wurde die statistische Relevanz der Einflussfaktoren abgeschätzt. In **Tabelle 16** wird der Einfluss der Versuchsparameter (Temperatur, SPM-Konzentration, Salinität, Herkunft des SPM) auf den Verteilungskoeffizienten grafisch dargestellt.

Tabelle 16 Bewertung der variierten Versuchsparameter nach Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten (K_d), großer Einfluss ++, leichter Einfluss +, kein erkennbarer Einfluss o

Analyt	Parameter			
	SPM-			
	Temperatur	Konzentration	Salinität	SPM-Herkunft
Kupfer (Cu)	o	+	o	++
Zink (Zn)	o	+	o	++
Cadmium (Cd)	o	+	++	+

Aus dem Laborexperiment geht hervor, dass der Schwebstoff aus Geesthacht mit der größte Schwermetallfracht und organischen Kohlenstoffanteil, auch die größte Mobilisierungsrate von den an Schwebstoff gebundenen Metallen (Cadmium, Zink und Kupfer) in die Wasserphase aufweist. Der Schwebstoff aus Grauerort weist eine geringere Schwermetallfracht sowie Mobilisierung auf als das SPM aus Geesthacht. Der maritim geprägte Schwebstoff aus Cuxhaven mit der geringsten Schwermetallbelastung und dem geringsten Anteil an organischen Kohlenstoff zeigt die geringsten Mobilisierungsraten der untersuchten Analyten.

Der Anstieg in der Salinität wurde als bedeutendster Faktor für die Mobilisierung von Cadmium aus der partikulär gebundenen Form in die wässrige Phase identifiziert. Die Temperatur hatte keinen eindeutigen Einfluss auf das Mobilitätsverhalten von Cadmium. Es ist zu erkennen, dass die Schwebstoffkonzentration einen geringen Einfluss auf das Mobilitätsverhalten hat und mit beeinflusst wie viel Analyt in die Lösung übergehen kann. Dies lässt sich gleichermaßen auf die Herkunft des Schwebstoffs übertragen.

Für Zink konnten leicht unterschiedliche Trends für den Verteilungskoeffizienten mit steigender Salinität beobachtet werden. Dabei lassen sich sinkende Werte vom Verteilungskoeffizient mit Anstieg der Salinität bis zu 23,5 PSU (bzw. 29,1 PSU) erkennen, wobei die Stärke der Abnahme in den Verteilungskoeffizienten mit der Inkubationstemperatur und der Herkunft des SPM variiert. Mit einem weiteren Anstieg der Salzkonzentration konnten steigende Werte für den Verteilungskoeffizienten erfasst werden. Der Trend der Verteilungskoeffizienten lässt sich als ein Desorptionsprozess interpretieren, der sich nach Erreichen eines Maximums an gelöstem Zink in der Wasserphase mit steigender Salinität wieder umkehrt. Für Zink hat die Salinität einen Einfluss auf das Verhalten vom Verteilungskoeffizienten. Außerdem spielt die Herkunft des SPM und dessen Konzentration eine Rolle, bei dem von Zink beobachteten Mobilisierungsverhaltens.

Für Kupfer lässt sich keine klare Aussage zum Mobilitätsverhalten treffen. Weder über einen Anstieg in der Salinität noch über die variierte Inkubationstemperatur lässt sich ein Trend in den Verteilungskoeffizienten ableiten. Einfluss auf die Verteilungskoeffizienten von Kupfer hatte nur die Herkunft des SPM und die SPM-Konzentration.

An Ende ist es wichtig anzumerken, dass es sich beim Mischungsversuch um im Labor nachgestellt Umweltbedingungen handelt, die die Natur und die natürlichen Prozesse in der aquatischen Umwelt nur zum Teil abbilden. Um tiefgreifendere Aussagen zum Verhalten von Schwermetallen in der Tideelbe und unter marinen Bedingungen der Nordsee treffen zu können und für ein umfassenderes Verständnis der stattfindenden chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse benötigt es weitere Untersuchungen. Die Betrachtung weiterer als mögliche Einflussfaktoren indizierte Parameter wie bspw. die Menge an in den Wasserproben gelösten Kohlenstoff (DOC), den damit zusammenhängenden Huminsäuregehalt oder der biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) sowie die Bestimmung des Chlorophyll-a Gehaltes könnten Aufschluss zu vermuteten Prozessen wie der Kupferfällung mit Huminsäuren oder über den Einfluss biologischer Aktivitäten bringen. Weitergehend könnte ein Vergleich der Ergebnisse aus dem im Labor durchgeführten Mischungsversuchen und Resultaten aus Feldstudien vom betrachteten Gebiet der Tideelbe umfangreichere Erkenntnisse zu Prozessen und Einflussfaktoren geben, die das Verhalten von Schwermetallen in Mündungsgebiet der Elbe beeinflussen.

Bei der Multielementanalyse der Wasser- und Schwebstoffproben aus dem in dieser Arbeit durchgeführten Mischungsversuch, wurden nicht nur die Analyten Kupfer, Zink und Cadmium gemessen, sondern eine Reihe weiterer Elemente, die nicht Teil dieser Arbeit sind. Die Messdaten der mitbestimmten Elemente/Isotope (siehe **Tabelle A. 3**, **Tabelle A. 4** im

Anhang) könnten aber evtl. in Zukunft bei entsprechenden Umweltstudien eine Rolle spielen, bspw. bei neuen Schadstoffen wie TCE (Trichlorethylen). Außerdem besteht die Möglichkeit die generierten Messdaten zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten von weiteren anorganischen Schadstoffen und Schwermetallen zu verwenden, um deren Mobilisierungsverhalten und Verteilung auf die gelöste und partikulär gebundene Phase bei veränderten Umweltbedingungen (Salinität, Temperatur, Schwebstoffgehalt) zu untersuchen und zu bewerten.

Die in Rahmen des Mischungsversuchs erfassten Messdaten sowie die auf deren Grundlage berechneten Verteilungskoeffizienten der untersuchten Analyten dienen als Referenzdaten bei der Modellentwicklung für das CTM-Elbe Projekt. Dabei werden Feld- und Laboraten genutzt, um Transportwege, Umwandlungsprozesse sowie Quellen und Senken von elberelevanten Schadstoffen, einschließlich der analysierten Schwermetalle, zu simulieren.

Literaturverzeichnis

- [1] WSV Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes, HPA Hamburg. (2008). *Strombau- und Sedimentmanagementkonzept für die Tideelbe*. Wasserstraßen- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes: Portal Tideelbe. Available at: https://www.hamburg-port-authority.de/fileadmin/user_upload/SB-SM-Konzept-HPA-WSV.pdf. (retrieved: 17.04.2026).
- [2] Netzband, A., Reincke, H., Bergemann, M. (2002). *The river elbe*. Journal of Soils and Sediments, **2**(3): pp. 112-116. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02988462>.
- [3] Olsen, C. R., Cutshall, N. H., Larsen, I. L. (1982). *Pollutant – particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review*. Marine Chemistry, **11**(6): pp. 501–533. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(82\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(82)90001-9).
- [4] Europäisches Parlament, Rat der europäischen Union. (2008). *Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie)*. Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 164: p.19.
- [5] Europäisches Parlament, Rat der europäischen Union. (2000). *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik*. Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 327 (22/12/2000): pp. 1–73.
- [6] BAW. (2022). *Schaffung von chemische stofflichen Datengrundlagen für die Modellentwicklung im Rahmen des FuE-Projekt CTM-Elbe*. Leistungsbeschreibung. BAW Bundesanstalt für Wasserbau. Hamburg.
- [7] IKSE. (2024). *Die Elbe- Das viertgrößte Einzugsgebiet in Mittel- und Westeuropa*. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe IKSE. Available at: <https://www.ikse-mkol.org/themen/die-elbe>. (retrieved: 14.04.2026).
- [8] Schwartz, R., Bergemann, M., Keller, I. (2015). *Entwicklung der partikulären Schadstoffbelastung der Elbe*. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, **59**(6): pp. 396–413. DOI: 10.5675/HyWa_2015,6_8.

- [9] Reincke, H. (1991). *Belastungszustand der Elbe nach der Deutschen Einigung*. Deutsche Hydrografische Zeitschrift, **44**(5): pp. 245–256.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02231706>.
- [10] Bergemann, M. (2005). *Berechnung des Salzgehaltes der Elbe*. Bericht. FGG Wassergütestelle Elbe. Available at: <https://www.fgg-elbe.de/files/Download-Archive/Fachberichte/Salzhaushalt/05BerechnSalzgehalt.pdf>. (retrieved: 15.04.2026).
- [11] Förstner, U., Schoer, J., Knauth, H.-D. (1990). *Metal pollution in the tidal Elbe River*. Science of The Total Environment, **97-98**: pp. 347–368.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90250-X).
- [12] Papenmeier, S., Schrottke, K., Bartholomä, A. (2014). *Over time and space changing characteristics of estuarine suspended particles in the German Weser and Elbe estuaries*. Journal of Sea Research, **85**: pp. 104–115.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seares.2013.03.010>.
- [13] HPA Hamburg. (2026). *Hamburger Hafen: Umschlagszahlen 2025 auf einen Blick*. Available at: <https://www.hamburg-port-authority.de/de/aktuelles-presse/default-eaceb1e4bdc2ac8c3e286fcac1c0de2b-4>. (retrieved: 16.04.2026).
- [14] Heise S, K. F., Baborowski M, Stachel B, Götz R, Förstner U. (2007). *Bewertung der Risiken durch Feststoff gebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet*. Im Auftrag der Flussgebietsgemeinschaft Elbe und Hamburg Port Authority, erstellt vom Beratungszentrum für integriertes Sedimentmanagement (BIS/TuTech) an der TU Hamburg-Harburg. Hamburg. p. 349.
- [15] Heintz, A., Reinhardt, G. (1991). *Schwermetalle in der Umwelt*. In A. Heintz & G. Reinhardt (Eds.), Chemie und Umwelt: Ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag. pp. 229–255.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-663-14200-3_11.
- [16] Tomczak, W., Boyer, P., Krimissa, M., Radakovitch, O. (2019). *K_d distributions in freshwater systems as a function of material type, mass-volume ratio, dissolved organic carbon and pH*. Applied Geochemistry, **105**: pp. 68–77.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.003>.

- [17] El-Sharkawy, M., Alotaibi, M., Li, J., Du, D., Mahmoud, E. (2025). *Heavy Metal Pollution in Coastal Environments: Ecological Implications and Management Strategies: A Review*. Sustainability, **17**: p. 701.
DOI: <https://doi.org/10.3390/su17020701>.
- [18] Przibilla, A., Iwainiski, S., Zimmermann, T., Pröfrock, D. (2023). *Impact of storage temperature and filtration method on dissolved trace metal concentrations in coastal water samples*. Water Environment Research, **95**(9): e10922.
DOI: <https://doi.org/10.1002/wer.10922>.
- [19] Förstner, U., Müller, G. (1974). *Schwermetall-Gehalte in aquatischen Sedimenten*. In U. Förstner & G. Müller (Eds.), *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Heidelberg: Springer Berlin. pp. 47–65.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-49242-6_2.
- [20] Mosley, L. M., Liss, P. S. (2019). *Particle aggregation, pH changes and metal behaviour during estuarine mixing: review and integration*. Marine & Freshwater Research, **71**(3): pp. 300–310. DOI: <https://doi.org/10.1071/MF19195>.
- [21] Fitzsimons, M. F., Lohan, M. C., Tappin, A. D., Millward, G. E. (2011). *4.04 - The Role of Suspended Particles in Estuarine and Coastal Biogeochemistry*. In E. Wolanski & D. McLusky (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science*: pp. 71–114. Academic Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00404-6>.
- [22] Anderson, R. F. (2020). *GEOTRACES: Accelerating Research on the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes*. Annual Review Marine Science, **12**: pp. 49–85. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010318-095123>.
- [23] Turner, A., Millward, G. E., Schuchardt, B., Schirmer, M., Prange, A. (1992). *Trace metal distribution coefficients in the Weser Estuary (Germany)*. Continental Shelf Research, **12**(11): pp. 1277–1292. DOI: [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(92\)90064-Q](https://doi.org/10.1016/0278-4343(92)90064-Q).
- [24] Bolea-Fernandez, E., Balcaen, L., Resano, M., Vanhaecke, F. (2017). *Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **32**(9): pp. 1660–1679. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7JA00010C>.

- [25] Thomas, R. (2013) *Practical guide to ICP-MS : a tutorial for beginners*. Third edition. ed. Practical spectroscopy. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [26] Wallmitz, J., Gluschke M. (2005). *Leitlinie zur Methodenvvalidierung*. Umweltbundesamt. Available at: <https://www.uba.de/n6959de>. (retrieved: 12.03.2026).
- [27] Lewis, E. L., Perkin, R. G. (1981). *The practical salinity scale 1978: conversion of existing data*. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, **28**(4): pp. 307–328. DOI: [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(81\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0198-0149(81)90002-9).
- [28] Benoit, G., Rozan, T. F. (1999). *The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **63**(1): pp. 113–127. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00276-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00276-2).
- [29] Acosta, J. A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martínez-Martínez, S. (2011). *Salinity increases mobility of heavy metals in soils*. Chemosphere, **85**(8): pp. 1318–1324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.046>.
- [30] Zhao, S., Zhao, Y., Cui, Z., Zhang, H., Zhang, J. (2024). Effect of pH, Temperature, and Salinity Levels on Heavy Metal Fraction in Lake Sediments. Toxics, **12**(7): p. 494. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics12070494>. Mishra, V., *Biosorption of zinc ion: a deep comprehension*. Applied Water Science, 2014. **4**(4): p. 311–332.
- [31] Mishra, V. (2014). *Biosorption of zinc ion: a deep comprehension*. Applied Water Science, **4**(4): pp. 311–332. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0150-x>.
- [32] Paalman, M. A. A., Van Der Weijden, C. H., Loch, J. P. G. (1994). *Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions*. Water, Air, and Soil Pollution, **73**(1): pp. 49–60. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00477975>.
- [33] Turner, A., Millward, G. E., Bale, A. J., Morris, A. W. (1993). *Application of the K_D Concept to the Study of Trace Metal Removal and Desorption During Estuarine Mixing*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, **36**(1): pp. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1006/ecss.1993.1001>.

- [34] Li, Y.-H., Burkhardt, L., & Teraoka, H. (1984). *Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(10): pp. 1879–1884. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90371-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90371-5).
- [35] Sholkovitz, E. R. (1978). *The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing*. *Earth and Planetary Science Letters*, **41**(1): pp. 77–86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90043-2).
- [36] Salomons, W. (1980) *Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries*. *Environmental Technology Letters*, **1**(8): pp. 356–365. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593338009383989>.
- [37] Bale, A. (1987) *The Characteristics. Behaviour And Heterogeneous Chemical Reactivity Of Estuarine Suspended Particles*. Thesis. University of Plymouth. DOI: <http://dx.doi.org/10.24382/1477>.

Verwendete Software:

- Agilent Technologies, Inc. (2019). *ICP-MS MassHunter 4.6 Workstation* (Version C.01.06) [Computer-Software]. Agilent Technologies. www.agilent.com.
- Clarivate. (2025). *EndNote21* (Version EndNote 21.5) [Computer-Software]. Clarivate. www.clarivate.com.
- Esri. (2023). *ArcGIS Pro* (Version 3.6) [Computer-Software]. Esri. www.esri.com.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Bachelorarbeit mit dem Titel „Experimentelle Bestimmung der Verteilungskoeffizienten (K_d) ausgewählter Schwermetalle an Schwebstoffen der Tideelbe“ ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Geesthacht den, 04.05.2026



Nicola Oestereich

Anhang

Inhaltsverzeichnis Anhang

A. 1 Pipettierschema interner Qualitätsstandard	XX
A. 2 Multielementanalyse Messmodi	XXI
A. 3 Validierungsergebnisse.....	XXIV
A. 4 Messdaten von den Schwebstoffanalysen	XXVI
A. 5 Messdaten von den Analysen der Wasserproben	XXX
A. 6 Verteilungskoeffizienten (K_d).....	XXXII
A. 7 Tune Report SPM (Messung 4)	XXXIV
A. 8 Tune Report Wasserproben (Messung 5)	XXXIX

Tabellenverzeichnis Anhang

Tabelle A. 1 Standardlösungen zum Ansetzten der Stammlösung des internen Qualitätsstandard (KUA-QC) für die Messung von Schwebstoffproben am ICP-MS/MS (Agilent 8800).....	XX
Tabelle A. 2 Standardlösungen zum Ansetzten der Stammlösung des internen Qualitätsstandard (KUA-QC) für die Messung von Wasserproben am ICP-MS/MS (Agilent 8900)	XX
Tabelle A. 3 Übersicht der gemessenen Elemente und der verwendeten Messmodi für die Analyse von SPM am ICP-MS/MS (Agilent 8800)	XXI
Tabelle A. 4 Übersicht der gemessenen Elemente und der verwendeten Messmodi für die Analyse von Wasserproben am ICP-MS/MS (Agilent 8900) in Verbindung einem seaFAST-System	XXIII
Tabelle A. 5 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der Schwebstoffanalysen	XXIV
Tabelle A. 6 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) von den Analysen der Wasserproben.....	XXV
Tabelle A. 7 Messdaten der Analysen von Schwebstoffproben bei einer Inkubationstemperatur von 8°C	XXVI
Tabelle A. 8 Messdaten der Analysen von Schwebstoffproben bei einer Inkubationstemperatur von 18°C.....	XXVIII
Tabelle A. 9 Messdaten der Analysen von Wasserproben bei einer Inkubationstemperatur von 8°C und 18°C.....	XXX
Tabelle A. 10 Verteilungskoeffizienten dargestellt als $K_d \cdot 10^3$ der durchgeführten Mischungsversuche bei einer Inkubationstemperatur von 8°C und 18°C	XXXII

A. 1 Pipettierschema interner Qualitätsstandard

Tabelle A. 1 Standardlösungen zum Ansetzen der Stammlösung des internen Qualitätsstandard (KUA-QC) für die Messung von Schwebstoffproben am ICP-MS/MS (Agilent 8800)

Standardlösung	Zugabe / μL	HNO_3 / mL	H_2O / mL
ICP Multielement Standard IV ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12500	6	27,875
ESI 38 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1250		
ESI 113 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1250		
Sn ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Sc ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Ti ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Hg ICP Standard ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Sb ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
In ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Ge ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Ta ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		
Nb ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125		

Tabelle A. 2 Standardlösungen zum Ansetzen der Stammlösung des internen Qualitätsstandard (KUA-QC) für die Messung von Wasserproben am ICP-MS/MS (Agilent 8900)

Standardlösung	Zugabe / μL	HNO_3 / mL
ICP Multielement Standard IV ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1250	6000
ESI113 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125	
Al ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	112.5	
In ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
Sc ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
Sn ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
Th ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
Ti ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
W ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	
Zr ICP Standard ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.5	

A. 2 Multielementanalyse Messmodi

A. 2. 1 Multielementanalyse von Schwebstoffproben

Tabelle A. 3 Übersicht der gemessenen Elemente und der verwendeten Messmodi für die Analyse von SPM am ICP-MS/MS (Agilent 8800)

Element	Masse	Modus			
		He	N ₂ O	H ₂	H ₂ HMI
Li	7→7	X		X	
Be	9→9	X			
Mg	24→24			X	X
Al	27→27			X	X
P	31→47		X		
K	39→39			X	X
Ca	40→40			X	X
Sc	45→61		X		
Ti	47→47		X	X	X
V	51→51, 51→67	X	X		
Cr	52→52	X		X	
Mn	55→55	X		X	X
Fe	54→54, 56→56	X		X	X
Co	59→59	X			
Ni	60→60	X			
Cu	65→65	X			
Zn	66→66	X			
Ga	69→69, 71→71	X	X		
Ge	72→72, 72→88, 74→74, 74→90	X	X		
As	75→75, 75→91	X	X		
Se	78→78			X	
Rb	85→85	X			
Sr	88→88	X			
Y	89→105		X		
Zr	90→106		X		
Nb	93→109, 93→125		X		
Mo	95→95, 95→127	X	X		
Ru	101→101	X			
Rh (ISTD)	103→103	X	X	X	X

Pd	105→105	X			
Ag	107→107	X			
Cd	111→111	X			
In	115→115	X	X		
Sn	118→118	X	X		
Sb	121→121	X			
Te	125→125, 130→130	X	X		
Cs	133→133	X			
Ba	137→137, 137→153		X	X	X
La	139→155		X		
Ce	140→156		X		
Pr	141→157		X		
Nd	146→162		X		
Sm	147→163		X		
Eu	153→169		X		
Gd	157→173		X		
Tb	159→175		X		
Dy	163→179		X		
Ho	165→181		X		
Er	166→182		X		
Tm	169→185		X		
Yb	172→188		X		
Lu	175→191		X		
Ta	181→197, 181→213, 181→181		X		
W	182→182, 182→214	X	X		
Re	185→185, 185→217	X	X		
Ir (ISTD)	193→193	X	X	X	X
Pt	195→195	X			
Au	197→197	X			
Hg	200→200, 202→202,			X	
Tl	205→205	X			
Pb	206→206, 208→208	X			
Bi	209→209	X			
Th	232→232	X			
U	238→238	X			

A. 2. 2 Multielementanalyse von Wasserproben

Tabelle A. 4 Übersicht der gemessenen Elemente und der verwendeten Messmodi für die Analyse von Wasserproben am ICP-MS/MS (Agilent 8900) in Verbindung einem seaFAST-System

Element	Masse zu Ladung (m/z)	Modus
Al	27	He-H ₂
Sc	45	He-H ₂
Ti	47	He-H ₂
V	51	He-H ₂
Mn	55	He-H ₂
Fe	56	He-H ₂
Co	59	He-H ₂
Ni	60	He-H ₂
Cu	63	He-H ₂
Zn	66	He-H ₂
Ga	69	He-H ₂
Ga	71	He-H ₂
Y	89	He-H ₂
Zr	90	He-H ₂
Nb (ISTD)	93	He-H ₂
Mo	95	He-H ₂
Ag	107	He-H ₂
Cd	111	He-H ₂
In	115	He-H ₂
Sn	118	He-H ₂
La	139	He-H ₂
Ce	140	He-H ₂
Pr	141	He-H ₂
Nd	146	He-H ₂
Sm	147	He-H ₂
Eu	153	He-H ₂
Gd	157	He-H ₂
Tb	159	He-H ₂
Dy	163	He-H ₂
Ho	165	He-H ₂
Er	166	He-H ₂

Tm	169	He-H ₂
Yb	172	He-H ₂
Lu	175	He-H ₂
W	182	He-H ₂
Pb	208	He-H ₂
Th	232	He-H ₂
U	238	He-H ₂

A. 3 Validierungsergebnisse

A.2.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Schwebstoffanalysen

Tabelle A. 5 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der Schwebstoffanalysen

Messung	Proben	Element	LOD / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LOQ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	Nr.1 - 30 bei 8°C	Cu	5,000	14,000
	Nr.1 - 30 bei 8°C	Zn	6,000	16,000
	Nr.1 - 30 bei 8°C	Cd	0,005	0,011
	Nr.31 - 41 bei 8°C	Cu	0,150	0,400
	Nr.31 - 41 bei 8°C	Zn	1,700	4,000
	Nr.31 - 41 bei 8°C	Cd	0,002	0,005
2	Nr.42 - 60 bei 8°C	Cu	0,170	0,500
	Nr.42 - 60 bei 8°C	Zn	1,400	3,000
	Nr.42 - 60 bei 8°C	Cd	0,002	0,006
3	Nr.1 - 30 bei 18°C	Cu	0,200	0,500
	Nr.1 - 30 bei 18°C	Zn	1,500	4,000
	Nr.1 - 30 bei 18°C	Cd	0,003	0,009
	Nr.31 - 41 bei 18°C	Cu	0,160	0,400
	Nr.31 - 41 bei 18°C	Zn	1,200	2,800
	Nr.31 - 41 bei 18°C	Cd	0,003	0,008
4	Nr.42 - 60 bei 18°C	Cu	0,080	0,130
	Nr.42 - 60 bei 18°C	Zn	4,000	9,000
	Nr.42 - 60 bei 18°C	Cd	0,003	0,009

A.2.2 Nachweis- Und Bestimmungsgrenzen der Analysen der Wasserproben

Tabelle A. 6 Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) von den Analysen der Wasserproben

Messung	Proben	Element	LOD / ng·L ⁻¹	LOQ / ng·L ⁻¹
1	Nr.1 - 3, Nr.16 - 18 bei 8°C	Cu	90,000	200,000
	Nr.1 - 3, Nr.16 - 18 bei 8°C	Zn	230,000	400,000
	Nr.1 - 3, Nr.16 - 18 bei 8°C	Cd	0,600	1,000
	Nr. 40 - 60 bei 8°C	Cu	1,000	1,400
	Nr. 40 - 60 bei 8°C	Zn	17,000	40,000
	Nr. 40 - 60 bei 8°C	Cd	2,800	8,000
2	Nr.4 - 15, Nr.19 - 21 bei 8°C	Cu	90,000	250,000
	Nr.4 - 15, Nr.19 - 21 bei 8°C	Zn	260,000	600,000
	Nr.4 - 15, Nr.19 - 21 bei 8°C	Cd	1,400	4,000
3	Nr.22 - 39 bei 8°C	Cu	1,400	4,000
	Nr.22 - 39 bei 8°C	Zn	100,000	300,000
	Nr.22 - 39 bei 8°C	Cd	0,130	0,400
4	Nr.1 - 18 bei 18°C	Cu	10,000	25,000
	Nr.1 - 18 bei 18°C	Zn	170,000	400,000
	Nr.1 - 18 bei 18°C	Cd	0,400	0,900
5	Nr.19 - 30 bei 18°C	Cu	4,000	9,000
	Nr.19 - 30 bei 18°C	Zn	50,000	100,000
	Nr.19 - 30 bei 18°C	Cd	0,080	0,130
	Nr.31 - 34, Nr.37 - 41 bei 18°C	Cu	0,700	1,000
	Nr.31 - 34, Nr.37 - 41 bei 18°C	Zn	27,000	80,000
	Nr.31 - 34, Nr.37 - 41 bei 18°C	Cd	0,060	0,160
6	Nr.35 - 36, Nr.42 - 60 bei 18°C	Cu	2,600	7,000
	Nr.35 - 36, Nr.42 - 60 bei 18°C	Zn	50,000	120,000
	Nr.35 - 36, Nr.42 - 60 bei 18°C	Cd	0,060	0,180

A. 4 Messdaten von den Schwebstoffanalysen

Tabelle A. 7 Messdaten der Analysen von Schwebstoffproben bei einer Inkubationstemperatur von 8°C

Nr.	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	7500 $\pm$ 300	40900 $\pm$ 1500	110 $\pm$ 40
2	12700 $\pm$ 300	79600 $\pm$ 1900	310 $\pm$ 100
3	39600 $\pm$ 1000	373000 $\pm$ 12000	1620 $\pm$ 210
4	10430 $\pm$ 180	43700 $\pm$ 1900	160 $\pm$ 80
5	12200 $\pm$ 150	86400 $\pm$ 1400	330 $\pm$ 80
6	38500 $\pm$ 1100	361000 $\pm$ 6000	1680 $\pm$ 40
7	7200 $\pm$ 300	41100 $\pm$ 2400	160 $\pm$ 70
8	11900 $\pm$ 300	78400 $\pm$ 1700	300 $\pm$ 40
9	44100 $\pm$ 1200	394000 $\pm$ 11000	2070 $\pm$ 200
10	5780 $\pm$ 280	42900 $\pm$ 1000	180 $\pm$ 60
11	12800 $\pm$ 600	85600 $\pm$ 1600	460 $\pm$ 80
12	44900 $\pm$ 1600	397000 $\pm$ 12000	2220 $\pm$ 230
13	8200 $\pm$ 400	45000 $\pm$ 2400	190 $\pm$ 130
14	13400 $\pm$ 500	96200 $\pm$ 2600	570 $\pm$ 130
15	44300 $\pm$ 1900	454000 $\pm$ 16000	3000 $\pm$ 400
16	4730 $\pm$ 110	36400 $\pm$ 500	150 $\pm$ 30
17	9490 $\pm$ 90	71000 $\pm$ 500	310 $\pm$ 60
18	34900 $\pm$ 900	361000 $\pm$ 8000	1980 $\pm$ 120
19	5150 $\pm$ 160	33700 $\pm$ 500	156 $\pm$ 23
20	8470 $\pm$ 190	68900 $\pm$ 400	360 $\pm$ 50
21	31200 $\pm$ 900	333000 $\pm$ 9000	2190 $\pm$ 100
22	4290 $\pm$ 170	32200 $\pm$ 900	159 $\pm$ 23
23	9040 $\pm$ 170	67600 $\pm$ 1200	360 $\pm$ 60
24	29800 $\pm$ 600	315000 $\pm$ 13000	2170 $\pm$ 110
25	4110 $\pm$ 80	33600 $\pm$ 1000	142 $\pm$ 25
26	8100 $\pm$ 140	62400 $\pm$ 900	340 $\pm$ 60
27	31300 $\pm$ 1100	334000 $\pm$ 4000	2610 $\pm$ 110
28	4180 $\pm$ 60	33000 $\pm$ 700	130 $\pm$ 30
29	9560 $\pm$ 150	76600 $\pm$ 1500	560 $\pm$ 80
30	30700 $\pm$ 600	334000 $\pm$ 7000	2880 $\pm$ 120
31	5200 $\pm$ 1200	42000 $\pm$ 6000	150 $\pm$ 70
32	10600 $\pm$ 500	97400 $\pm$ 2700	290 $\pm$ 110
33	30000 $\pm$ 5000	340000 $\pm$ 50000	1800 $\pm$ 300
34	5400 $\pm$ 1900	45000 $\pm$ 5000	160 $\pm$ 80
35	10700 $\pm$ 1300	94000 $\pm$ 7000	280 $\pm$ 70

36	35000 ± 8000	370000 ± 50000	2000 ± 400
37	5100 ± 1900	33700 ± 1000	100 ± 50
38	10000 ± 1100	78000 ± 5000	320 ± 90
39	30000 ± 4000	319000 ± 29000	1590 ± 180
40	4600 ± 1200	35000 ± 7000	117 ± 23
41	10100 ± 700	91000 ± 4000	320 ± 80
42	44000 ± 3000	420000 ± 21000	2300 ± 300
43	4110 ± 220	37000 ± 11000	200 ± 120
44	12000 ± 3000	93000 ± 22000	540 ± 140
45	49000 ± 11000	470000 ± 60000	3100 ± 500
46	5900 ± 1000	39000 ± 4000	90 ± 50
47	13200 ± 1600	99000 ± 18000	340 ± 110
48	34000 ± 9000	350000 ± 80000	1940 ± 280
49	5500 ± 800	41000 ± 4000	130 ± 60
50	13200 ± 1400	92000 ± 3000	280 ± 100
51	42100 ± 2800	424000 ± 25000	2000 ± 280
52	5000 ± 1300	40000 ± 9000	110 ± 70
53	12000 ± 3000	87000 ± 9000	300 ± 90
54	46000 ± 3000	460000 ± 30000	2200 ± 400
55	6100 ± 2700	44000 ± 15000	150 ± 140
56	13400 ± 600	91000 ± 6000	360 ± 100
57	42200 ± 1200	429000 ± 29000	1970 ± 230
58	4200 ± 1700	35000 ± 9000	170 ± 120
59	15000 ± 5000	110000 ± 19000	620 ± 210
60	48000 ± 5000	491000 ± 12000	3400 ± 300

Tabelle A. 8 Messdaten der Analysen von Schwebstoffproben bei einer Inkubationstemperatur von 18°C

Nr.	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	6100 $\pm$ 400	39000 $\pm$ 1800	159 $\pm$ 11
2	9120 $\pm$ 210	68700 $\pm$ 2600	250 $\pm$ 70
3	36300 $\pm$ 1300	312000 $\pm$ 9000	1180 $\pm$ 110
4	6200 $\pm$ 400	39700 $\pm$ 1300	110 $\pm$ 30
5	13400 $\pm$ 1300	88000 $\pm$ 6000	358 $\pm$ 15
6	39200 $\pm$ 2000	358000 $\pm$ 19000	1390 $\pm$ 230
7	6800 $\pm$ 400	43400 $\pm$ 2100	170 $\pm$ 60
8	13900 $\pm$ 900	87000 $\pm$ 6000	390 $\pm$ 100
9	40400 $\pm$ 2800	374000 $\pm$ 17000	1750 $\pm$ 130
10	7300 $\pm$ 400	45800 $\pm$ 1200	150 $\pm$ 80
11	13200 $\pm$ 1400	90000 $\pm$ 3000	400 $\pm$ 120
12	45000 $\pm$ 1400	400000 $\pm$ 40000	2270 $\pm$ 90
13	8300 $\pm$ 500	87000 $\pm$ 4000	260 $\pm$ 50
14	12600 $\pm$ 400	99200 $\pm$ 2200	500 $\pm$ 40
15	37000 $\pm$ 400	396000 $\pm$ 7000	2450 $\pm$ 130
16	6320 $\pm$ 250	42600 $\pm$ 1800	150 $\pm$ 40
17	12300 $\pm$ 500	83000 $\pm$ 2000	320 $\pm$ 50
18	41200 $\pm$ 500	387000 $\pm$ 10000	1590 $\pm$ 130
19	5450 $\pm$ 120	39300 $\pm$ 600	128 $\pm$ 26
20	11700 $\pm$ 400	83000 $\pm$ 3000	360 $\pm$ 40
21	42800 $\pm$ 800	398000 $\pm$ 13000	1640 $\pm$ 100
22	6110 $\pm$ 160	45400 $\pm$ 1400	160 $\pm$ 50
23	10400 $\pm$ 700	76000 $\pm$ 5000	380 $\pm$ 40
24	41400 $\pm$ 1500	390000 $\pm$ 16000	1980 $\pm$ 130
25	5930 $\pm$ 240	41300 $\pm$ 1100	180 $\pm$ 50
26	10900 $\pm$ 400	81000 $\pm$ 4000	420 $\pm$ 50
27	40700 $\pm$ 800	412000 $\pm$ 20000	2580 $\pm$ 150
28	5310 $\pm$ 210	47600 $\pm$ 1700	190 $\pm$ 12
29	11200 $\pm$ 300	94000 $\pm$ 800	540 $\pm$ 70
30	36700 $\pm$ 2400	402000 $\pm$ 21000	2730 $\pm$ 160
31	7500 $\pm$ 2400	50000 $\pm$ 13000	150 $\pm$ 60
32	12500 $\pm$ 2400	78400 $\pm$ 2700	340 $\pm$ 90
33	39000 $\pm$ 6000	369000 $\pm$ 7000	1700 $\pm$ 400
34	7500 $\pm$ 2900	53000 $\pm$ 20000	220 $\pm$ 110
35	11000 $\pm$ 3000	84000 $\pm$ 23000	360 $\pm$ 130
36	42000 $\pm$ 3000	410000 $\pm$ 50000	1810 $\pm$ 170

37	7100 ± 400	46500 ± 2400	180 ± 60
38	11000 ± 2200	80000 ± 9000	370 ± 120
39	42000 ± 7000	420000 ± 60000	2200 ± 400
40	6200 ± 1500	42000 ± 6000	200 ± 60
41	10700 ± 3000	82000 ± 16000	460 ± 150
42	42000 ± 8000	430000 ± 70000	2750 ± 280
43	6100 ± 1300	50000 ± 9000	220 ± 80
44	11700 ± 1800	96000 ± 4000	520 ± 90
45	38000 ± 4000	440000 ± 30000	3100 ± 500
46	4410 ± 160	39000 ± 14000	130 ± 90
47	11400 ± 1800	86000 ± 12000	370 ± 110
48	40000 ± 4000	432000 ± 24000	1960 ± 260
49	6800 ± 1400	49000 ± 8000	200 ± 70
50	12900 ± 500	98000 ± 6000	440 ± 90
51	39500 ± 1800	404000 ± 13000	2100 ± 260
52	5400 ± 1400	42000 ± 9000	160 ± 80
53	12500 ± 400	99000 ± 13000	530 ± 170
54	40000 ± 6000	420000 ± 50000	2500 ± 400
55	5300 ± 500	42300 ± 2600	180 ± 50
56	13000 ± 3000	93700 ± 1600	600 ± 210
57	40000 ± 4000	430000 ± 40000	3000 ± 500
58	5300 ± 1000	46000 ± 8000	240 ± 90
59	9800 ± 1000	87800 ± 2700	540 ± 100
60	40000 ± 4000	434000 ± 11000	3360 ± 140

A. 5 Messdaten von den Analysen der Wasserproben

Tabelle A. 9 Messdaten der Analysen von Wasserproben bei einer Inkubationstemperatur von 8°C und 18°C

Nr.	Inkubationstemperatur 8°C			Inkubationstemperatur 18°C		
	Cu / ng·L ⁻¹	Zn / ng·L ⁻¹	Cd / ng·L ⁻¹	Cu / ng·L ⁻¹	Zn / ng·L ⁻¹	Cd / ng·L ⁻¹
1	940 ± 20	1822 ± 3	19,9 ± 0,8	836 ± 9	1450 ± 30	21,0 ± 0,7
2	905 ± 7	2218 ± 17	27,8 ± 0,3	933 ± 20	2490 ± 60	32,4 ± 0,1
3	1098 ± 1	8047 ± 3	110,8 ± 1,9	1295 ± 26	11445 ± 11	139,9 ± 1,3
4	982 ± 22	2950 ± 90	19,4 ± 0,3	958 ± 24	2810 ± 60	18,8 ± 0,4
5	1120 ± 100	4000 ± 500	30,9 ± 0,1	1040 ± 40	4140 ± 220	33,1 ± 1,1
6	1320 ± 70	1800 ± 500	110,9 ± 4,1	1500 ± 40	15661 ± 0	166,2 ± 0,1
7	1210 ± 60	4430 ± 260	16,9 ± 0,9	1025 ± 26	3700 ± 30	16,2 ± 0,5
8	1190 ± 60	4825 ± 6	23,9 ± 1,1	1110 ± 70	4650 ± 90	26,0 ± 0,9
9	1470 ± 100	12700 ± 800	104,7 ± 5,5	1380 ± 40	12760 ± 290	110,3 ± 3,8
10	1038 ± 0	4380 ± 120	11,3 ± 0,8	882 ± 1	3790 ± 160	10,7 ± 0,3
11	1082 ± 22	4870 ± 130	17,8 ± 0,5	958 ± 10	4630 ± 40	18,4 ± 0,2
12	1290 ± 26	11950 ± 220	80,6 ± 0,1	1249 ± 1	11600 ± 30	77,5 ± 1,5
13	1036 ± 14	4590 ± 50	8,3 ± 0,3	985 ± 2	4310 ± 50	7,5 ± 0,2
14	1060 ± 60	5100 ± 900	9,2 ± 0,7	984 ± 16	4590 ± 90	10,0 ± 0,6
15	1195 ± 15	7760 ± 90	23,2 ± 0,4	1210 ± 17	8230 ± 80	31,8 ± 0,5
16	891 ± 28	1960 ± 100	27,0 ± 0,5	941 ± 23	2093 ± 0	30,2 ± 1,3
17	930 ± 28	3520 ± 1	60,6 ± 2,0	1050 ± 50	4470 ± 200	64,9 ± 2,8
18	1509 ± 26	14300 ± 500	247,4 ± 9,9	1641 ± 1	21460 ± 190	338,1 ± 0,1
19	1080 ± 150	3700 ± 700	29,7 ± 2,9	1067 ± 2	3730 ± 40	32,2 ± 1,0
20	1260 ± 100	5500 ± 500	55,0 ± 4,4	1250 ± 50	6000 ± 290	60,7 ± 2,5
21	1570 ± 40	14500 ± 700	184,5 ± 5,5	1930 ± 40	26800 ± 1000	342,1 ± 9,9
22	1030 ± 40	3720 ± 60	19,4 ± 0,3	1110 ± 10	4420 ± 40	23,9 ± 0,6
23	1124 ± 16	5400 ± 400	38,9 ± 0,4	1251 ± 7	6480 ± 180	50,8 ± 0,1
24	1520 ± 50	16500 ± 900	175,2 ± 5,9	1840 ± 40	24010 ± 40	286,3 ± 14,9
25	949 ± 1	4030 ± 90	15,5 ± 0,4	990 ± 23	4410 ± 140	19,6 ± 0,6
26	990 ± 50	5450 ± 260	39,6 ± 2,6	1105 ± 17	6230 ± 50	39,3 ± 0,9
27	1357 ± 17	15190 ± 240	127,6 ± 3,2	1630 ± 50	19500 ± 700	179,8 ± 3,8
28	1020 ± 40	4380 ± 120	16,6 ± 0,7	1046 ± 11	4400 ± 40	10,6 ± 0,3
29	1036 ± 10	4600 ± 100	11,9 ± 0,3	1090 ± 0	5150 ± 30	18,2 ± 0,6
30	1580 ± 30	16300 ± 500	47,2 ± 2,2	1495 ± 26	11320 ± 130	57,2 ± 0,1
31	939 ± 7	2255 ± 7	30,7 ± 0,5	1090 ± 100	3340 ± 150	50,0 ± 1,1
32	1090 ± 50	4250 ± 250	62,1 ± 3,5	1249 ± 21	5670 ± 160	88,9 ± 2,5
33	1730 ± 30	18000 ± 600	252,1 ± 5,2	2120 ± 80	30100 ± 1100	522,0 ± 30,7
34	975 ± 20	3195 ± 1	< LOD	1108 ± 22	4020 ± 120	35,7 ± 0,1

35	1060 ± 40	5440 ± 100	74,4 ± 1,6	1190 ± 30	6439 ± 6	86,8 ± 1,4
36	1810 ± 50	22000 ± 400	306,9 ± 7,0	1842 ± 17	26420 ± 210	437,3 ± 4,6
37	1109 ± 13	4340 ± 120	33,4 ± 0,6	1170 ± 30	4860 ± 90	30,3 ± 1,1
38	1121 ± 27	5980 ± 50	54,2 ± 1,3	1363 ± 0	7400 ± 300	72,4 ± 3,6
39	1820 ± 30	22675 ± 3	272,6 ± 1,6	2119 ± 0	29000 ± 600	378,6 ± 8,4
40	900 ± 40	3830 ± 120	19,6 ± 0,1	1010 ± 80	4660 ± 90	22,3 ± 1,2
41	1049 ± 10	6130 ± 40	62,4 ± 0,5	1164 ± 24	6470 ± 150	47,7 ± 0,1
42	1630 ± 40	21226 ± 1	219,1 ± 0,9	1630 ± 60	19400 ± 1100	196,1 ± 7,8
43	947 ± 20	3870 ± 40	< LOD	1013 ± 5	3980 ± 110	11,3 ± 0,4
44	1040 ± 13	4620 ± 40	16,2 ± 0,8	1078 ± 9	4870 ± 60	17,6 ± 0,3
45	1372 ± 23	11000 ± 500	44,5 ± 2,8	1646 ± 21	11090 ± 180	52,3 ± 1,1
46	940 ± 60	2750 ± 120	40,3 ± 1,9	980 ± 50	2490 ± 110	44,0 ± 2,4
47	1081 ± 8	4890 ± 29	93,3 ± 0,5	1114 ± 11	5570 ± 180	109,1 ± 1,0
48	2160 ± 50	25100 ± 800	425,5 ± 12,4	2220 ± 120	32300 ± 900	706,6 ± 25,6
49	950 ± 29	3320 ± 80	39,4 ± 1,5	1040 ± 30	3840 ± 140	47,3 ± 1,6
50	1110 ± 80	5900 ± 130	104,4 ± 2,0	1339 ± 22	7740 ± 150	122,0 ± 4,1
51	1887 ± 18	23260 ± 120	385,2 ± 3,1	2170 ± 60	35900 ± 1400	640,1 ± 15,6
52	1008 ± 18	3660 ± 50	35,2 ± 1,4	1050 ± 30	4210 ± 130	35,3 ± 0,9
53	1097 ± 1	6280 ± 130	112,0 ± 3,5	1260 ± 40	7540 ± 190	97,8 ± 2,4
54	1875 ± 0	23641 ± 7	401,8 ± 2,2	2200 ± 300	33000 ± 5000	509,0 ± 85,3
55	1005 ± 4	4140 ± 80	31,0 ± 1,3	1010 ± 30	4250 ± 40	23,8 ± 0,6
56	1110 ± 40	6380 ± 170	67,0 ± 0,1	1187 ± 14	6630 ± 40	57,8 ± 1,1
57	1900 ± 50	27400 ± 700	357,9 ± 9,5	2080 ± 220	26600 ± 3000	272,8 ± 26,3
58	974 ± 2	3800 ± 60	11,8 ± 0,4	1003 ± 9	3840 ± 60	11,6 ± 0,3
59	1121 ± 18	4840 ± 160	17,4 ± 0,5	1112 ± 19	4540 ± 120	17,9 ± 1,4
60	1600 ± 30	12452 ± 4	48,8 ± 0,3	1937 ± 4	13336 ± 0	68,0 ± 0,4

A. 6 Verteilungskoeffizienten (K_d)**Tabelle A. 10** Verteilungskoeffizienten dargestellt als $K_d \cdot 10^3$ der durchgeführten Mischungsversuche bei einer Inkubationstemperatur von 8°C und 18°C

Nr.	$K_d \cdot 10^3$ Inkubationstemperatur 8°C			$K_d \cdot 10^3$ Inkubationstemperatur 18°C		
	Cu / L·kg ⁻¹	Zn / L·kg ⁻¹	Cd / L·kg ⁻¹	Cu / L·kg ⁻¹	Zn / L·kg ⁻¹	Cd / L·kg ⁻¹
1	8,0 ± 0,4	22,4 ± 0,8	5,5 ± 2,0	7,3 ± 0,5	26,9 ± 1,4	7,6 ± 0,6
2	14,0 ± 0,3	35,9 ± 0,9	11,1 ± 3,6	9,8 ± 0,3	27,6 ± 1,2	7,8 ± 2,2
3	36,1 ± 0,9	46,4 ± 1,5	14,6 ± 1,9	28,0 ± 1,2	27,3 ± 0,8	8,4 ± 0,8
4	10,6 ± 0,3	14,8 ± 0,8	8,4 ± 4,2	6,5 ± 0,4	14,1 ± 0,6	5,8 ± 1,6
5	10,9 ± 1,0	21,6 ± 2,7	10,6 ± 2,6	12,9 ± 1,3	21,3 ± 1,8	10,8 ± 0,6
6	29,2 ± 1,8	33,4 ± 1,6	15,1 ± 0,7	26,1 ± 1,5	22,9 ± 1,2	8,4 ± 1,4
7	6,0 ± 0,4	9,3 ± 0,8	9,4 ± 4,2	6,6 ± 0,4	11,7 ± 0,6	10,6 ± 3,8
8	10,0 ± 0,6	16,2 ± 0,4	12,5 ± 1,7	12,5 ± 1,1	18,7 ± 1,3	15,0 ± 3,9
9	30,0 ± 2,2	31,0 ± 2,1	19,7 ± 2,2	29,3 ± 2,2	29,3 ± 1,5	15,9 ± 1,3
10	5,6 ± 0,3	9,8 ± 0,4	16,4 ± 5,7	8,3 ± 0,5	12,1 ± 0,6	13,6 ± 7,3
11	11,8 ± 0,6	17,6 ± 0,6	25,6 ± 4,7	13,8 ± 0,7	19,4 ± 0,7	22,2 ± 6,7
12	34,8 ± 1,4	33,5 ± 1,2	27,4 ± 2,8	36,0 ± 1,1	34,5 ± 3,4	29,1 ± 1,4
13	7,9 ± 0,4	9,8 ± 0,5	23,8 ± 16,3	8,4 ± 0,5	20,2 ± 1,0	37,1 ± 7,1
14	12,6 ± 0,9	18,9 ± 3,4	63,3 ± 16,1	12,8 ± 0,5	21,6 ± 0,6	50,0 ± 6,4
15	37,0 ± 1,7	58,5 ± 2,2	130,4 ± 17,4	30,6 ± 0,5	48,1 ± 1,0	76,6 ± 4,7
16	5,3 ± 0,2	18,6 ± 1,0	5,6 ± 1,1	6,7 ± 0,3	20,4 ± 0,9	5,0 ± 1,3
17	10,2 ± 0,3	20,2 ± 0,1	5,1 ± 1,0	11,7 ± 0,7	18,6 ± 0,9	4,9 ± 0,8
18	23,1 ± 0,7	25,2 ± 1,0	8,0 ± 0,6	25,1 ± 0,3	18,0 ± 0,5	4,7 ± 0,4
19	4,8 ± 0,7	9,1 ± 1,7	5,2 ± 0,9	5,1 ± 0,1	10,5 ± 0,2	4,0 ± 0,8
20	6,7 ± 0,6	12,5 ± 1,1	6,5 ± 1,0	9,4 ± 0,5	13,8 ± 0,8	5,9 ± 0,7
21	19,9 ± 0,8	23,0 ± 1,3	11,9 ± 0,6	22,2 ± 0,6	14,9 ± 0,7	4,8 ± 0,3
22	4,2 ± 0,2	8,7 ± 0,3	8,4 ± 1,2	5,5 ± 0,2	10,3 ± 0,3	6,7 ± 2,1
23	8,0 ± 0,2	12,5 ± 1,0	9,2 ± 1,5	8,3 ± 0,6	11,7 ± 0,8	7,5 ± 0,8
24	19,6 ± 0,8	19,1 ± 1,3	12,4 ± 0,8	22,5 ± 1,0	16,2 ± 0,7	6,9 ± 0,6
25	4,3 ± 0,1	8,3 ± 0,3	8,9 ± 1,6	6,0 ± 0,3	9,4 ± 0,4	9,0 ± 2,5
26	8,2 ± 0,4	11,5 ± 0,6	8,5 ± 1,6	9,9 ± 0,4	13,0 ± 0,7	10,8 ± 1,3
27	23,1 ± 0,9	22,0 ± 0,4	20,4 ± 1,0	25,0 ± 0,9	21,1 ± 1,3	14,3 ± 1,0
28	4,1 ± 0,2	7,5 ± 0,31	7,6 ± 1,8	5,1 ± 0,2	10,8 ± 0,4	17,3 ± 1,1
29	9,2 ± 0,2	16,7 ± 0,5	46,7 ± 6,7	10,3 ± 0,3	18,3 ± 0,2	30,0 ± 4,2
30	19,4 ± 0,5	21,8 ± 0,8	61,3 ± 3,6	24,5 ± 1,7	35,5 ± 1,9	47,9 ± 2,8
31	5,5 ± 1,3	18,6 ± 2,7	4,8 ± 2,3	6,9 ± 2,3	15,0 ± 4,0	3,0 ± 1,2
32	9,7 ± 0,6	22,9 ± 1,5	4,7 ± 1,8	10,0 ± 1,9	13,8 ± 0,6	3,8 ± 1,0

33	17,3 ± 2,9	18,9 ± 2,8	7,1 ± 1,2	18,4 ± 2,9	12,3 ± 0,5	3,3 ± 0,8
34	5,5 ± 2,0	14,1 ± 1,6	-	6,8 ± 2,6	13,2 ± 5,0	6,1 ± 3,1
35	10,1 ± 1,3	17,3 ± 1,3	3,8 ± 1,0	9,2 ± 2,5	13,0 ± 3,6	4,1 ± 1,5
36	19,3 ± 4,5	16,8 ± 2,3	6,5 ± 1,3	22,8 ± 1,6	15,5 ± 1,9	4,1 ± 0,4
37	4,6 ± 1,7	7,8 ± 0,3	3,0 ± 1,5	6,1 ± 0,4	9,6 ± 0,5	6,0 ± 2,0
38	8,9 ± 1,0	13,0 ± 0,8	5,9 ± 1,7	8,1 ± 1,6	10,8 ± 1,3	5,1 ± 1,7
39	16,5 ± 2,2	14,1 ± 1,3	5,8 ± 0,7	19,8 ± 3,3	14,5 ± 2,1	5,8 ± 1,1
40	5,1 ± 1,4	9,1 ± 1,9	5,9 ± 1,2	6,1 ± 1,6	9,0 ± 1,3	9,1 ± 2,8
41	9,6 ± 0,7	14,8 ± 0,7	5,2 ± 1,3	9,2 ± 2,6	12,7 ± 2,5	9,6 ± 3,1
42	27,0 ± 2,0	19,8 ± 1,0	10,5 ± 1,4	25,8 ± 5,0	22,2 ± 3,8	14,0 ± 1,5
43	4,3 ± 0,3	9,6 ± 2,8	-	6,0 ± 1,3	12,6 ± 2,3	20,0 ± 7,3
44	11,5 ± 2,9	20,1 ± 4,8	33,8 ± 9,0	10,9 ± 1,7	19,7 ± 0,9	28,9 ± 5,0
45	35,7 ± 8,0	42,7 ± 5,8	68,9 ± 12,0	23,1 ± 2,4	39,7 ± 2,8	59,6 ± 9,7
46	6,3 ± 1,1	14,2 ± 1,6	2,3 ± 1,3	4,5 ± 0,3	15,7 ± 5,7	3,0 ± 2,1
47	12,2 ± 1,5	20,2 ± 3,7	3,7 ± 1,2	10,2 ± 1,6	15,4 ± 2,2	3,4 ± 1,0
48	15,7 ± 4,2	13,9 ± 3,2	4,6 ± 0,7	18,0 ± 2,0	13,4 ± 0,8	2,8 ± 0,4
49	5,8 ± 0,9	12,3 ± 1,2	3,3 ± 1,5	6,5 ± 1,4	12,8 ± 2,1	4,3 ± 1,5
50	11,9 ± 1,5	15,6 ± 0,6	2,7 ± 1,0	9,6 ± 0,4	12,7 ± 0,8	3,6 ± 0,7
51	22,3 ± 1,5	18,2 ± 1,1	5,2 ± 0,7	18,2 ± 1,0	11,3 ± 0,6	3,3 ± 0,4
52	5,0 ± 1,3	10,9 ± 2,5	3,1 ± 2,0	5,1 ± 1,3	10,0 ± 2,2	4,6 ± 2,3
53	11,0 ± 2,7	13,9 ± 1,5	2,7 ± 0,8	9,9 ± 0,4	13,1 ± 1,8	5,4 ± 1,7
54	24,5 ± 1,6	19,5 ± 1,3	5,5 ± 1,0	18,2 ± 3,7	12,7 ± 2,5	4,9 ± 1,2
55	6,1 ± 2,7	10,6 ± 3,6	4,8 ± 4,5	5,2 ± 0,5	9,7 ± 0,6	7,5 ± 2,1
56	12,1 ± 0,7	14,3 ± 1,0	5,4 ± 1,5	11,0 ± 2,5	14,1 ± 0,3	10,3 ± 3,6
57	22,2 ± 0,9	15,7 ± 1,1	5,5 ± 0,7	19,2 ± 2,8	16,2 ± 2,4	11,0 ± 2,1
58	4,3 ± 1,7	9,2 ± 2,4	14,2 ± 10,0	5,34 ± 1,0	12,0 ± 2,1	20,0 ± 7,5
59	13,4 ± 4,5	22,7 ± 4,0	36,5 ± 12,5	8,8 ± 0,9	19,3 ± 0,8	30,0 ± 5,8
60	30,0 ± 3,2	39,4 ± 1,0	69,4 ± 6,1	20,7 ± 2,1	32,5 ± 0,8	49,4 ± 2,1

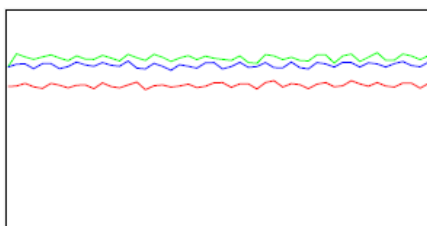
A. 7 Tune Report SPM (Messung 4)

Tune Report

Operator Name Administrator
Acq/Data Batch C:\Agilent\CPMH\1\DATA\Nicola\CTMEIbe_Mischungsversuche_SPM_04032026.b
Acq. Date-Time 04/03/2026 09:56:57
Report Comment —
Instrument Name G3663A JP12200102

[He]

Sensitivity



Mass	Range	Count	RSD%	Background
59 -> 59	200000	132706	1,550	0,000
89 -> 89	200000	157701	1,732	0,000
205 -> 205	500000	377554	1,501	0,000

Sampling Period [sec] 0,31
Integration Time [sec] 0,1

Oxide/Doubly Charged Ratio

Oxide 156 -> 156 / 140 -> 140 2,344 %
Doubly Charged 70 -> 70 / 140 -> 140 4,848 %

Tune Parameters

Plasma Parameters

Plasma Mode	—	Nebulizer Gas	1,07 L/min	Makeup Gas	0,10 L/min
RF Power	1550 W	Option Gas	0.0 %	Auxiliary Gas	0.90 L/min
RF Matching	1.70 V	Nebulizer Pump	0.10 rps	Plasma Gas	15.0 L/min
Sample Depth	7.0 mm	S/C Temp	2 °C		

Lens Parameters

Extract 1	0,0 V	Q1 Entrance	-2,0 V	Cell Exit	-50 V
Extract 2	-195,0 V	Q1 Exit	-2,0 V	Deflect	0,6 V
Omega Bias	-100 V	Cell Focus	2,0 V	Plate Bias	-80 V
Omega Lens	8,1 V	Cell Entrance	-30 V		

Q1 Parameters

Q1 Mass Gain	159	Q1 Bias	-2,0 V
Q1 Mass Offset	127	Q1 Prefilter Bias	-16,0 V
Q1 Axis Gain	1,0047	Q1 Postfilter Bias	-26,0 V
Q1 Axis Offset	0,00		

Q1 Ion Guide Parameters

SLS Factor	0,40	SLG Factor	0,90
------------	------	------------	------

Cell Parameters

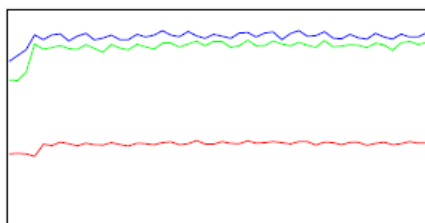
Use Gas	Yes	3rd Gas Flow	0 %	Axial Acceleration	—
He Flow	4,0 mL/min	4th Gas Flow	0 %	OctP RF	150 V
H2 Flow	0,0 mL/min	OctP Bias	-13,0 V	Energy Discrimination	2,0 V

Q2 Parameters

Q2 Mass Gain	148	Q2 Axis Gain	1,0040	Q2 Bias	-11,0 V
--------------	-----	--------------	--------	---------	---------

Tune Report

Q2 Mass Offset	128	Q2 Axis Offset	-0.01
Q2 Ion Guide Parameters			
SLS Factor	0.50	SLG Factor	1.00
Wait Time Offset			
Wait Time Offset	0 msec		
Hardware Settings			
Torch			
Torch H	-0.1 mm	Torch V	0.0 mm
EM			
Discriminator	3.8 mV	Analog HV	1740 V
		Pulse HV	1230 V

[N2O]**Sensitivity**

Mass	Range	Count	RSD%	Background
59 -> 59	500000	191725	3.990	0.000
89 -> 105	500000	415482	4.596	0.300
205 -> 205	1000000	878327	2.901	0.000

Sampling Period [sec] 0.309

Integration Time [sec] 0.1

Tune Parameters**Plasma Parameters**

Plasma Mode	---	Nebulizer Gas	1.07 L/min	Makeup Gas	0.10 L/min
RF Power	1550 W	Option Gas	0.0 %	Auxiliary Gas	0.90 L/min
RF Matching	1.80 V	Nebulizer Pump	0.10 rps	Plasma Gas	15.0 L/min
Sample Depth	7.0 mm	S/C Temp	2 °C		

Lens Parameters

Extract 1	0.0 V	Q1 Entrance	-2.0 V	Cell Exit	-80 V
Extract 2	-190.0 V	Q1 Exit	-4.0 V	Deflect	4.2 V
Omega Bias	-100 V	Cell Focus	3.0 V	Plate Bias	-85 V
Omega Lens	7.0 V	Cell Entrance	-80 V		

Q1 Parameters

Q1 Mass Gain	159	Q1 Bias	-3.0 V
Q1 Mass Offset	127	Q1 Prefilter Bias	-26.0 V
Q1 Axis Gain	1.0047	Q1 Postfilter Bias	-26.0 V
Q1 Axis Offset	0.00		

Q1 Ion Guide Parameters

SLS Factor	0.40	SLG Factor	0.90
------------	------	------------	------

Cell Parameters

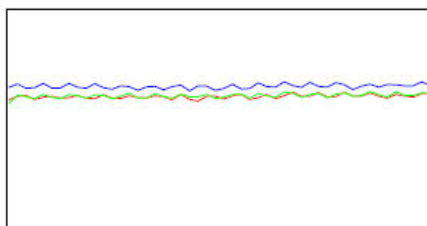
Use Gas	Yes	3rd Gas Flow	0 %	Axial Acceleration	---
He Flow	0.0 mL/min	4th Gas Flow	37 %	OctP RF	200 V

Tune Report

H2 Flow	0.0 mL/min	OctP Bias	-7.0 V	Energy Discrimination	-7.0 V
Q2 Parameters					
Q2 Mass Gain	148	Q2 Axis Gain	1,0040	Q2 Bias	-14,0 V
Q2 Mass Offset	128	Q2 Axis Offset	-0,01		
Q2 Ion Guide Parameters					
SLS Factor	0.50	SLG Factor	1.00		
Wait Time Offset					
Wait Time Offset	2 msec				
Hardware Settings					
Torch					
Torch H	-0,1 mm	Torch V	0,0 mm		
EM					
Discriminator	3.8 mV	Analog HV	1740 V	Pulse HV	1230 V

[H2]

Sensitivity



Mass	Range	Count	RSD%	Background
59 -> 59	200000	121469	1.574	0.000
89 -> 89	1000000	610969	1.765	0.200
205 -> 205	1000000	653866	1.604	0.000

Sampling Period [sec]	0,31
Integration Time [sec]	0,1

Oxide/Doubly Charged Ratio

Oxide	156 -> 156 / 140 -> 140 4,443 %
Doubly Charged	70 -> 70 / 140 -> 140 3,099 %

Tune Parameters

Plasma Parameters

Plasma Mode	—	Nebulizer Gas	1,07 L/min	Makeup Gas	0.10 L/min
RF Power	1550 W	Option Gas	0,0 %	Auxiliary Gas	0,90 L/min
RF Matching	1,80 V	Nebulizer Pump	0,10 rps	Plasma Gas	15,0 L/min
Sample Depth	7,0 mm	S/C Temp	2 °C		

Lens Parameters

Extract 1	0.0 V	Q1 Entrance	-1.0 V	Cell Exit	-70 V
Extract 2	-195,0 V	Q1 Exit	-3,0 V	Deflect	-3,0 V
Omega Bias	-100 V	Cell Focus	0,0 V	Plate Bias	-75 V
Omega Lens	7.8 V	Cell Entrance	-50 V		

Q1 Parameters

Q1 Mass Gain	159	Q1 Bias	-2,0 V
Q1 Mass Offset	127	Q1 Prefilter Bias	-16,0 V
Q1 Axis Gain	1,0047	Q1 Postfilter Bias	-22,0 V

Tune Report

Q1 Axis Offset 0.00

Q1 Ion Guide Parameters

SLS Factor 0.40

SLG Factor 0.90

Cell Parameters

Use Gas Yes

3rd Gas Flow 0 %

Axial Acceleration —

He Flow 0.0 mL/min

4th Gas Flow 0 %

OctP RF 190 V

H2 Flow 6.0 mL/min

OctP Bias -18.0 V

Energy Discrimination 0.0 V

Q2 Parameters

Q2 Mass Gain 148

Q2 Axis Gain 1,0040

Q2 Bias -18,0 V

Q2 Mass Offset 128

Q2 Axis Offset -0.01

Q2 Ion Guide Parameters

SLS Factor 0.50

SLG Factor 1.00

Wait Time Offset

Wait Time Offset 2 msec

Hardware Settings

Torch

Torch H -0,1 mm

Torch V 0,0 mm

EM

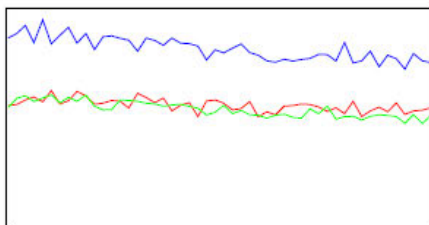
Discriminator 3.8 mV

Analog HV 1740 V

Pulse HV 1230 V

[H2 HMI]

Sensitivity



Mass	Range	Count	RSD%	Background
59 -> 59	2000	1124	5.137	0.000
89 -> 89	10000	5428	6.490	0.000
205 -> 205	5000	4100	6.358	0.100

Sampling Period [sec] 0.31

Integration Time [sec] 0.1

Oxide/Doubly Charged Ratio

Oxide 156 -> 156 / 140 -> 140 1,030 %

Doubly Charged 70 -> 70 / 140 -> 140 0,522 %

Tune Parameters

Plasma Parameters

Plasma Mode —

Nebulizer Gas 0,28 L/min

Dilution Gas 0,70 L/min

RF Power 1600 W

Option Gas 0.0 %

Auxiliary Gas 0.90 L/min

RF Matching 1,80 V

Nebulizer Pump 0,12 rps

Plasma Gas 15,0 L/min

Sample Depth 10,0 mm

S/C Temp 2 °C

Lens Parameters

Extract 1 0,0 V

Q1 Entrance 1.0 V

Cell Exit -60 V

Extract 2 -200.0 V

Q1 Exit -17.0 V

Deflect -5.0 V

Tune Report

Omega Bias	-100 V	Cell Focus	5.0 V	Plate Bias	-60 V
Omega Lens	0.4 V	Cell Entrance	-50 V		
Q1 Parameters					
Q1 Mass Gain	159	Q1 Bias	-2.0 V		
Q1 Mass Offset	127	Q1 Prefilter Bias	-40.0 V		
Q1 Axis Gain	1.0047	Q1 Postfilter Bias	-26.0 V		
Q1 Axis Offset	0.00				
Q1 Ion Guide Parameters					
SLS Factor	0.40	SLG Factor	0.90		
Cell Parameters					
Use Gas	Yes	3rd Gas Flow	0 %	Axial Acceleration	—
He Flow	0.0 mL/min	4th Gas Flow	0 %	OctP RF	170 V
H2 Flow	6.0 mL/min	OctP Bias	-18.0 V	Energy Discrimination	0.0 V
Q2 Parameters					
Q2 Mass Gain	148	Q2 Axis Gain	1.0040	Q2 Bias	-18.0 V
Q2 Mass Offset	128	Q2 Axis Offset	-0.01		
Q2 Ion Guide Parameters					
SLS Factor	0.50	SLG Factor	1.00		
Wait Time Offset					
Wait Time Offset	6 msec				
Hardware Settings					
Torch					
Torch H	-0.1 mm	Torch V	0.0 mm		
EM					
Discriminator	3.8 mV	Analog HV	1740 V	Pulse HV	1230 V

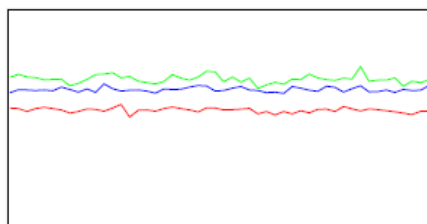
A. 8 Tune Report Wasserproben (Messung 5)

Tune Check Report

Operator Name admin
Acq/Data Batch D:\Agilent\CPMH\1\DATA\Pascal\Mischungsversuche_20260216_x-Lenses_PH,NO.b
Acq. Date-Time 16-Feb-26 10:18:30
Report Comment —
Instrument Name G3665A JP17480359

[He-H2]

Sensitivity



Sampling Period [sec] 0,31

Integration Time [sec] 0,1

Mass	Range	Count	Resp [cps/ug/l]	Resp (Required) [cps/ug/l]	Resp (Flag)
59	20000	10856			
89	10000	6863			
205	50000	31889			

Mass	Resp Ratio	Resp Ratio (Required)	Resp Ratio (Flag)
59		-	
89		-	
205		-	

Mass	RSD%	RSD% (Required)	RSD% (Flag)
59	1.999		
89	2.739		
205	1.636		

Mass	Background	Background (Required)	Background (Flag)
59	0.000		
89	0.000		
205	0.000		

Oxide/Doubly Charged Ratio

Oxide 156 / 140 1.003 %

Doubly Charged 70 / 140 3.213 %

Tune Parameters

Plasma Parameters

Plasma Mode	—	Nebulizer Gas	1.07 L/min	Makeup Gas	0.12 L/min
RF Power	1550 W	Option Gas	0.0 %	Auxiliary Gas	0.90 L/min
RF Matching	1.80 V	Nebulizer Pump	0.13 rps	Plasma Gas	15.0 L/min
Sample Depth	8,0 mm	S/C Temp	0 °C		

Lens Parameters

Extract 1	-12.0 V	Q1 Entrance	-50.0 V	Cell Exit	-60 V
-----------	---------	-------------	---------	-----------	-------

Tune Check Report

Extract 2	-160.0 V	Q1 Exit	2.0 V	Deflect	-1.8 V
Omega Bias	-95 V	Cell Focus	-8.0 V	Plate Bias	-60 V
Omega Lens	8,6 V	Cell Entrance	-49 V		
Q1 Parameters					
Q1 Mass Gain	126	Q1 Bias	-3.0 V		
Q1 Mass Offset	126	Q1 Prefilter Bias	-8,5 V		
Q1 Axis Gain	0.9998	Q1 Postfilter Bias	-10,0 V		
Q1 Axis Offset	-0.02				
Q1 Ion Guide Parameters					
SLS Factor	0.60	SLG Factor	0.90		
Cell Parameters					
Use Gas	Yes	3rd Gas Flow	0 %	Axial Acceleration	1,0 V
He Flow	4.0 mL/min	4th Gas Flow	0 %	OctP RF	180 V
H2 Flow	0.5 mL/min	OctP Bias	-18,0 V	Energy Discrimination	5.0 V
Q2 Parameters					
Q2 Mass Gain	128	Q2 Axis Gain	1,0002	Q2 Bias	-13,0 V
Q2 Mass Offset	127	Q2 Axis Offset	-0.01		
Q2 Ion Guide Parameters					
SLS Factor	0.50	SLG Factor	1.00		
Wait Time Offset					
Wait Time Offset	0 msec				
Hardware Settings					
Torch					
Torch H	2,0 mm	Torch V	-0,2 mm		
EM					
Discriminator	4.2 mV	Analog HV	2180 V	Pulse HV	1607 V