



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Umweltkonzentrationen der Seltenerdelemente Lanthan und
Gadolinium im Hamburger Stadtgebiet und die Untersuchung
der ökotoxikologischen Auswirkungen mittels einer
Biotestbatterie

Bachelorarbeit

An der Fakultät Life Sciences

Studiengang Hazard Control / Gefahrenabwehr

vorgelegt von

Fabian Thomas Beimowski

Matrikel-Nr.: 2137740

am 08.12.2016

in Hamburg-Bergedorf

bei

Erstgutachterin: Prof. Dr. Susanne Heise

Zweitgutachter: Henning Tien

Inhalt

Inhalt	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
0. Zusammenfassung	1
1. Einleitung	3
1.1 Einführung in die Thematik	3
1.2 Zielsetzung	4
1.3 Allgemeine Stoffinformationen	4
1.4 Emissionsbezogene Anwendungsbeispiele für Lanthan und Gadolinium	7
2. Material und Methoden	9
2.1 Bestimmung EC50	9
2.2 Algenwachstumshemmtest	11
2.3 Leuchtbakterientest	17
2.4 Umweltproben	22
2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse	25
2.6 Identifikation von SEE Anomalien	29
3. Ergebnisse	31
3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse	31
3.1.1 Kalibrierung	31
3.1.2 Adsorption von Lanthan und Gadolinium an Polypropylen (PP)	32
3.1.3 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse Sedimentproben	33
3.2. Ergebnisse der Sedimentuntersuchung mittels ICP-MS	34
3.3 Normalisierung	36
3.4 Ergebnisse der Biotests	37
3.4.1 Ergebnisse des LBT	37
3.4.2 Ergebnisse des Algenwachstumshemmtests	39
4. Diskussion	44
4.1 Eignung des XRF Delta Professional zur Analyse von Lanthan- und Gadolinium- konzentrationen in Sedimenten	44
4.2 Diskussion der Ergebnisse aus den Biotests	47
4.2.1 Algenwachstumshemmtest	47
4.2.2 Leuchtbakterientest	49

4.3 Diskussion der anthropogenen Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen mit Bezug auf potentielle Eintragspfade.....	50
4.4 Umweltrisikobewertung der Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen im Hamburger Stadtgebiet.....	55
4.4.1 Ermittlung der PNECs.....	56
4.4.2 Anwendung der PNECs auf die absoluten Lanthan- und adoliniumkonzentrationen ohne Berücksichtigung der Hintergrundkonzentrationen.....	59
4.4.3 Bewertung des Umweltrisikos durch La und Gd unter Berücksichtigung der Hintergrundkonzentrationen: Der Added Risk- Approache (ARA).....	60
5. Schlussfolgerung	65
6. Literaturverzeichnis.....	XI
7. Anhangsverzeichnis.....	XVIII

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Periodensystem der Elemente mit Hervorhebung von La und Gd	5
Abb. 2: Darstellung der als Lanthanoidenkontraktion bezeichneten, mit steigender Ordnungszahl abnehmendem Ionenradius der Elemente Lanthan bis Lutetium.....	5
Abb. 3: <i>R. Subcapitata</i> unter dem Phasenkontrastmikroskop	13
Abb. 4: Algenstammkulturen (oben) angeimpfte Algenkultur (unten).....	14
Abb. 5: Verdünnungsreihe AGI.....	14
Abb. 6: Multimodereader Tecan Infinite F200 im AGI-Betrieb	15
Abb. 7: Verdünnungsreihe LBT	19
Abb. 8: Plattenbelegung LBT.....	20
Abb. 9: Überblickskarte über die beprobten Standorte	22
Abb. 10: Probenahmestandort Veringkanal.....	24
Abb. 11: Probenahmegerät „Ekman-Greifer“	25
Abb. 12: Oberflächenwasserschöpfer.....	25
Abb. 13: Homogenisierung des Herrenteich-Sediments	27
Abb. 14: Olympus XRF Professional im Laboreinsatz	29
Abb. 15: Überblick über die mittels ICP-MS ermittelten Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in Sedimentproben	35
Abb. 16: Gegenüberstellung der mittels ICP-MS analysierten La und Gd Konzentrationen und der nach Sm normalisierten Konzentrationen	36
Abb. 17: Hemmung der Lumineszenz von La und Gd auf <i>Aliivibrio fischeri</i> nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten.....	39
Abb. 18: Im AGI 1 ermittelte Hemmwirkungen von La und Gd auf <i>R. subcapitata</i>	41
Abb. 19: Hemmung der Fluoreszenz im AGI (29.7.2916) mit der Algenart <i>R. subcapitata</i>	43
Abb. 20: Vergleich der mittels ICP-MS und XRF ermittelten Lanthankonzentration mit eingetragener XRF-Messungengenauigkeit	45
Abb. 21: Korrelation zwischen mittels ICP-MS und XRF ermittelten Lanthankonzentrationen	45
Abb. 22: Fluoreszenzhemmung <i>R. subcapitata</i> im AGI mit Ce(a), Gd(b) und Lu (c) aus González et al. (2015).....	47
Abb. 23: Fluoreszenzhemmung <i>R. subcapitata</i> im AGI mit Gd und La (diese Arbeit AGI 26.07.16).....	48
Abb. 24: Abhängigkeit der Ln^{3+} Konzentration vom pH-Wert. Die Ionen-Konzentration wurde mittels MINTEQ modelliert und durch die Arbeitsgruppe AAT zur Verfügung gestellt.	49
Abb. 25: Hemmung der Lumineszenz von La und Gd auf <i>Aliivibrio fischeri</i> nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten.....	50

Abb. 26: Übersicht über die Lage der Kupfer Affinerie Aurubis, dem Kohlekraftwerk Tiefstack und dem Probenahmestandort „Billbrookkanal“ mit eingezeichneter Windrichtung (blauer Pfeil)	52
Abb. 27: Überblick über Probenahmestandorte mit eingezeichneter Fließrichtung der Elbe ..	55
Abb. 28: Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen und $PNEC_{Sediment}$	59
Abb. 29: MPCs (Maximum Permissible Concentration) für La und Gd im Kompartiment Sediment und Ln-Konzentrationen der Sedimentproben	62

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Spezifikationen Multimodereader Tecan Infinite 200 zur Fluoreszenzmessung im AGI	12
Tab. 2: Testparameter AGI.....	15
Tab. 3: Probenplatten 0,01 mg/l – 1 mg/l,.....	16
Tab. 4: Probenplatten 3 mg/l – 300 mg/l,.....	16
Tab. 5: negativ- Kontrollplatte	17
Tab. 6: positiv- Kontrollplatte	17
Tab. 7: Testparameter LBT	19
Tab. 8: Spezifikationen Multimodereader Tecan Infinite 200 zur Lumineszenzmessung beim LBT.....	20
Tab. 9: Probenliste mit Standort- Koordinaten.....	23
Tab. 10: Einstellungen zur Kalibrierung	28
Tab. 11: Einstellungen zur Sedimentprobenanalyse.....	29
Tab. 12: Messergebnisse XRF-Kalibrierung Gadolinium.....	32
Tab. 13: Messergebnisse XRF-Analyse Polypropylen Analyseröhrchen	33
Tab. 14: Mittelwerte der XRF-Analyseergebnisse für Lanthan	33
Tab. 15: ICP-MS Analyseergebnisse der Wasser-und Sedimentproben durch GBA.....	35
Tab. 16: Gegenüberstellung der in den Sedimentproben enthaltenen La und Gd Konzentration und der durch Normalisierung errechneten Hintergrundkonzentrationen.....	37
Tab. 17: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des LBT.....	38
Tab. 18: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des AGI vom 18.10.2016	40
Tab. 19: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des AGI vom 26.7.2016	42
Tab. 20: Anforderungen zur Festlegung des AF übersetzt aus TGD	56
Tab. 21: Zusammenstellung der im Rahmen der Risikoanalyse genutzten PNEC-Werte für Lanthan und Gadolinium	58
Tab. 22: Darstellung der für die Wasserproben ermittelten Risikoquotienten (MEC: measured environmental concentration; PNEC: predicted no effect concentration; RQ: risk quotient) ..	60
Tab. 23: Überblick über PNEC (Predicted No Effect Concentration), C _b (Hintergrundkonzentration nach FOREGS) resultierender MPC (Maximum Permissible Concentration)	61
Tab. 24: Prozentuale Verteilung der Ln zwischen Sediment, Wasser und Biota innerhalb eines Mikrokosmos aus Yang et al. (1999b)	63

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AAT	Angewandte Aquatische Toxikologie
Abb.	Abbildung
AF	Assessment Factor
AGI	Algenwachstumshemmtest
ARA	Added Risk- Approache
ASW	Artificial Sea Water
BW	Blindwert
BLM	Biotisches Liganden Modell
C _b	Hintergrundkonzentration
DCP	Dichlorphenol
DSM	Dimethylsulfoxid
EC	Effect Concentration
EU	Europäische Union
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
Kntrl.	Negativkontrolle
LBT	Leuchtbakterientest
Ln	Lanthanoide
MOPS	3-(N-morpholino) propansulfonsäure
MPC	Maximum Permissible Concentration
MRT	Magnetresonanztomographie
NASC	North American Shale Composite
NIST	National Institut of Standards and Technology
NOEC	No Observed Effect Concentration
PE	Polyethylen
PEC	Predicted Enviromental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PP	Polypropylen
RQ	Risikoquotient

SOP	Standard Operating Procedure
Tab.	Tabelle
TGD	Technical Guidance Document
WR	Wachstumsrate
XRF	X-Ray fluorescence

0. Zusammenfassung

Die Elemente Lanthan und Gadolinium gehören zur Gruppe der Seltenerdelemente, deren Emissionen aufgrund vielfältiger Anwendung in diversen Produktbereichen steigen. Die für die Region Hamburg potentiell relevanten Lanthanquellen sind u.a. die Kohleverstromung, der Einsatz Lanthans zur Reduktion hoher Phosphatgehalte in Gewässern, und der Eintrag durch Katalysatoren. Gadoliniumquellen sind insbesondere die Anwendung als MRT-Kontrastmittel.

Das Ziel der vorliegenden Bachelorarbeit ist es, anthropogene Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen im Hamburger Stadtgebiet zu identifizieren und die Auswirkungen der untersuchten Seltenerdelemente auf aquatische Organismen zu ermitteln.

Dafür wurden 13 Sediment- und Wasserproben in unterschiedlichen Bereichen (urban, industriell, landwirtschaftlich) des Hamburger Stadtgebietes genommen. Diese wurden durch ein externes Labor (ICP-MS Analyse) auf die Konzentrationen der beiden Elemente La und Gd untersucht. Zusätzlich wurden die Sedimentproben mittels Röntgenfluoreszenzmessung (XRF) analysiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Analyse von Gadolinium aufgrund der niedrigen Umweltkonzentrationen mit dem genutzten XRF-Messgerät nicht möglich ist. Die XRF-Analyseergebnisse Lanthans wichen aufgrund der unterschiedlichen Probenmatrices und dem damit verbundenen Matrixeffekt deutlich von den mittels ICP-MS ermittelten Werten ab.

Die La- und Gd-Konzentrationen wurden auf Grundlage der North American Shale Composite (NASC) zur Basis Samariums normalisiert, um anthropogene Einflüsse zu identifizieren. In der Sedimentprobe „Eichbaumsee“ wurde eine positive Lanthananomalie festgestellt, die möglicherweise auf den anthropogenen Stoffeintrag durch die Behandlung mit lanthanhaltigem Phosphatbinder (Phoslock®) zurückgeführt werden kann. Es hat sich herausgestellt, dass Samarium nicht zur Normalisierung von Lanthan und Gadolinium in Sedimenten geeignet ist, da das Adsorptionsverhältnis von Sm/Gd beziehungsweise Sm/La im Sediment zu einem anderen Stoffverhältnis führt, als dies für die NASC angenommen wird.

Neben der Untersuchung von Umweltproben wurde anhand von Biotests (Algenwachstumshemmtest mit *Raphidocelis subcapitata* und Leuchtbakterientest mit *Aliivibrio fischeri*) die Ökotoxizität gegenüber Modelorganismen untersucht. Dabei wurden für *A. fischeri* die EC₅₀-Werte 57,5 mg La/l und 26,5 mg Gd/l ermittelt. Der ermittelte EC₅₀-Wert ist im Vergleich zu dem von Weltje (2003) ermittelten Wert um den Faktor zehn höher. Dies erklärt

sich durch die, infolge des höheren pH-Werts, in dieser Studie geringere Anzahl freier La³⁺ Ionen im Testansatz.

Mit Bezug auf die durchgeführten Biotests und unter Berücksichtigung von Daten aus der Literatur wurde eine Umweltrisikobewertung für die Hamburger Standorte durchgeführt. Für die Wasserproben konnte weder durch Lanthan (PNEC 4 µg/l, RQ < 0,25) noch durch Gd (PNEC 3,8 µg/l RQ < 0,026) eine Gefährdung festgestellt werden. Für das Sediment wurden unter Einbeziehung der regionalen Hintergrundkonzentration die Grenzwerte 31 mg/kg La und 5,56 mg/kg Gd ermittelt. Die Umweltkonzentrationen in den Sedimentproben liegen alle unterhalb der Grenzwerte und weisen damit nicht auf eine Gefährdung der Organismen in den beprobten Gewässern hin. Die festgestellte La-Anomalie im Eichbaumsee liegt nur knapp unterhalb des PNEC für Lanthan. Daher sollten die Werte durch weitere Proben verifiziert werden.

1. Einleitung

1.1 Einführung in die Thematik

Der Fortschritt der Industrialisierung ist eng verbunden mit dem Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt. Einerseits gelangen Umweltschadstoffe durch einzelne Industrieunfälle, bei denen auf einen Schlag eine große Menge an schädlichen Substanzen freigesetzt wird, in die Umwelt. Andererseits werden viele Schadstoffe kontinuierlich emittiert. Beispielsweise gelangen Stoffe aus Betrieben der industriellen Fertigung, der Landwirtschaft, oder auch Arzneimittelrückstände kontinuierlich in die Umwelt. Im Laufe der Jahre wurden für viele ökotoxikologisch relevante Substanzen Grenzwerte eingeführt, die den Eintrag dieser schädlichen Substanzen begrenzen sollen (Williams et al. 2009).

Die wirtschaftliche Entwicklung mit einer immer stärkeren Fokussierung auf Hightech Anwendungen lenkt den Blick auf eine Gruppe von chemischen Elementen, deren Nachfrage dadurch in den letzten Jahren stark gestiegen ist. Dies sind die sogenannten Seltenerdelemente (SEE) (Schüler et al. 2011). Ein Beleg für den hohen Stellenwert, den diese Gruppe von Elementen für die moderne Gesellschaft hat, ist die Kategorisierung durch die EU als sogenannte „kritische Metalle“, deren Verfügbarkeit für Industrie und Gesellschaft von entscheidender Bedeutung ist (Massari, Ruberti 2013). Eine Besonderheit der SEE ist ihre vielfältige Anwendbarkeit. Von Produkten der „Green- Industry“ wie Windkraftanlagen oder Hybridmotoren, über Medizintechnik bis hin zur Landwirtschaft werden alle Bereiche der modernen Gesellschaft mehr und mehr abhängig von der Verfügbarkeit der SEE (Neukirchen, Ries 2014). Einige prominente Anwendungsfelder sind die u. A. in vielen Generatoren eingesetzten Permanentmagnete, der Einsatz in Leuchtmitteln, die Verwendung in für die Energiewende notwendigen Batterien zur Energiespeicherung oder auch die Magnetresonanztomographie (Liedtke, Elsner 2009).

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit werden Lanthan und Gadolinium als zwei Elemente aus genannter Gruppe der Seltenerdelemente untersucht. Diese sind von Relevanz, da anthropogene Lanthan- (Klaksız, Bau 2011) und Gadoliniumanomalien (Knappe et al. 2005) bereits in unterschiedlichen Gewässern identifiziert wurden, die ökotoxikologischen Auswirkungen jedoch erst wenig untersucht sind (Gonzalez et al. 2014). Darüber hinaus sind mit steigender Verwendung höhere Mengen anthropogener Emissionen zu erwarten (Herrmann et al. 2016).

Das Ziel der vorliegenden Bachelorarbeit ist es, mögliche anthropogene La und Gd Anomalien in Gewässern des Hamburger Stadtgebiets zu identifizieren und Information über deren Auswirkungen auf aquatische Organismen zu gewinnen. Diese Erkenntnisse sollen im Rahmen einer ersten Umweltrisikoaanalyse für Lanthan und Gadolinium für die beprobten Standorte in Hamburg genutzt werden.

1.3 Allgemeine Stoffinformationen

Lanthan und Gadolinium gehören zusammen mit Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu der Stoffgruppe der Lanthanoide an und bilden zusammen mit Yttrium und Scandium die sogenannten SEE (Cotton 2013). Ihr Name beruht darauf, dass die am Ende des 18. Jahrhunderts zu Erst entdeckten SEE in als selten geltenden Mineralien gefunden wurden (Long et al. 2010). Entgegen ihrer Bezeichnung gehören sie hinsichtlich ihres Massenanteils in der Erdkruste aber nicht zu den seltenen Metallen, da einige der Elemente häufiger vorkommen als beispielsweise Kupfer, und die seltensten Vertreter immer noch hundertmal häufiger sind als Gold (Haxel et al. 2002). Die Seltenerdelemente unterscheiden sich in ihrem natürlichen Vorkommen sehr stark voneinander, sodass Ce, Nd und La als Elemente mit dem größten Massenanteil bis zu hundertmal häufiger sind als Tm, das seltenste der SEE. Pr kommt aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit in der Natur nur in Spuren vor (Atwood 2013). Die Lanthanoide (Ln) zählen zu den inneren Übergangsmetallen der dritten Nebengruppe und stehen zusammen mit den Actinoiden außerhalb des Periodensystems nach Mendeleev (Riedel, Meyer 2013). Die beiden in dieser Arbeit im Fokus stehenden Elemente Lanthan mit der Ordnungszahl 57 und Gadolinium mit der Ordnungszahl 64 sind im Periodensystem (vgl. Abb. 1) hervorgehoben.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La ¹	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ²	104 Rf	105 Db	106 Sg												

¹ lanthanides 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
² actinides 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abb. 1: Periodensystem der Elemente mit Hervorhebung von La und Gd (aus Weltje (2003))

Die Ln zeichnen sich durch ihr ähnliches chemisches Verhalten aus (Atwood 2013). Dieses beruht auf ihrer gemeinsamen Elektronenkonfiguration: Sie haben alle die 6s- und 5p Schale besetzt und mit steigender Ordnungszahl füllt sich die die 4f- Schale mit Elektronen. Betrachtet man die Ln lediglich in ihrer dreifach oxidierten Form ergibt sich wie auf Abb. 2 zu sehen ein von La bis Lu kontinuierlich abnehmender Ionenradius. Dieses Phänomen wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet (Riedel, Meyer 2013).

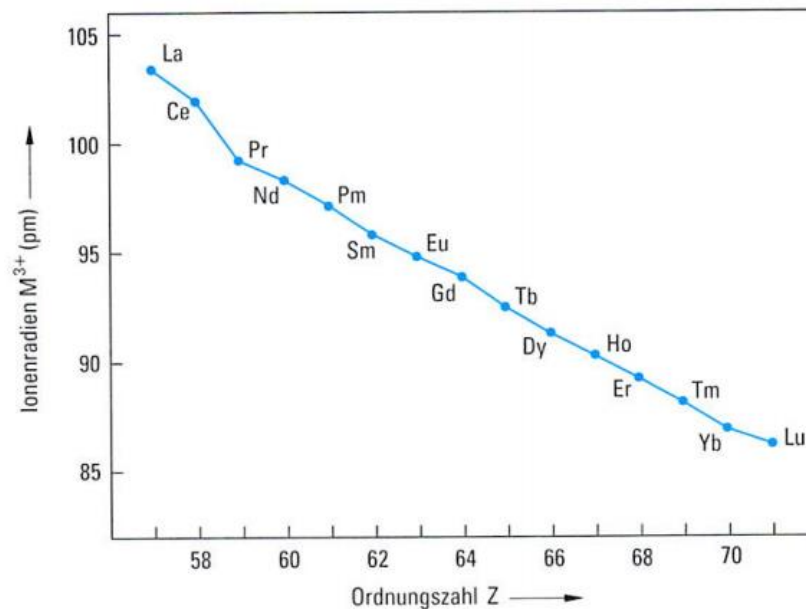


Abb. 2: Darstellung der als Lanthanoidenkontraktion bezeichneten, mit steigender Ordnungszahl abnehmendem Ionenradius der Elemente Lanthan bis Lutetium (aus Riedel und Meyer (2013)).

Diese außergewöhnliche Elektronenkonfiguration ist Ursache für die besonderen paramagnetischen Eigenschaften und das breite Farbspektrum der Ln und damit ein Grund für ihre vielseitigen Anwendungsbereiche (Riedel, Meyer 2013).

Da sich die SEE trotz ihres sehr ähnlichen Verhaltens mit abnehmendem Ionenradius in steigendem Maße unterscheiden, werden sie in leichte- und schwere SEE unterteilt. Die Einteilung wird in der Literatur unterschiedlich vorgenommen (Schüler et al. 2011). Gängig ist die Unterscheidung zwischen Sc und La bis Eu als leichte Seltenerdelemente (LREE) und Gd bis Lu sowie Y als schwere Seltenerdelemente (HREE) (Haxel et al. 2002). Die leichten SEE gelten als besser löslich als die schweren SEE (Sneller et al. 2000).

Natürlicher Weise kommen die Metalle der Seltenen Erden als trivalente Kationen (Ln^{3+}) vor. Ausnahmen bilden Europium und Cerium, die vorwiegend als zweiwertige- Eu^{2+} beziehungsweise vierwertige Ce^{4+} Kationen auftreten. Lanthan und Gadolinium zählen zu den nicht essentiellen Stoffen, ihnen wird also keine Funktion innerhalb eines Organismus zugeordnet. (Evans 1983). Aufgrund des ähnlichen Ionenradius interagieren Ln^{3+} anstelle essentieller Stoffe wie Ca^{2+} und Mg^{2+} mit der Membran eines Organismus und können so toxische Effekte auf Organismen bewirken (Evans 1983). Im Gegensatz zu organischen Schadstoffen werden sie als Metalle nicht ab- bzw. umgebaut und unterliegen nur in dem Maße Veränderungen, in dem die Atome in andere Moleküle eingebunden werden und sie sich somit in ihrer Spezierung verändern (McGeer et al. 2004). Die Spezierung der Ln ist abhängig vom pH-Wert, der Salinität und der Wasserhärte. Darüber hinaus neigen La und Gd zur Bildung von stabilen Carbonat- und Huminkomplexen, was die hohe Bedeutung des Anteils an organischem Kohlenstoff für das Bindungsverhalten verdeutlicht (Chakraborty, Babu & Sarma 2011). Nach McGeer et al. (2004) ist die Bioverfügbarkeit von Metallen insbesondere auf die Zahl der freien Ionen zurückzuführen. Dies trifft auch für La und Gd zu, deren ungebundenes Ln^{3+} Ion die höchste Bioverfügbarkeit aufweist. Der Biokonzentrationsfaktor von Lanthan und Gadolinium in der Algenart *Chlorella vulgaris* nimmt mit der Einbindung in unterschiedliche Komplexe mit organischen Liganden folgendermaßen ab: $\text{Ln}^{3+} > \text{Ln-Cit} > \text{Ln-NTA} > \text{Ln-EDTA}$. Mit Ausnahme des Citrat-Komplexes hat Gadolinium einen höheren Biokonzentrationsfaktor als Lanthan (Hao et al. 1997).

Aufgrund des hohen Adsorptionkoeffizienten finden sich im Sediment erheblich höhere Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen als in der Wasserphase (Weltje 2003), wobei die natürlichen Konzentrationen von Region zu Region stark variieren (Leybourne, Johannesson 2008).

1.4 Emissionsbezogene Anwendungsbeispiele für Lanthan und Gadolinium

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Anwendungsfelder von La und Gd von Relevanz, da sich aus ihnen mögliche Quellen für Schadstoffemissionen ableiten lassen.

Lanthan ist ein wichtiger Bestandteil moderner La-Ni-H Akkus die zurzeit Ni-Cd Akkus ablösen und u. A. in Computern und Elektroautos zum Einsatz kommen, da diese deutlich mehr Energie speichern können (Schüler et al. 2011). Es wird in Leuchtstoffen von Energiesparlampen und Leuchtstoffröhren eingesetzt und dient zur Herstellung von Gläsern mit einem relativ hohen Brechungsindex. Diese werden z.B. in Kameras, Teleskoplinsen und Brillengläsern verbaut. In Legierungen mit Titan wird es in der Herstellung von korrosionsresistenten und sterilisierbaren Instrumenten eingesetzt (Sicius 2015). Als Phoslock® wird Lanthan zur Ausfällung von Phosphat in Seen eingesetzt und dadurch bewusst in aquatische Ökosysteme eingebracht (Afsar, Groves 2009). Im asiatischen Raum wird Lanthan als Düngemittelzusatz auf Felder aufgebracht und in der Tiermast als Futtermittelzusatz zur Wachstumssteigerung eingesetzt (Hu et al. 2002; Liang et al. 2005). Eine für die Industrie wichtige Anwendung ist der Bestandteil Lanthans in Katalysatoren die in Erdölraffinerien eingesetzt werden (US EPA 2012). Lanthan gelangt bei der Herstellung dieser Katalysatoren in die Umwelt (Kulaksız, Bau 2011) und im Zuge des „Cracking-Prozesses“ in die Erdöl-Endprodukte wie z.B. Benzin (Kitto et al. 1992). Ferner wird Lanthan in der Medizin als Calciumkanalblocker eingesetzt (Sicius 2015).

Gadolinium ist im Bereich der medizinischen Diagnostik als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) von Bedeutung (US EPA 2012). Dafür werden stabile Gd-Komplexe intravenös injiziert. Die starken paramagnetischen Eigenschaften des Gd verursachen schnellere Spin-Spin-Relaxationen der Protonen des im umliegenden Gewebe enthaltenen Wassers und sorgen dadurch für einen hohen Kontrast und eine wesentlich schärfere Auflösung der MRT-Aufnahme (Sicius 2015). Als Leuchtstoff ist Gd für die grüne Farbe in nachleuchtenden Bildschirmen, wie sie bei Radargeräten verwendet werden, verantwortlich. Es sorgt in Eisen- und Chromlegierungen schon in sehr geringen Mengen für eine erhöhte Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit. Diese Werkstoffe werden auch in Festplatten zur Datenspeicherung eingesetzt (Sicius 2015). Aufgrund seiner ferromagnetischen Eigenschaften findet Gadolinium in der Mikrowellentechnik Anwendung (Harris et al. 2009) und hat durch seine niedrige Curie-Temperatur das Potential, im Zusammenhang

mit einer alternativen, auf Magnetismus beruhenden Kühltechnik, umweltschädliche, fluorierte Kühlmittel zu ersetzen (Gschneidner Jr., Pecharsky 2008). Darüber hinaus werden Gadoliniumisotope als Neutronenfänger in Adsorberstäben von Atomreaktoren eingesetzt (Wilde, Berry & Goli 2002).

Abgesehen von den Anwendungen, bei denen La und Gd direkt in die Umwelt eingebracht werden (z.B. Medizinische Applikationen, Düngemittel, Phoslock®) kann die unsachgemäße Entsorgung von La- und Gd-haltigen Elektroprodukten zu Emissionen führen (Dodson et al. 2012). Wie Tyler (2004) beschreibt, stellt die erzverarbeitende Industrie eine potentielle Quelle für La und Gd dar. Darüber hinaus sind die Verbrennung von Kohle (Meij, te Winkel 2004) und der Einsatz von Phosphatdüngern in der Landwirtschaft (Todorovsky, Minkova & Bakalova 1997) potentielle Eintragspfade von Ln in die Umwelt.

2. Material und Methoden

2.1 Bestimmung EC50

Vorgehensweise

Ein zentraler Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung der ökotoxikologischen Relevanz von Lanthan und Gadolinium. Für die Beurteilung von Stoffen ist die Bestimmung von deren Wirkung auf Modelorganismen notwendig. Algen und Bakterien stellen mit ihrer hohen Abundanz und Fortpflanzungsrate einen elementaren Bestandteil des aquatischen Systems dar und gelten als die sensitivsten Organismen gegenüber Schadstoffen. Daher sind die Hemmwirkungen der zu untersuchenden Stoffe auf diese Modelorganismen als wichtiger Parameter für eine ökotoxikologische Beurteilung (van Beelen, Doelman 1997). Um fundierte Aussagen über die Wirkungen eines zu untersuchenden Stoffes treffen zu können, ist es notwendig, die Toxizität an Organismen aus unterschiedlichen trophischen Stufen in verschiedenen Toxizitätstests zu untersuchen (Reinecke, Schlömann 2015). In dieser Arbeit werden Biotests mit Bakterien als Destruenten und Grünalgen als Primärproduzenten durchgeführt. Mikroorganismen wie Grünalgen und Bakterien stehen in ihrem natürlichen Habitat in unmittelbarem Kontakt zu den untersuchten Kontaminanten und lassen daher einen direkten Rückschluss auf deren ökologische Relevanz zu (Ulrich et al. 2002). Darüber hinaus eignen sich auch Daphnien als Testorganismen. Aufgrund des eingeschränkten Umfangs dieser Arbeit wurde auf Daphnien-Tests allerdings verzichtet.

Die Testergebnisse wurden mit Hilfe der Software Graphpad Prism® durch non-lineare Regression in eine Dosis-Wirkungs-Beziehung gesetzt, aus der sich der EC₅₀-Wert ermitteln lässt. Der EC₅₀-Wert ist ein speziesspezifischer Wert, der diejenige Stoffkonzentration quantifiziert, bei der 50 % der betrachteten Wirkung eintritt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Biotests liegt der Fokus auf der Hemmwirkung, die der untersuchte Stoff auf den Testorganismus hat. Die zur Quantifizierung der EC₅₀-Werte durchgeführten Biotests sind der Algenwachstumshemmtest in Anlehnung an DIN EN ISO 8692:2012 und der miniaturisierte Leuchtbakterientest in Anlehnung an DIN EN ISO 11348-2:2002. Neben den EC₅₀-Werten wurden auch EC₁₀- und EC₂₀-Werte ermittelt. Diese fließen in die Umweltrisikobewertung ein und werden dort anstelle von NOEC und LOEC angewandt.

Die durchgeführten Ökotoxizitätstests sind an die entsprechende Norm angelehnt und wurden nach den arbeitsgruppenspezifischen Testvorschriften (SOP) im ökotoxikologischen Labor der Fakultät Life Science, HAW Hamburg, unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Heise

durchgeführt. Da die Tests üblicherweise mit Eluaten und Sedimenten durchgeführt werden, waren einige Modifikationen des Versuchsaufbaus notwendig. Die SOPs befinden sich im Anhang. Die verwendeten Chemikalien sind alle analyserein (p.a.).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Die anfangs genutzten Polypropylenröhrchen (Hersteller RothLactan®) haben sich als ungeeignet erwiesen. Mittels einer XRF-Messung wurde festgestellt, dass Lanthan und Gadolinium an den Wänden der im Labor üblicherweise verwendeten Polypropylenröhrchen adsorbieren und diese somit ungeeignet für Versuche mit SEE sind (vgl. Abschnitt 3.1.2). Daher wurden in allen, in dieser Arbeit diskutierten Biotests Teströhrchen aus Polyethylen (Hersteller KartellLabware®) verwendet.

Testkonzentrationen und eingesetzte Verbindung

Da La und Gd in elementarer Form als Feststoff vorliegen und damit nicht für den Einsatz im Labor geeignet sind, ist die eingesetzte Verbindung ein wichtiger Aspekt innerhalb des Versuchsaufbaus. Die erste Versuchsreihe erfolgte mit Gadolinium- und Lanthan als AAS Standard. Der Einsatz des in 2 % HNO₃ gelösten Standards hatte einen sehr niedrigen pH-Wert in den Testansätzen zur Folge. Aus der notwendigen Anpassung des pH-Werts mit NaOH ergab sich ein stark erhöhter Salzgehalt. Um dies zu vermeiden, ist in weiteren Versuchen LaCl₃*7H₂O und GdCl₃*6H₂O (Hersteller Sigma-Aldrich) zur Anwendung gekommen. Zur Stabilisierung des pH-Wertes wurde darüber hinaus ein MOPS-Puffer angewandt. Lanthanchlorid-Heptahydrat und Gadoliniumchlorid-Hexahydrat liegen als gut wasserlöslicher Feststoff vor.

Die im Zuge der Stoffeinwaage angestrebte Ausgangskonzentration für die Verdünnungsreihe betrug 1000 mg Ln/l. Bei der Berechnung wurde nur die im Salz enthaltene Menge La bzw. Gd berücksichtigt. Ausgegangen wurde von den dem Sicherheitsdatenblatt entnommenen molaren Massen:

M(La):138,91 g/mol

M(Gd): 157,25 g/mol

M(LaCl₃ * 7H₂O): 371,31 g/mol

M(GdCl₃ * 6H₂O): 371,70 g/mol

Die Stoffmengen, die für die Ausgangskonzentration (1000 mg Ln/l) unter Beachtung der molaren Massen mit der Präzisionswaage eingewogen wurden, errechnen sich wie folgt:

$$\beta_{La} = \frac{1 \frac{g}{l}}{138,91 \frac{g}{mol}} \times 371,31 \frac{g}{mol} = 2,6735 \frac{g}{l} = 0,0026735 \frac{g}{ml}$$

$$\beta_{Ga} = \frac{1 \frac{g}{l}}{157,25 \frac{g}{mol}} \times 371,70 \frac{g}{mol} = 2,363752 \frac{g}{l} = 0,00236375 \frac{g}{ml}$$

Die für die Tests verwendeten Röhren wurden mehrfach verwendet. Dadurch sind die Adsorptionsstellen der Röhren besetzt und die Anlagerung der Ln an die Wände wird minimiert (Konditionierung). Zwischen den Testdurchläufen wurden die Röhren mit Reinstwasser gespült.

2.2 Algenwachstumshemmtest

Testprinzip und Testorganismus

Beim Algenwachstumshemmtest (AGI) wird die Änderung der Wachstumsrate einer Algenkultur, bedingt durch den Kontakt mit einem potentiellen Schadstoff, über 72 Stunden betrachtet. Da sich dieser Testzeitraum über mehrere Generationen erstreckt, kann der AGI als chronischer Toxizitätstest angesehen werden. Die Effekte des untersuchten Stoffes zeigen sich im AGI durch die Hemmung des Zellwachstums innerhalb der Untersuchungsprobe im Vergleich zur unbelasteten Kontrollprobe. Der Test wurde in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 8692 durchgeführt. Als Maß für den Biomassezuwachs wird die Chlorophyll-Fluoreszenz fluorometrisch bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde dies mit dem Multimodereader Tecan® Infinite 200 durchgeführt. Die entsprechenden Spezifikationen können der Tab. 1 entnommen werden.

Tab. 1 Spezifikationen Multimodereader Tecan® Infinite 200 zur Fluoreszenzmessung im AGI

Model	Tecan infinite 200
Software	Tecan i-control
Modus	Fluorescence Top Reading
Plattenart	24 Well Mikrotiterplatten, transparent aus Polystyrol (Firma Costar)
Anregung (Wellenlänge)	465 nm
Anregung (Bandbreite)	35 nm
Emission (Wellenlänge)	680 nm
Emission (Bandbreite)	30 nm
Verstärkung	53
Integrationszeit	40 μ s
Anzahl Lichtblitze	50

Der Test sieht die Messung am Testtag (t_0) sowie nach 24 (t_1), 48 (t_2) und 72 (t_3) Stunden vor. Abweichend von der Norm wurde der AGI nach SOP in miniaturisierter Form, in „24 Well-Platten“ durchgeführt. Diese Testdurchführung ist etabliert und hinreichend erprobt (Gratzer, Ahlf 1999). Folgende Gültigkeitskriterien werden durch die Norm definiert und liegen auch den durchgeführten Algentests zu Grunde:

- Die Variationskoeffizienten der Kontrollansätze dürfen 5 % nicht übersteigen.
- Die mittlere Wachstumsrate der Kontrollansätze muss mindestens 1,4 je Tag betragen.
- Die Änderung des pH- Wertes liegt, über den gesamten Testzeitraum, unter 1,5.

Der AGI kann gemäß angewandter Norm mit zwei unterschiedlichen, einzelligen Algenarten durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Test mit *Raphidocelis subcapitata* durchgeführt. Diese Algenart wird in die trophische Stufe der Primärproduzenten eingeordnet und ist auch unter der früheren taxometrischen Bezeichnung *Pseudokirchneriella subcapitata* bekannt. *R. subcapitata* kommt als planktische Süßwasseralge in Seen und Flüssen vor (Guiry, Guiry 2016), vermehrt sich durch Zellteilung und hat ein spiralförmiges Erscheinungsbild. In der Wachstumsphase liegen *R. subcapitata* in 180° Spiralen und im ausgewachsenen Zustand in 360° Spiralen vor (Aruoja 2011). Abb. 3 zeigt die unterschiedlichen

Erscheinungsformen von *R. subcapitata* unter einem Phasenkontrastmikroskop. Der eingesetzte Algenstamm (SAG Strain Number 61.81) wird von der Sammlung von Algenkulturen Göttingen (SAG) bezogen und wird monatlich in neues KL-Medium (vgl. Anhang 3) übertragen. Im Test sollte nach SOP eine ca. drei Monate alte Testkultur eingesetzt werden. Aufbewahrt wird diese bei 20 °C im Algenschrank. Die Beleuchtung erfolgt über einen hell-dunkel Zyklus von 16:8 (7,8 μ E (\pm 10 %)).

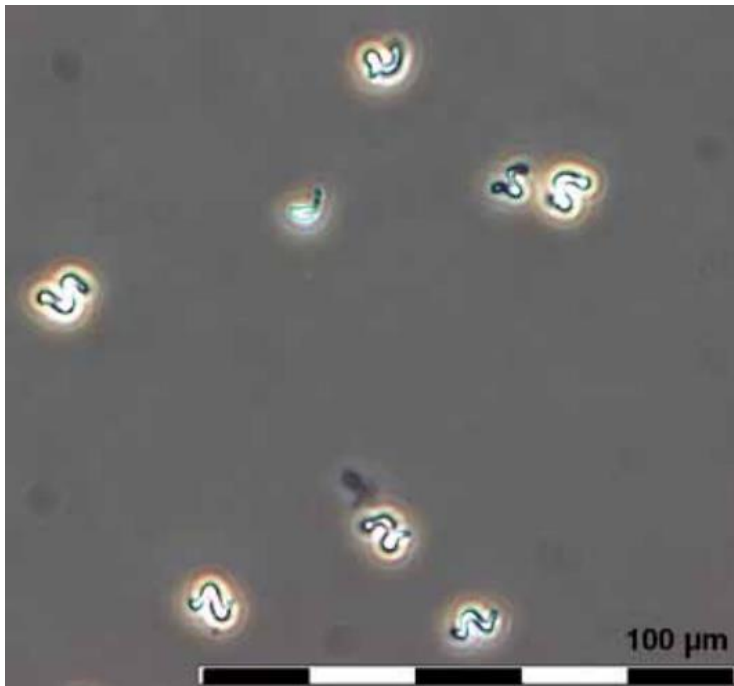


Abb. 3: *R. Subcapitata* unter dem Phasenkontrastmikroskop

Testdurchführung und Auswertung

Vier Tage vor Beginn des Tests wurde das zuvor nach SOP erstellte Medium mit 1 ml AlgenstammLösung „*P. subcapitata* 11.7.16 aus „alt“ angeimpft und bis zur Verwendung, wie auf Abb. 4 zu sehen, auf dem Magnetrührer im Algenschrank inkubiert. Dieses Animpfen ist notwendig um sicherzustellen, dass sich vorwiegend junge, exponentiell wachsende Zellen in einer möglichst synchronisierten „Vorkultur“ befinden. Der pH-Wert der Medien wurde mit HCl auf $8,2 \pm 0,2$ eingestellt.



Abb. 4: Algenstammkulturen (oben) angeimpfte Algenkultur (unten)

Die Verdünnungsstufen und die tatsächlichen Endkonzentrationen, ausgehend von der Stoffeinwaage und unter Berücksichtigung der Volumenzunahme durch das Hinzufügen der Algenkultur sowie der Nährlösungen, sind der Tab. 2 zu entnehmen. Abb. 5 zeigt die für Lanthan und Gadolinium gleichermaßen durchgeführte Verdünnungsreihe der eingesetzten Ln.

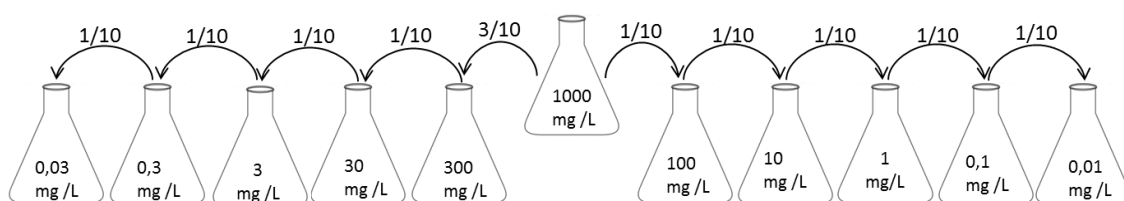


Abb. 5: Verdünnungsreihe AGI

Die Verdünnungsreihe wurde mit einer Pufferlösung (MOPS-Puffer, pH-Wert 8,2) in einer Konzentration von 8,4 g/l (Endkonzentration 6,9 g/l) erstellt. Der pH-Wert wurde exemplarisch gemessen. Sowohl vor Testbeginn als auch am Ende des Tests wurde der pH-Wert der negativ- Kontrollansätze mit pH-Streifen gemessen, sodass das Gültigkeitskriterium der pH-Wert Änderung überprüft werden konnte. Abbildung 6 zeigt den Multimodereader im AGI Betrieb.

Tab. 2: Testparameter AGI

Testverfahren	Algenwachstumshemmtest	
Testorganismus	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	
Norm	DIN EN ISO 8692	
Untersuchte Stoffe	LaCl ₃ x7H ₂ O	
	GdCl ₃ x6H ₂ O	
Testkonzentrationen [mg/l]	Eingesetzte Konzentration	Endkonzentration im Ansatz*
	0,01	0,001
	0,03	0,024
	0,1	0,08
	0,3	0,24
	1	0,80
	3	2,40
	10	8,00
	30	24,00
	100	80,00
	300	240,00

* Die abweichende Endkonzentration ergibt sich aus der Volumenänderung durch Medien- und Algen Zugabe



Abb. 6: Multimodereader Tecan Infinite F200 im AGI-Betrieb

Belegung der Mikrotiterplatten

Die Testansätze wurden nach SOP direkt in den 24 -Well Mikrotiterplatten, (Firma Costar, transparent aus Polystyrol) erstellt. Es wurden insgesamt sechs Testplatten angelegt, deren Belegung in den Tabellen 3-6 dargestellt sind. Jede Platte beinhaltete drei Negativkontrollen

(Kntrl) (Spalte 1) sowie die gesamte Zeile D als Blindwert (BW). Neben den vier Probenplatten wurden je eine gesamte Platte als Positiv- bzw. Negativkontrollplatte angelegt. Bei einem eingesetzten Gesamtvolumen jedes Wells von 2 ml setzt sich der Inhalt folgendermaßen zusammen:

In der Positivkontrolle kommt 1600 µl DCP (10 mg/l) in fünf Verdünnungsstufen zur Anwendung. Die Wells der Probenplatten enthalten jeweils 1600 µl Ln. Anstelle der Ln enthalten die Negativkontrollen 1600 µl Reinstwasser. Alle Wells (bis auf die BW) wurden mit 200 µl Algenkultur angeimpft. Anstelle der Algenkultur erhielten die Blindwerte 200 µl des Mediums. Zusätzlich enthalten alle Wells 200 µl des 10fach aufkonzentrierten Mediums, um auf eine dem Anzuchtmedium entsprechende Nährstoffkonzentration zu kommen.

Tab. 3: Probenplatten 0,01 mg/l – 1 mg/l,

	1	2	3	4	5	6
A	Kntrl	Gd / La 1	Gd / La 0,3	Gd / La 0,1	Gd / La 0,03	Gd / La 0,01
B	Kntrl	Gd / La 1	Gd / La 0,3	Gd / La 0,1	Gd / La 0,03	Gd / La 0,01
C	Kntrl	Gd / La 1	Gd / La 0,3	Gd / La 0,1	Gd / La 0,03	Gd / La 0,01
D	BW	BW	BW	BW	BW	BW

Tab. 4: Probenplatten 3 mg/l – 300 mg/l,

	1	2	3	4	5	6
A	Kntrl	Gd / La 300	Gd / La 100	Gd / la 30	Gd / La 10	Gd / La 3
B	Kntrl	Gd / La 300	Gd / La 100	Gd / La 30	Gd / La 10	Gd / La 3
C	Kntrl	Gd / La 300	Gd / La 100	Gd / La 30	Gd / La 10	Gd / La 3
D	BW	BW	BW	BW	BW	BW

Tab. 5: negativ- Kontrollplatte

	1	2	3	4	5	6
A	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl
B	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl
C	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl	Kntrl
D	BW	BW	BW	BW	BW	BW

Tab. 6: positiv- Kontrollplatte

	1	2	3	4	5	6
A	Kntrl	1600 µl DCP	1000 µl DCP 600 µl RW	500 µl	250 µl	125 µl
B	Kntrl			DCP	DCP	DCP
C	Kntrl			1100 µl	1350 µl	1475 µl
D	BW	BW	BW	BW	BW	BW

Die Messergebnisse des AGI wurden mit Hilfe arbeitsgruppeninterner Excel-Tabellen ausgewertet. Die errechnete Hemmung in Prozent bezieht sich auf die verminderte Wachstumsrate der mit Schadstoffen belasteten Proben im Vergleich zu den ungehemmten Kontrollansätzen auf den entsprechenden Testplatten. Es wurde sowohl die Hemmung der Wachstumsrate als auch die Hemmung des Zellwachstums nach drei Tagen bestimmt.

2.3 Leuchtbakterientest

Testprinzip und Testorganismus

Im Leuchtbakterientest (LBT) wird die Hemmwirkung der in Wasser gelösten Testsubstanz auf das Bakterium *Aliivibrio fischeri* untersucht. Der LBT wurde nach der SOP „Miniaturisierter Leuchtbakterientest mit *Vibrio fischeri* an der HAW“ in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 11348-2:2009 durchgeführt. *A. fischeri* ist ein halophiles, gram-negatives, fakultativ anaerobes Bakterium. Im Rahmen eines noch nicht vollständig aufgeklärten Mechanismus emittiert es Licht unter optimalen Lebensbedingungen. Eine Hemmung dieser Biolumineszenz im LBT kann als Indikator für die metabolische Aktivität angesehen werden kann. In ihrem natürlichen Lebensraum finden sich *A. fischeri* als marine Bakterien in geringen Konzentrationen in nahezu allen Meeren und insbesondere in großer Zahl in Symbiose mit z.B. Tintenfischen (Kremer et al. 2013). Mit einer Kontaktzeit von 30 Minuten wurde bei diesem Kurzzeittest die akute Toxizität von La und Gd untersucht. Eingesetzt wurden, wie durch DIN EN ISO 11348-2 vorgegeben, flüssig getrocknete Bakterien von Dr. Lange GmbH, die

unmittelbar vor der Anwendung rekonstituiert wurden. Abweichend von der Norm wurde der Test in 96- Well Mikrotiterplatten von Costar® durchgeführt. Die Lumineszenz wurde mittels des Multimodalerers Tecan Infinite® F200 gemessen. Diese Vorgehensweise ist in der Arbeitsgruppe AAT etabliert.

Folgende Gültigkeitskriterien sind in Anlehnung an DIN EN ISO 11348-2:2009 nach SOP für den LBT definiert und liegen dem durchgeführten LBT zugrunde:

- Der Korrekturfaktor (f_k -Wert) für die Leuchtintensitätsveränderung des negativ-Kontrollansatzes während der Kontaktzeit, liegt zwischen 0,6-1,3.
- Abweichungen vom Mittelwert der parallelen Kontroll- und Testansätze sind kleiner als 3 %.
- Die Hemmung der 4,5 mg/l 3,5-DCP Kontrolle liegt zwischen 20 % und 80 %.

Testdurchführung

Die Verdünnungsreihe (Abb. 7) wurde zur Stabilisierung des pH-Wertes mit einer MOPS-Pufferlösung (pH 7) in einer Konzentration von 8,4 g/l (Endkonzentration im Testansatz 7,2 g/l) erstellt, sodass die Einstellung des pH-Wertes nach SOP auf 6,8 bis 7,2 einen weniger großen Aufwand, sowie einen geringeren Einsatz von HCL und NaOH und damit nur eine geringe, unerwünschte Aufsalzung zur Folge hatte. *A. fischeri* sind als marine Bakterien auf ein salziges Milieu angewiesen. Aus diesem Grund wurde die Lösung mit NaCl auf eine mittels Refraktometer gemessener Salinität von 2,0-2,2 % angepasst. Hierzu waren 16 g/l NaCl notwendig.

Für die Stammlösung der Verdünnungsreihe wurden $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der Präzisionswaage eingewogen und in verschließbaren 20-ml-PE-Röhrchen in 20 ml der zuvor erstellten Verdünnungslösung gelöst. Die Einwaagen, sowie die sich ergebenden Endkonzentrationen sind der Tab. 7 zu entnehmen. Abb. 7 stellt schematisch die durchgeführte Verdünnungsreihe dar. Die Verdünnungsstufen 500 mg/l und 150 mg/l ergaben sich aus der Notwendigkeit heraus, dass für eine valide, non-lineare Regression zwischen den Stufen 100 und 300 eine feinere Abstufung notwendig war. Darüber hinaus stellte sich bei vorangegangenen Tests heraus, dass Lanthan in einer Konzentration von 300 mg/l noch keine 100 % Hemmung der Biolumineszenz zur Folge hat, sodass die 500 mg/l Stufe in den Test integriert wurde.

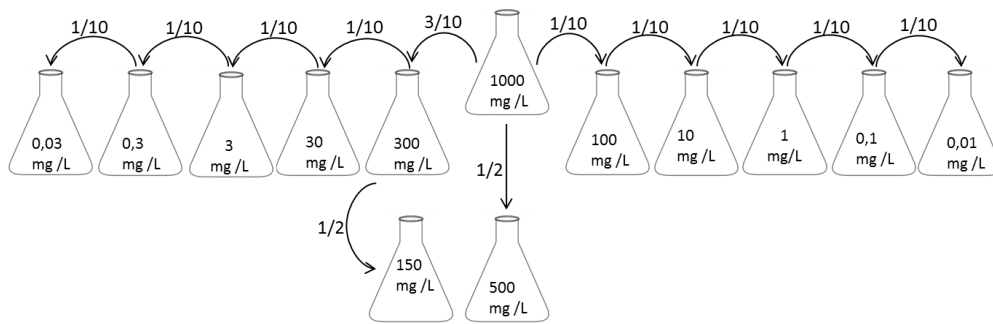


Abb. 7: Verdünnungsreihe LBT

Zur Auswertung des Tests wird eine Negativkontrolle benötigt. Diese zeigt das Biolumineszenzverhalten der unbelasteten Bakterien und stellt die Grundlage zur Berechnung der Hemmwerte innerhalb der belasteten Testansätze dar. Für die Negativkontrolle wurde synthetisches Meerwasser (Artificial Sea Water, ASW) nach DIN EN ISO 11348-2 eingesetzt. Die positiv-Kontrolle wurde mit 3,5-Dichlorphenol (DCP) (10mg/100ml) erstellt. Sie ist notwendig um zu zeigen, dass die Bakterien normkonform auf die Schadstoffexposition reagieren. Wie durch die Norm vorgesehen sind im LBT zwei DCP-Kontrollansätze in einer Endkonzentration von 8 mg/l und 4,5 mg/l integriert. Die Abb. 8 zeigt die Belegung der Mikrotiterplatte. Abweichend von der SOP wurden im Test vier Replikate je Testkonzentration verwendet.

Tab. 7: Testparameter LBT

Testverfahren	Leuchtbakterientest	
Testorganismus	<i>Alivibrio fischeri</i>	
Norm	DIN EN ISO 11348-2	
Untersuchte Stoffe	LaCl ₃ x7H ₂ O	
	GdCl ₃ x6H ₂ O	
Testkonzentrationen [mg/l]	Eingesetzte Konzentration	Endkonzentration im Ansatz*
	0,01	0,008
	0,1	0,08
	1	0,80
	3	2,40
	10	8,00
	30	24,00
	100	80,00
	150	120,00
	300	240,00
500	400,01	

*Die veränderte Endkonzentration ergibt sich aus der Volumenänderung durch Zugabe des Testorganismus

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	G0	G0	La 3	La 3	La 150	La 150	Gd 0.1	Gd 0.1	Gd 30	Gd 30	Gd 300	Gd 300
B	La 0.01	La 0.01	La 10	La 10	La 300	La 300	Gd 0.1	Gd 0.1	Gd 30	Gd 30	Gd 500	Gd 500
C	La 0.01	La 0.01	La 10	La 10	La 300	La 300	Gd 1	Gd 1	G0	G0	Gd 500	Gd 500
D	La 0.1	La 0.1	La 30	La 30	La 500	La 500					Gd 1	Gd 1
E	La 0.1	La 0.1	La 30	La 30	G0		Gd 3	Gd 3	Gd 100	Gd 100	G2 DCP	G2 DCP
F	La 1	La 1	La 100	La 100	La 500	La 500			Gd 3	Gd 3	Gd 150	Gd 150
G	La 1	La 1	La 100	La 100	Gd 0.01	Gd 0.01	Gd 10	Gd 10	Gd 150	Gd 150		
H	La 3	La 3	La 150	La 150	Gd 0.01	Gd 0.01	Gd 10	Gd 10	Gd 300	Gd 300		

Abb. 8: Plattenbelegung LBT
G0 ist die Negativkontrolle, G1 und G2 sind die DCP Kontrollen

Die Testansätze und die negativ-Kontrollansätze wurden in einer separaten 96-Well Mikrotiterplatte vorgelegt und im Kühlschrank auf 15 °C temperiert. Das DCP wurde aufgrund seiner Flüchtigkeit erst kurz vor Testbeginn pipettiert. Die vorbereiteten Test- und Kontrollansätze (300 µl) wurden unmittelbar nach Messung der Ausgangslumineszenz, mittels Mehrkanalpipette, auf die Bakterien (50 µl) gegeben.

Wie durch die SOP vorgegeben wurden zwei Messungen durchgeführt. Zum Zeitpunkt t_0 wurde die Ausgangslumineszenz der Bakterien in der Mikrotiterplatte gemessen und nach Zugabe der Test- und Kontrollansätze und einer Inkubationszeit von 30 Minuten (Inkubationszeit beginnt mit dem Pipettieren der Testansätze auf die vorgelegten Bakterien), bei 15 °C wurde die Messung t_{30} durchgeführt. Die Einstellungen des Multimodereaders können der Tab. 8 entnommen werden.

Tab. 8: Spezifikationen Multimodereader Tecan Infinite 200 zur Lumineszenzmessung beim LBT

Model	Tecan infinite 200
Software	Tecan i-control
Modus	Lumineszenzmessung
Plattenart	96 Well Mikrotiterplatte, weiß aus Polystyrol (Firma Costar)
Schütteln	15 s
Integrationszeit	1000 ms
Settle Time	1 ms

Die Hemmung der Lumineszenz nach 30 Minuten wird in Prozent angegeben und wurde mittels einer Arbeitsgruppeninternen Excel Tabelle nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Hemmung der Lumineszenz [\%]} = \frac{I_0 * f_k - I_{30}}{I_0 * f_k} * 100$$

I_0 = Lumineszenz zum Zeitpunkt t_0

I_{30} = Lumineszenz zum Zeitpunkt t_{30}

f_k = Korrekturfaktor für die testsubstanzunabhängige Abnahme der Lumineszenz

2.4 Umweltproben

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden 18 Wasser- und Sedimentproben mit dem Ziel genommen, Lanthan und Gadolinium-Konzentrationen in unterschiedlichen Bereichen des Hamburger Stadtgebiets zu ermitteln. Abb. 9 gibt einen Überblick über die beprobten Standorte, die alle zum Einzugsgebiet der Elbe zählen (Bergemann 2015). Die Koordinaten der Probenahmestationen finden sich in Tab. 9.

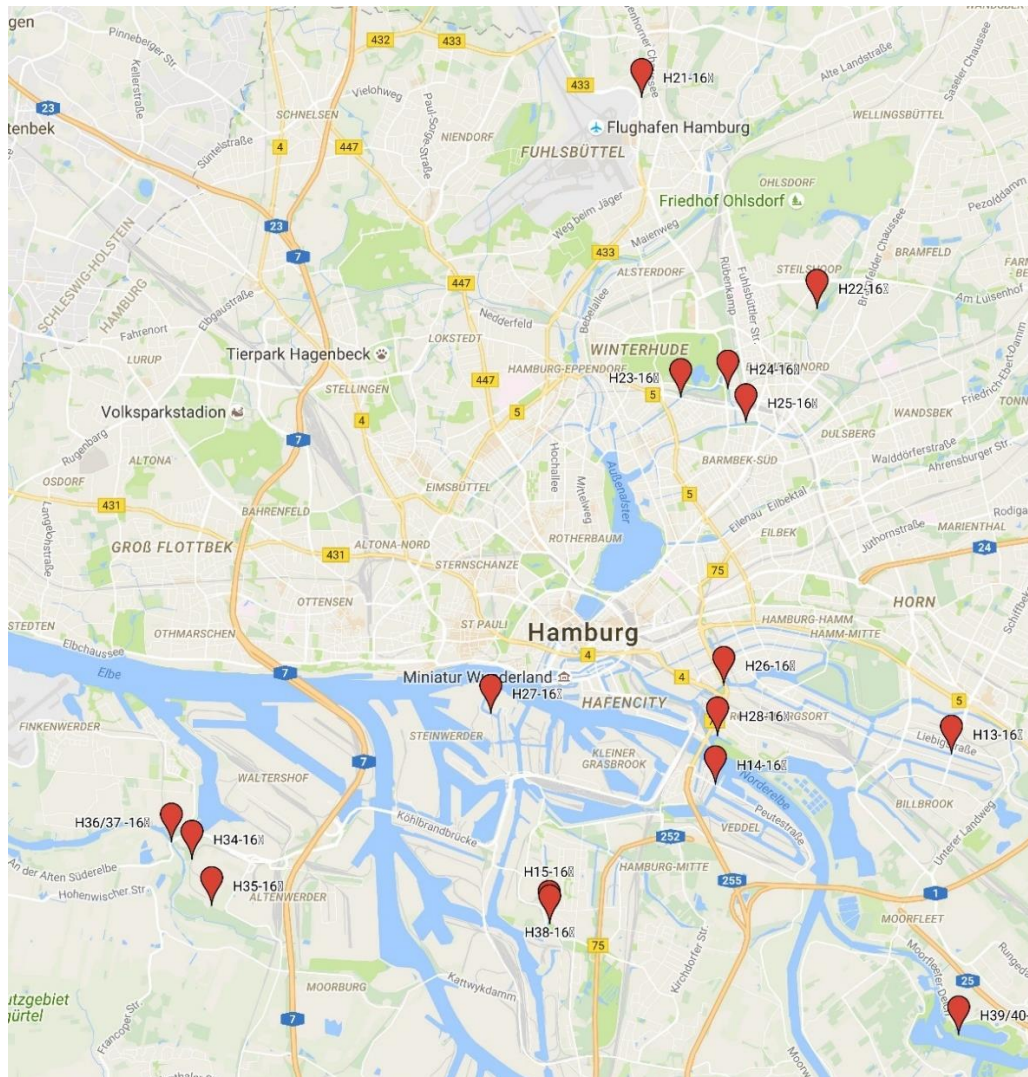


Abb. 9: Überblickskarte über die beprobten Standorte

Tab. 9: Probenliste mit Standort- Koordinaten

Proben- nummer	Datum	Standort	LAT	LONG	Probenart
H13-16	12.04.2016	Billbrookkanal	53.53103°	10.09519°	Oberflächensediment
H14-16	12.04.2016	Peutekanal	53.52604°	10.03016°	Oberflächensediment
H15-16	12.04.2016	Veringkanal	53.50373°	9.9836°	Oberflächensediment
H22-16	11.05.2016	Raakmoorgraben	53.63841°	10.00991°	Oberflächensediment
H23-16	11.05.2016	Seebek	53.60397°	10.05816°	Oberflächensediment
H24-16	18.05.2016	Goldbekkanal	53.58941°	10.02063°	Oberflächensediment
H25-16	18.05.2016	Barmbeker Stich- kanal	53.59075°	10.03363°	Oberflächensediment
H26-16	18.05.2016	Osterbekkanal	53.58527°	10.03855°	Oberflächensediment
H27-16	18.05.2016	Bille	53.5423°	10.0325°	Oberflächensediment
H28-16	18.05.2016	Norderloch	53.53772°	9.96838°	Oberflächensediment
H29-16	18.05.2016	Haken	53.53402°	10.0308°	Oberflächensediment
H34-16	21.06.2016	Trimet-West	53,51382°	9,88617°	Oberflächenwasser
H35-16	21.06.2016	Trimet-Süd	53,50622°	9,89155°	Oberflächenwasser
H36-16	21.06.2016	Alte Süderelbe	53516626°	9880520°	Oberflächensediment
H37-16	21.06.2016	Alte Süderelbe	53516626°	9880520°	Oberflächenwasser
H38-16	21.06.2016	Veringkanal	53,50328°	9,98463°	Oberflächenwasser
H39-16	21.06.2016	Eichbaumsee	53,48503°	10,09712°	Oberflächensediment
H40-16	21.06.2016	Eichbaumsee	53,48503°	10,09712°	Oberflächenwasser

Standortauswahl

Die Standorte wurden so ausgewählt, dass sie über das Stadtgebiet verteilt liegen. Dadurch bieten die Analysen der Proben ein umfangreiches Bild der unterschiedlichen Umweltkonzentrationen von La und Gd. Darüber hinaus sind als weiterer Aspekt mögliche SEE Quellen mit einbezogen worden, indem die in der Einleitung erläuterten möglichen Eintragspfade bei der Standortauswahl berücksichtigt wurden. Es wurde darauf geachtet, dass urban-, industriell- und landwirtschaftlich geprägte Regionen Beachtung finden. Im Vorfeld der Probenahme wurde die Möglichkeit des Zugangs für die Standorte mit Hilfe von Google Earth abgeklärt.

Probenahme und Probenbehandlung

Die Sedimentproben wurden in Anlehnung an die DIN ISO 5667-12: „Anleitung zur Probenahme von Sedimenten (Entwurf)“ genommen. Als Probenahmegerät ist der auf Abbildung 11 dargestellte „Ekman“ Kastengreifer zum Einsatz gekommen. Die Backen des Kastengreifers werden gespannt und in geöffneter Stellung arretiert, sodass der Greifer ca. 10-

20 cm in das Sediment eindringen kann. Durch ein Fallgewicht, das entlang des Seiles herabfällt, wird der vorgespannte Mechanismus ausgelöst und das Sediment wird im Kasten eingeschlossen. Zusammen mit dem Greifer kann das Oberflächensediment an die Oberfläche gehoben werden.

Um eine repräsentative Probe zu erhalten, wurden an jedem Standort drei bis vier Teilproben genommen und zu einer Mischprobe vereint. Wenn möglich fand die Probenahme, wie auf Abb. 10 zu sehen, von Brücken aus statt, da in diesen Fällen die ganze Breite des Gewässers für die Beprobung genutzt werden konnte.

Nach gründlicher Homogenisierung des Probenmaterials wurde ein Teil des Sediments als Mischprobe in ein gereinigtes, verschließbares Glasgefäß („Weckglas“) abgefüllt und bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C gelagert.



Abb. 10: Probenahmestandort Veringkanal

Zur Wasserprobenahme wurde die auf Abb. 12 zu sehende Schöpfvorrichtung genutzt. Die Wasserproben wurden, ebenfalls als Mischproben, in PE Weithalsflaschen, gelagert. Diese wurden, um Oxidationsreaktionen zu vermeiden, komplett vollgefüllt. Um Schadstoff-Verschleppungen zwischen den Proben zu vermeiden wurde sowohl der Kastengreifer als auch die Schüssel zum Vermengen der Proben gründlich mit Reinstwasser gespült. Die Probenahmeprotokolle befinden sich in Anhang 2.



Abb. 11: Probenahmegerät „Ekman-Greifer“ Abb. 12: Oberflächenwasserschöpfer

Die Proben wurden zur eindeutigen Identifikation nach der arbeitsgruppeninternen Kennzeichnung mit „H“ Nummern versehen. Diese enthalten dem „H“ folgend die laufende Probennummer des aktuellen Jahres und nachstehend die Jahreszahl. Auf eine andere, eigene Probennummerierung für diese Arbeit wurde verzichtet. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurde jede Probe in Alu-Schalen im feuchten Zustand ausgewogen, im Ofen bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz, 72 h getrocknet und anschließend nochmal gewogen. Ein Teil jeder Sedimentprobe wurde zur Archivierung in 50 ml Falcontubes gefüllt und für mögliche weitere Untersuchungen aufbewahrt.

2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Allgemeine Funktion und Handhabung

Das Olympus XRF Professional (XRF, Abb. 14) ist ein transportables Röntgenfluoreszenz Messgerät, das sowohl im Feld als auch im Labor zur Analyse von Sedimenten und Böden eingesetzt werden kann. In dieser Bachelorarbeit wurde es zur Analyse der Seltenerdelemente Lanthan und Gadolinium eingesetzt. Mit Hilfe eines XRF können nur einzelne Elemente detektiert werden, nicht aber chemische Verbindungen. Einige übliche Anwendungsfelder des Handgerätes sind die Bestimmung von Metalllegierungen, die Analyse von Mineralien im Bergbau und die Geochemie sowie der Bereich der Umweltsicherheit, in der es zur Detektion von anorganischen Schadstoffen eingesetzt werden kann. Die Untersuchung von Seltenerdelementen ist möglich, zählt allerdings nicht zu den Standardanwendungen. Das Gerät kann Elemente mit steigender Ordnungszahl von Mg (12) bis U (92) analysieren, wobei das Gerät vom Hersteller für verschiedene Matrices kalibriert werden kann (z.B. für

die Bodenuntersuchung). Mit Hilfe ionisierender Röntgenstrahlung werden Elektronen aus der Atomhülle der in der Probe vorhandenen Elemente geschlagen. Die dadurch freiwerdenden Elektronen-Plätze werden durch Elektronen aus weiter außenliegenden Schalen besetzt. Dabei setzt das bestrahlte Element Energie in Form von Fluoreszenzwellen mit atom-spezifischen Längen frei. Anhand derer können die in der Probe vorhandenen Elemente detektiert werden (Kalnicky, Singhvi 2001). Das XRF nutzt zwei unterschiedliche Strahlungsstärken mit denen die Probe nacheinander beschossen wird. Für den Beam 1 werden 40 kV und für den Beam 2 10 kV an die 4 W Röntgenröhren angelegt (Olympus). Das XRF wurde im Labor genutzt, eine Nutzung ist aber auch als Handgerät für Feldanalysen möglich. Bei der stationären Anwendung werden die trockenen Proben in die auf Abb. 14 gezeigten Analysegefäße gefüllt und für die Messung mit Durchsichtiger PP-Folie „Thin Film“ verschlossen. Die Frischhaltefolie der Marke „Pely“ hat bei mehrmaliger Analyse durch das XRF keine Bestandteile der zu analysierenden Metalle aufgewiesen und kann daher anstelle des „Thin Films“ verwendet werden.

Probleme bei der Anwendung des XRF können auftreten, wenn die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe sehr stark von der für die Kalibrierung genutzten Standardmatrix abweicht. Ein Grund dafür ist die Interaktion zwischen den Elementen. Ein angeregtes Element A kann mit der von ihm ausgehenden Fluoreszenzstrahlung kurzfristig ein Element B anregen. Damit ist die Fluoreszenz des Elementes B nicht nur von dem eigenen Massenanteil in der Probe abhängig, sondern auch von der Menge des ihn anregenden Stoffes A. Weiterhin kann bspw. der Stoff B die Fluoreszenzwellen des Stoffes A absorbieren, sodass B einen negativen Einfluss auf die zu detektierende Strahlung des Stoffes A haben kann. Diese Interaktion kann nur berücksichtigt werden, wenn die zu messenden Matrices mit dem Kalibrierungsstandard übereinstimmen (Prohl 2000).

Kalibrierung

Da die Röntgenfluoreszenzanalyse von Lanthan und Gadolinium in Sedimenten noch nicht in die Labor- und Testroutine der Arbeitsgruppe AAT integriert ist, musste das XRF zunächst kalibriert werden. Hierzu wurde ein Standard gemessen, dessen Zusammensetzung bekannt ist. Die gemessenen Werte wurden anschließend mit den vorliegenden Analyseergebnissen abgeglichen. Aus dem Abgleich der mit dem XRF gemessenen Werte und der Analyse Ergebnisse des Standards wurde ein Korrekturfaktor ermittelt. Für die Kalibrierung sind die Standards NIST2710a und NIST2711a zur Anwendung gekommen. Diese wurden vom

„National Institute of Standards and Technology“ (NIST), aus den USA, bezogen. Die Kalibrierung erfolgte im Modus „Geochem La Gd Ce“ für das Model „REE“ mit der geräteinternen Software. Die Messparameter zur Kalibrierung Lanthans können der Tab. 10 entnommen werden.

Die Massenanteile des Elements Gadolinium sind in den zur Verfügung stehenden NIST-Standards in zu geringen Massenanteilen enthalten, um sie mit dem XRF detektieren zu können. Somit konnte anhand der NIST-Standards kein Korrekturfaktor für Gd ermittelt werden. Zur Kalibrierung von Gd wurde daher eine eigene Probe, auf Grundlage von Sediment aus dem Herrenteich in Reinfeld, erstellt. Das Sediment wurde zunächst in Petrischalen getrocknet, gemörsert und anschließend homogenisiert (vgl. Abb. 13).



Abb. 13: Homogenisierung des Herrenteich-Sediments

Es wurden 5 Proben mit den Gd-Endkonzentrationen von 500 mg/kg, 250 mg/kg, 125 mg/kg, 62,5 mg/kg und 31,125 mg/kg erstellt. Hierzu wurde der Gd AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) Standard (1000 mg / L Gd in 2 % HNO₃) in verschließbaren PE-Laborröhrchen (Hersteller KartellLabware®) vorgelegt und mit 10 % Ethanol Lösung auf 5 ml aufgefüllt. Anschließend wurden je 10 g des trockenen Sedimentes aus dem Herrenteich eingewogen, auf die Gd Verdünnung gegeben und 2 ml 10 % Ethanol hinzugefügt, sodass sich die Proben besser homogenisieren ließen. Anschließend wurde es durch kräftiges schütteln vermengt. Das mit Gd versetzte Sediment wurde nun offen unter dem Abzug zum Abtrocknen stehen gelassen. Nachdem dieses nach drei Tagen abgetrocknet war, wurden die erstellten Kalibrierproben wieder zerkleinert, homogenisiert und für die XRF-Messung in die Analysegefäße abgefüllt.

Tab. 10: Einstellungen zur Kalibrierung

Datum	12.07.2016
Messung	#23 NIST2710a
Messgerät	Olympus XRF Delta Professional
Modus	Geochem La, Ce, Gd
Modell	REE
Software	Geräteinterne Software
Beam 1	Max.: 30 s
Beam2	Max: 90 s
Wiederholungen	6
Weiteres	Probe wurde vor jeder Wdh. Gedreht

Probenanalyse

Das Ziel der Messungen mit dem XRF-Messgerät war es, die Anteile von Lanthan und Gadolinium der im Rahmen dieser Arbeit genommenen Sedimentproben zu analysieren. Zunächst wurden die zu messenden Sedimentproben wie oben beschrieben getrocknet und homogenisiert. Anschließend wurden die Proben in die Messgefäße gefüllt und mit Thin-Film verschlossen. Die Proben wurden mit ihren Identifikationsnummern gekennzeichnet um eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten. Aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen der Partikel innerhalb einer Sedimentprobe kann es zu einer Schichtung nach Partikelgrößen kommen (Kalnicky, Singhvi 2001). Um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel im Probengefäß zu erreichen, wurden die Proben daher direkt vor der Messung durch Drehung um die vertikale Achse noch einmal homogenisiert. Dies ist wichtig, da die Röntgenfluoreszenzmessung nur wenige Millimeter in die Probe eindringt und dadurch nur die sich im unteren Teil der Probe befindenden Partikel erfasst werden. Sind die Partikel mit unterschiedlicher Korngröße inhomogen in der Probe verteilt kann kein für die Probe repräsentatives Messergebnis erzielt werden.

Zur Messung wurde die Sedimentprobe auf die Membran des XRF gelegt. Die Röntgenstrahlung wird durch eine Bleikammer abgeschirmt. Auf Abb. 14 ist das Röntgenfluoreszenzmessgerät im Laboreinsatz zu sehen. Jede Messung umfasste vier Wiederholungen, zwischen denen die Probe gedreht wurde. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass unterschiedliche Bereiche der Probe analysiert und eine inhomogene Verteilung des Lanthan bzw. Gadolinium in der Auswertung erkannt wird. Die Messeinstellungen und Messparameter am XRF sind der Tab. 11 zu entnehmen.



Abb. 14: Olympus XRF Professional im Laboreinsatz

Tab. 11: Einstellungen zur Sedimentprobenanalyse

Datum	12.07.2016 und 13.07.16
Messgerät	Olympus XRF Delta Professional
Modus	Geochem La, Ce, Gd
Modell	REE
Software	Geräteinterne Software
Beam 1	Max.: 30 s
Beam2	Max: 90 s
Wiederholungen	4
Weiteres	Probe wurde vor jeder Wdh. Gedreht

2.6 Identifikation von SEE Anomalien

Um Informationen über den anthropogen beeinflussten Anteil der Lanthan- und Gadoliniumkonzentration in den Proben zu gewinnen, ist es notwendig, die geogene Umweltkonzentration zu ermitteln. Hierzu können die benachbarten Elemente zur Interpolation genutzt werden. Da Lanthan als leichtestes der Lanthanoide keine zwei SEE- Nachbarn hat und Cerium als nicht trivalentes Lanthanoid aufgrund seiner abweichenden Eigenschaften dazu nicht geeignet ist, ist eine Interpolation mit den Nachbarelementen von Lanthan nicht möglich. Kulaksız und Bau (2011) ziehen daher Elemente mit höheren Ordnungszahlen heran

und ermitteln die geogene Lanthankonzentration durch Extrapolation mit Praseodym und Neodym. Diese Vorgehensweise in dieser Arbeit ist nicht möglich, da keine Analysedaten für Praseodym vorliegen.

Es wurde daher die natürliche Lanthankonzentration nach Klaver et al. (2014) bestimmt. Dabei wurde die repräsentative Zusammensetzung der North American Shale Composit (NASC) herangezogen. Die Zusammensetzung der NASC kann auch für Sedimente angenommen werden (Condie 1991). Abweichend von der Vorgehensweise in Klaver et al. (2014) wird anstelle des Neodyms das Element Samarium als Referenz verwendet. Zwischen den Elementen Lanthan und Samarium besteht in der NASC eine sehr hohe Korrelation (Korrelationsfaktor 0,97). Die geogene Lanthankonzentration wurde mit der Formel [1] bestimmt. Sm entspricht dem Samariumgehalt der für diese Arbeit genommenen Proben, La^* bzw. Gd^* sind die errechneten natürlichen Konzentration und La_{nasc} , Gd_{nasc} und Sm_{nasc} entsprechen der Konzentration der Elemente in der „North American Shale Composit“ nach Gromet et al. (1984).

$$La^* = \frac{Sm}{Sm_{nasc}} * La_{nasc} \quad [1]$$

Zur Bestimmung der geogenen Gadoliniumanomalien beziehen sich Klaver et al. (2014) auf die Elemente Sm und Tb. Da Tb im Rahmen dieser Arbeit nicht erfasst wurde, erfolgte die Bestimmung der geogenen Gadoliniumkonzentrationen sinngleich zur Bestimmung der Lanthankonzentration:

$$Gd^* = \frac{Sm}{Sm_{nasc}} * Gd_{nasc} \quad [2]$$

Der nicht geogene Anteil der SEE Konzentration wurde mit folgenden Formeln errechnet:

$$La_{Ano} = La - La^* \quad [3]$$

$$Gd_{Ano} = Gd - Gd^* \quad [4]$$

La_{Ano} und Gd_{Ano} ist der errechnete nicht geogene Anteil der Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen der Proben. Diese Anomalien entstehen durch anthropogene Emissionen und natürliche Anreicherungen. Eine Unterscheidung zwischen diesen kann nicht getroffen werden (Kulaksız, Bau 2011).

3. Ergebnisse

3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

3.1.1 Kalibrierung

Kalibrierung Lanthan

Die XRF Analyse ohne Einstellung eines Korrekturfaktors ergab eine Konzentration von $537 \text{ mg/kg La} \pm 93 \text{ mg/kg La}$. Das Datenblatt des Kalibrierstandards „NIST 2710a“ gibt eine Lanthankonzentration von $30,607 \text{ mg/kg La} \pm 12 \text{ mg/kg La}$ an. Aus dem Quotient dieser beiden Werte ergibt sich der Korrekturfaktor 0,06. Das Messergebnis der Lanthankonzentration des zur Überprüfung des Faktors analysierten „NIST2711a“ weichte mit eingestelltem Korrekturfaktor um zehn Prozent von den im Datenblatt angegebenen Analyseergebnissen ab.

Kalibrierung Gadolinium

Der Korrekturfaktor ist lediglich eine rechnerische Korrektur des Analyseergebnisses eines Stoffanteils. Der Faktor für Gadolinium wurde empirisch identifiziert, da sich rechnerisch kein korrekter Wert ermitteln lies. Es wurde anhand der selbst erstellten Kalibrierproben der Faktor drei ermittelt. In Tab. 12 sind die Daten der Messungen aufgeführt dabei ist die Messgenauigkeit der ausgegebene Wert des XRF-Messgerätes. Bei der mit einer Konzentration von 250 mg/kg Gd dotierten Probe weicht der unter Einbeziehung des Korrekturfaktors gemessene Wert um 35 % von der tatsächlichen Konzentration ab. Dagegen liegt die Abweichung bei der mit 500 mg/kg Gd dotierten Probe mit 536 mg/kg bei 7 % und die Abweichung der mit 125 mg/kg Gd dotierten Probe bei 3%. Es zeigte sich, dass die untere Nachweisgrenze des XRF für Gd zwischen $62,5 \text{ mg/kg}$ und 125 mg/kg liegt.

Tab. 12: Messergebnisse XRF-Kalibrierung Gadolinium

Dotiert mit Gd [mg/kg]	XRF Messwert ohne Faktor		XRF-Messwert Faktor 3	
	Gd [mg/kg]	Messungenauig- keit[mg/kg]	Gd [mg/kg]	Messungenauigkeit [mg/kg]
500	265	11	521	33
	235	10	594	34
	225	10	493	33
Mittelwert	242	11	536	33
250	144	10	412	34
	155	10	387	33
	143	10	346	33
Mittelwert	147	10	382	33
125	*	301	92	28
	27	8	175	31
	27	8	121	29
Mittelwert	*	117	129	29
62,5	*	285	*	1107
	*	323	*	1047
	*	300	*	1019
Mittelwert	*	303	*	1057
31,25	*	324	*	1073
	*	313	*	1104
	*	306	*	1600
Mittelwert	*	314	*	1089

* Messwert unterhalb der Nachweisgrenze. Der unter Messungenauigkeit eingeordnete Wert zeigt in diesen Fällen die durch das Gerät ausgegebene untere Nachweisgrenze.

3.1.2 Adsorption von Lanthan und Gadolinium an Polypropylen (PP)

Die Tab. 13 zeigt die Ergebnisse der Überprüfung des Adsorptionsverhaltens von Lanthan und Gadolinium an Polypropylen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Gemessen wurde der Wandausschnitt eines Polypropylen Röhrchens, das zuvor mit dotiertem Quarzsand (W4) gefüllt war. Die Messung #18 und #19 zeigen eine Konzentration von ungefähr 1000 mg/kg. Dies entspricht der Konzentration, mit dem der Quarzsand, der vorher in den Röhrchen war, dotiert wurde. Die unbenutzten Röhrchen weisen keine messbare Lanthan- oder Gadoliniumkonzentration auf. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich Gadolinium und Lanthan an Polypropylen anlagern. Daher sind Laborröhrchen aus PP nicht für Versuche mit

diesen Elementen geeignet und es wurden für die Biotests wie beschrieben Röhrchen aus PE genutzt.

Tab. 13: Messergebnisse XRF-Analyse Polypropylen Analyseröhrchen

Messung	Matrix	Element	Messwert [%]	+/- [%]
#5	W4/LaCl ₃ *7H ₂ O	La	*	
#18	PP-Wand La 1008 mg/kg	La	0,1171	0,0161
#19	PP-Wand Gd 1008 mg/kg	Gd	0,1147	0,0025
#21	PP-Wand unbenutzt	La / Gd	*	

* Messwert unterhalb der Nachweisgrenze

3.1.3 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Sedimentproben

In fünf der 13 untersuchten Sedimentproben aus dem Hamburger Stadtgebiet, deren Ergebnisse in Tab. 14 dargestellt sind, lag die Lanthankonzentration unterhalb der Nachweisgrenze des genutzten Röntgenfluoreszenzmessgerätes, sodass zu diesen Konzentrationen keine Aussage getroffen werden kann. In acht der Sedimentproben konnte Lanthan nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen zwischen 18 mg/kg La in den Proben „Barmbeker Stichkanal“ und „Osterbekkanal“ und 32 mg/kg La in der Probe „Veringkanal“. Gadolinium konnte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse mit dem „Olympus Delta Professionell“ in keiner der Proben nachgewiesen werden. Die Tabelle zeigt die Mittelwerte der Mess-Wiederholungen. Die vollständigen Messdaten können dem Anhang 1 entnommen werden.

Tab. 14: Mittelwerte der XRF-Analyseergebnisse für Lanthan

Std.-Nr.	Standort	Lanthan [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]
H13-16	Billbrookkanal	22,00	5,76
H14-16	Peutekanal	*	
H15-16	Veringkanal	32,00	4,39
H22-16	Raakmoorgraben	22,00	1,41
H23-16	Seebek	23,00	5,61
H24-16	Goldbekkanal	*	
H25-16	Barmbeker Stichkanal	18,00	2,06
H26-16	Osterbekkanal	18,00	2,06
H27-16	Bille	*	
H28-16	Norderloch	*	
H29-16	Haken	27,00	3,32
H36-16	Alte Süderelbe	22,00	2,48
H40-16	Eichbaumsee	*	

*Konzentration in einer oder mehr Messwiederholungen lag unterhalb der Nachweisgrenze

3.2 Ergebnisse der Sedimentuntersuchung mittels ICP-MS

Die Tab. 15 zeigt die Ergebnisse der mittels Induktiv gekoppelter Plasma- Massenspektrometrie (ICP-MS) nach Norm DIN EN ISO 17294-2:2005 untersuchten Proben. Diese Untersuchung der Sediment- und Wasserproben wurde durch das externe Labor „Gesellschaft für Bioanalytik mbH“ (GBA) durchgeführt. Untersucht wurden die Proben auf Lanthan, Gadolinium, Samarium und Terbium. In den Sedimentproben konnte für Terbium keine Konzentration ermittelt werden, da diese in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze von 0,0005 mg/kg lagen. Die Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in den untersuchten Wasserproben lagen ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenzen von 0,001 mg/l La bzw. 0,0001 mg/l Gd. Für Neodym und Samarium lagen sie, wie für Terbium, bei 0,0005 mg/l (siehe Tab. 15). Messunsicherheiten wurden durch das beauftragte Labor nicht angegeben und sind aus diesem Grund auch nicht in den Ergebnissen aufgeführt.

Die Abb. 15 gibt einen Überblick über die Konzentrationen von Lanthan und Gadolinium in den Sedimentproben. Die genauen Messergebnisse können der Tab. 15 entnommen werden. Die Lanthankonzentrationen liegen zwischen 22 mg/l La in der Probe „Raakmoorgraben“ und 4,1 mg/kg in den Proben „Seebek“ und „Goldbekkanal“. In der Probe „Alte Süderelbe“ wurde eine Konzentration von 19 mg/kg La gemessen. Die Konzentrationen der Proben „Haken“ (18 mg/kg La), „Bille“ (16 mg/kg La), „Veringkanal“ (15 mg/kg) und „Eichbaumsee“ (11 mg/kg La) liegen im oberen Bereich der gemessenen Werte. Die Sedimentproben aus dem Billbrookkanal und dem Barmbeker Stichkanal weisen 5,9 mg/kg bzw. 5,8 mg/kg auf. Die Probe Norderloch enthält 7,5 mg/kg La.

Die in den Sedimentproben gemessenen Gadoliniumkonzentrationen liegen zwischen 0,58 mg/kg Gd in der Probe „Seebek“ und 4,6 mg/kg Gd in der Probe „Raakmoorgraben“.

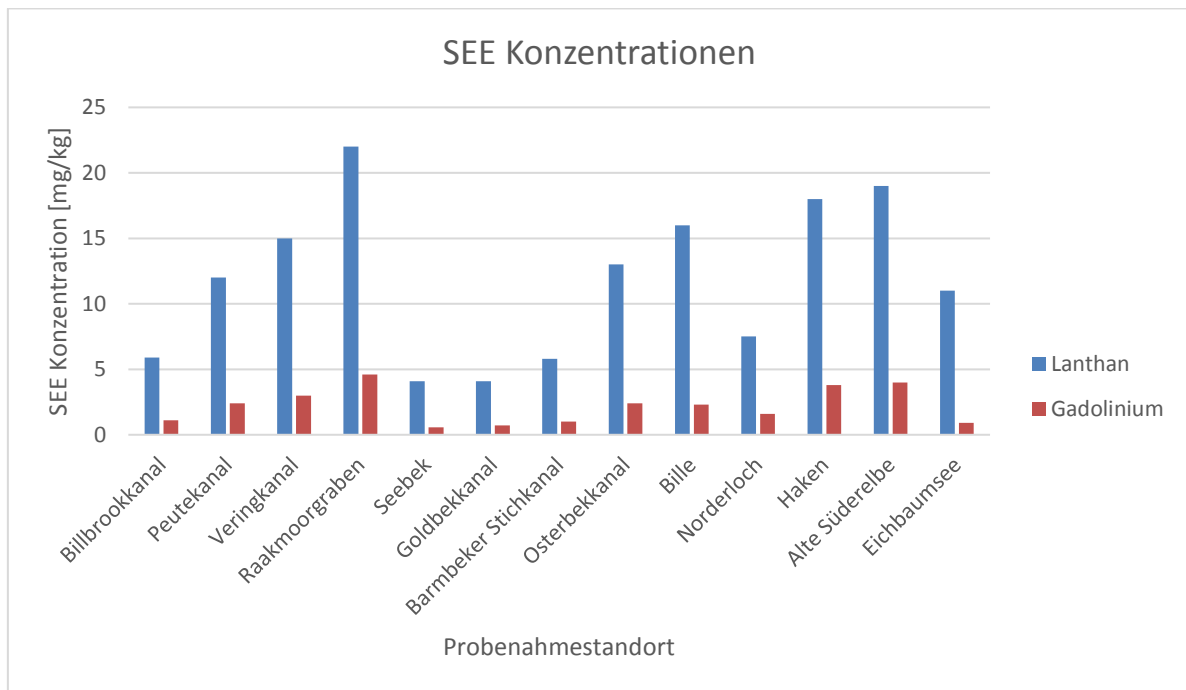


Abb. 15: Überblick über die mittels ICP-MS ermittelten Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in Sedimentproben

Tab. 15: ICP-MS Analyseergebnisse der Wasser- und Sedimentproben durch GBA

Matrix	Probennr.	Standort	La [mg/kg]	Gd [mg/kg]	Sm [mg/kg]	Nd [mg/kg]	Tb [mg/kg]
Sediment	H13-16	Billbrookkanal	5,9	1,1	1,2	6,8	<1
	H14-16	Peutekanal	12	2,4	2,8	14	<1
	H15-16	Veringkanal	15	3	3,4	18	<1
	H22-16	Raakmoorgraben	22	4,6	5,1	29	<1
	H23-16	Seebek	4,1	0,58	0,74	4,4	<1
	H24-16	Goldbekkanal	4,1	0,71	0,82	4,6	<1
	H25-16	Barmbeker Stichkanal	5,8	1	1,2	6,7	<1
	H26-16	Osterbekkanal	13	2,4	2,8	15	<1
	H27-16	Bille	16	2,3	3,1	22	<1
	H28-16	Norderloch	7,5	1,6	2	9,9	<1
	H29-16	Haken	18	3,8	4,6	24	<1
	H36-16	Alte Süderelbe	19	4	4,7	24	<1
	H40-16	Eichbaumsee	11	0,9	1,2	6,5	<1
Wasser	H39-16	Eichbaumsee	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005
	H38-16	Veringkanal	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005
	H37-16	Alte Süderelbe	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005
	H35-16	Trimet-Süd	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005
	H34-16	Trimet-West	<0,001	<0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005

3.3 Normalisierung

Die Abb. 16 zeigt die anhand von Samarium normalisierte Lanthan- und Gadoliniumkonzentration sowie die mittels ICP-MS gemessenen Konzentrationen der Sedimentproben. Ein Vergleich zeigt, dass die berechneten Konzentrationen, die für die geogenen Gehalte stehen sollten, in den meisten Proben höher sind als die tatsächlichen Lanthan und Gadoliniumkonzentrationen in den Sedimenten. Ausnahmen bilden die Probenstandorte Billbrookkanal, Seebek und Goldbekkanal, die alle geringe La-Konzentrationen von ca. 5 mg/kg aufweisen und bei denen gemessene und berechnete, theoretische Werte sehr ähnlich sind. Eine deutlich höhere Lanthankonzentration im Vergleich zu der vermeintlich geogenen zeigt die Probe aus dem Eichbaumsee. Für die Wasserproben konnte aufgrund fehlender Daten keine geogene Konzentration ermittelt werden.

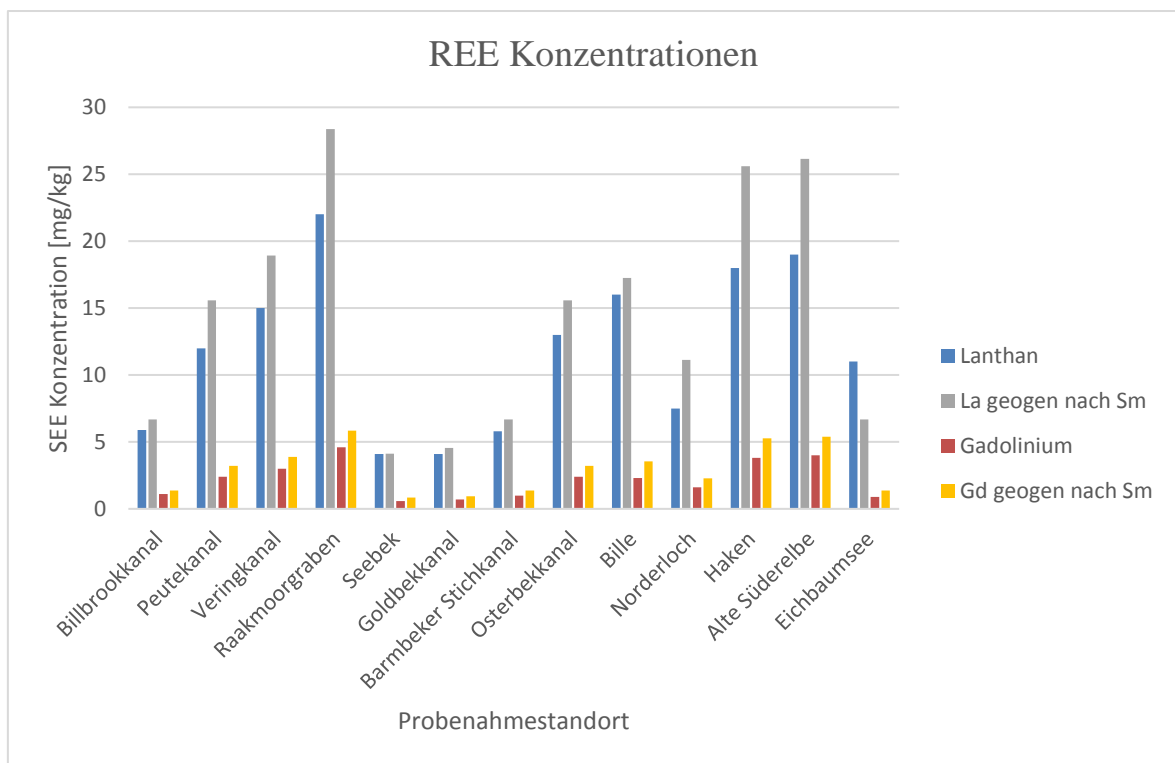


Abb. 16: Gegenüberstellung der mittels ICP-MS analysierten La und Gd Konzentrationen und der nach Sm normalisierten Konzentrationen

Tab. 16: Gegenüberstellung der in den Sedimentproben enthaltenen La und Gd Konzentration und der durch Normalisierung errechneten Hintergrundkonzentrationen

Probennummer	Standort	La [mg/kg]	La*Geogen [mg/kg]	Gd [mg/kg]	Gd*Geogen [mg/kg]
H13-16	Billbrookkanal	5,90	6,68	1,10	1,37
H14-16	Peutekanal	12,00	15,58	2,40	3,21
H15-16	Veringkanal	15,00	18,92	3,00	3,89
H22-16	Raakmoorgraben	22,00	28,37	4,60	5,84
H23-16	Seebek	4,10	4,12	0,58	0,85
H24-16	Goldbekkanal	4,10	4,56	0,71	0,94
H25-16	Barmbeker Stichkanal	5,80	6,68	1,00	1,37
H26-16	Osterbekkanal	13,00	15,58	2,40	3,21
H27-16	Bille	16,00	17,25	2,30	3,55
H28-16	Norderloch	7,50	11,13	1,60	2,29
H29-16	Haken	18,00	25,59	3,80	5,27
H36-16	Alte Süderelbe	19,00	26,15	4,00	5,38
H40-16	Eichbaumsee	11,00	6,68	0,90	1,37

* Anhand Samarium normalisierte Konzentration

3.4 Ergebnisse der Biotests

3.4.1 Ergebnisse des LBT

Der durchgeführte Leuchtbakterientest erfüllt nicht alle Gültigkeitskriterien, da die Abweichungen der Probenparallelen in drei Fällen größer als drei Prozentpunkte sind. Die originalen Messdaten können dem Anhang 4 entnommen werden.

- Die Kontrollansätze auf der Platte „Gd 0,01-1“ (WR 1,14) erfüllt nicht das Gültigkeitskriterium einer mittleren Wachstumsrate $> 1,4$. Die Kontrollplatten sowie die anderen Probenplatten weisen eine $WR > 1,4$ auf.
- Der Variationskoeffizient der Kontrollansätze der Platte „DCP“ verfehlt mit 5,59 % das Gültigkeitskriterium (Variationskoeffizient $< 5\%$). Die Variationskoeffizienten der Kontrollen der anderen Platten sind kleiner 5 %. Darüber hinaus sind die Variationskoeffizienten der Testansätze zum Zeitpunkt T_3 teils deutlich größer als 5%.
- Die Änderung des pH-Wertes über den gesamten Testzeitraum ist $< 1,5$ und erfüllt damit das Gültigkeitskriterium.

Die mit Graphpad PRISM® ermittelten ökotoxikologischen Endpunkte sind der Tab. 17 zu entnehmen. Dem EC₅₀ liegt die im Programm hinterlegte Funktion „log(inhibitor) vs. Normalized response – Variableslope“ zugrunde. Der EC₁₀ und EC₂₀ wurde mit der Funktion „log(agonist)vs. Response – Find ECanything“ ermittelt.

Tab. 17: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des LBT

	La [mg/l]	Gd [mg/l]
EC ₁₀	3,2 mg/l	0,94 mg/l
EC ₂₀	7,34 mg/l	2,35 mg/l
EC ₅₀	57,5 mg/l	26,5 mg/l

Die Abb. 17 zeigt die im LBT ermittelten Hemmwirkungen von Lanthan und Gadolinium auf den Testorganismus *Aliivibrio fischeri*. Im Diagramm ist auf der Y-Achse die prozentuale Hemmung der Lumineszenz gegen die auf der X-Achse befindlichen Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen aufgetragen.

Die Hemmwirkung der Konzentrationen 0,008 mg/l und 0,08 mg/l betragen für La und Gd 15 %. Für Gd und La ist mit 12 % (La) und 7,5 % (Gd) bei einer Konzentration von 0,8 mg/l eine schwächere Hemmwirkung festzustellen als bei den beiden geringere Konzentrationen 0,08 mg/l und 0,008 mg/l. Von diesem Knick aus steigt die Hemmung bei 2,4 mg/l Gd auf 30 % an und steigt bei 8 mg/l Gd und 24 mg/l Gd auf eine Hemmung von knapp 50 %. Dagegen bleibt die Hemmwirkung des Lanthans bei einer Konzentration von 2,4 mg/l und 8 mg/l unter 20 % und steigt erst bei 24 mg/l auf 41 % an. Gd zeigt in seiner Hemmwirkung einen Sprung von 48 % Hemmung bei 24 mg/l auf 94 % Hemmung bei 80 mg/l, während die Hemmung Lanthans bei 80 mg/l noch bei 65 % liegt.

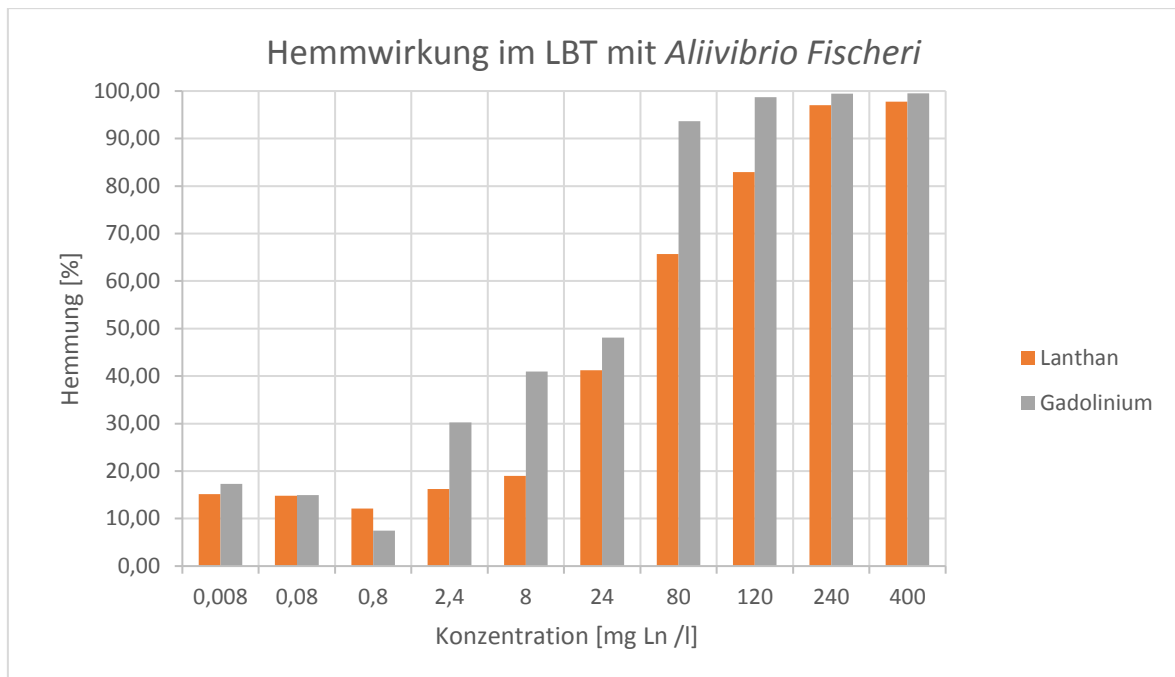


Abb. 17: Hemmung der Lumineszenz von La und Gd auf *Aliivibrio fischeri* nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten

Gadolinium zeigt bei einer Konzentration von 120 mg/l Gd eine nahezu hundertprozentige Hemmung. Lanthan zeigt dagegen erst bei 240 mg/l eine Hemmung von 97 %. Im Allgemeinen ist festzustellen, dass die Hemmwirkung auf die Lumineszenz von *A. fischeri* durch Gadolinium höher ist als die durch Lanthan. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass der ermittelte EC_{50} -Wert für Lanthan mit 57,5 mg/l deutlich über dem EC_{50} -Wert für Gd mit 26,5 mg/l liegt.

3.4.2 Ergebnisse des Algenwachstumshemmtests

AGI 1 vom 18.10.16

Der Test erfüllt nicht die Gültigkeitskriterien. Die mittlere Wachstumsrate je Tag ist kleiner als 1,4 und die Variationskoeffizienten der Kontrollansätze sind größer als fünf Prozent. Die Messdaten finden sich in Anhang 5.

- Die Kontrollansätze auf der Platte „Gd 0,01-1“ (WR 1,14) erfüllt nicht das Gültigkeitskriterium einer mittleren Wachstumsrate $> 1,4$. Die Kontrollplatten sowie die anderen Probenplatten weisen eine WR $> 1,4$ auf.
- Der Variationskoeffizient der Kontrollansätze der Platte „DCP“ verfehlt mit 5,59 % das Gültigkeitskriterium (Variationskoeffizient $< 5\%$). Die Variationskoeffizienten

der Kontrollen der anderen Platten sind kleiner 5 %. Darüber hinaus sind die Variationskoeffizienten der Testansätze zum Zeitpunkt T₃ teils deutlich größer als 5%.

- Die Änderung des pH-Wertes über den gesamten Testzeitraum ist < 1,5 und erfüllt damit das Gültigkeitskriterium.

Die mit Graphpad PRISM® mit der Funktion „log(agonist)vs. Response – Find ECanything“ ermittelten EC₁₀ und EC₂₀ Werte können der Tab. 18 entnommen werden. Anhand der Testergebnisse konnte für Gd und La kein EC₅₀ Wert ermittelt werden.

Tab. 18: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des AGI vom 18.10.2016

	La [mg/l]	Gd [mg/l]
EC ₁₀	0,23 mg/l	1,93 mg/l
EC ₂₀	0,74 mg/l	8,52 mg/l
EC ₅₀	*	*

* keine Werte vorhanden

Auf Abb. 18 sind die Hemmungen des durchgeführten Algentests mit *R. subcapitata* als Balkendiagramm dargestellt. Die Y-Achse zeigt die Hemmung und die X-Achse die eingesetzten Konzentrationen. Das Wachstum der mit Lanthan belasteten Untersuchungsproben schwankt im Bereich 0,01 mg/l La bis 0,08 mg/l La zwischen geringfügiger Hemmung und leichter Stimulation. Bei 0,24 mg /l La beträgt die Hemmung 16 %. Bei 0,8 mg/l La zeigt sich eine Hemmung von 12 %, die bei einer Konzentration von 2,4 mg/l auf 28 % Hemmung ansteigt. Zur nächst höheren Konzentration (8 mg/l La) steigt die Hemmung um knapp 50 Prozentpunkte auf 74 %. Die Hemmwirkung steigt bei den nächst höheren Konzentrationen (24 mg/l La und 80 mg/l La) nicht weiter an. Bei einer Konzentration von 240 mg/l zeigt Lanthan mit 86 % die höchste Hemmwirkung.

Bei den Gadoliniumkonzentrationen 0,01 mg/l Gd und 0,8 mg/l Gd zeigt sich eine Stimulation. Ab 0,24 mg/l Gd steigt die Hemmung über 5 % bei einer Konzentration von 0,8 mg/l Gd auf 11 % Hemmung bei einer Konzentration von 2,4 mg/l Gd an. Zur nächst höheren Konzentration (8mg/l) steigt die Hemmung auf 33 % an. Auf diesem Niveau bleibt die Hemmung bis zu einer Konzentration von 80 mg/l konstant. Die höchste Gd-Konzentration 240 mg/l bewirkt eine Wachstumshemmung von 60%.

Die Betrachtung der Hemmwirkungen über die Konzentration von 0,8 mg/l bis 240 mg/l führt zu dem Schluss, dass La eine größere Hemmwirkung auf *R. subcapitata* hat als Gd. Die Messdaten finden sich in Anhang 5.

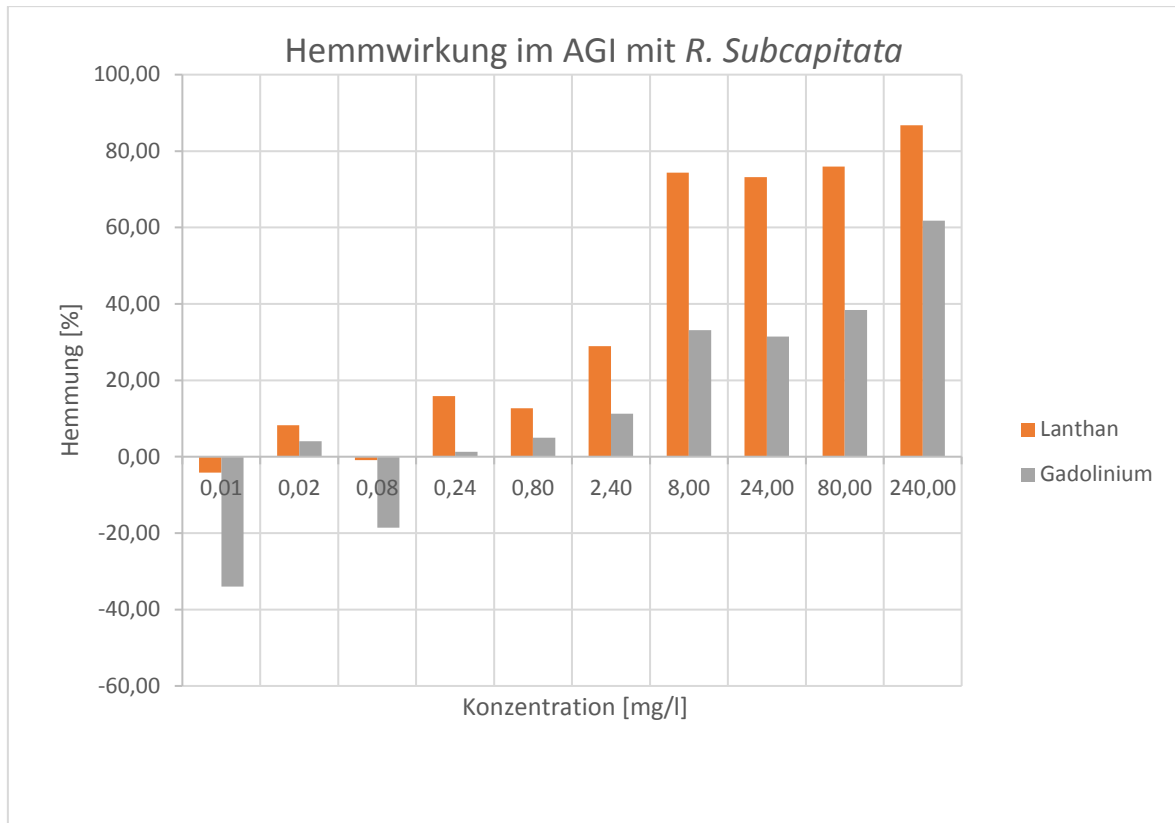


Abb. 18: Im AGI 1 ermittelte Hemmwirkungen von La und Gd auf *R. subcapitata*

AGI 2 vom 29.07.16

Die Ergebnisse des AGI vom 29.07.16 (AGI 2) erfüllen nicht die Gültigkeitskriterien:

- Die Kontrollansätze auf den Platten "La 0,01-1" (WR 1,24) und DCP (WR 1,4) erfüllen nicht das Gültigkeitskriterium einer mittleren Wachstumsrate $> 1,4$. Die Kontrollplatte sowie die anderen Probenplatten weisen eine $WR > 1,4$ auf.
- Der Variationskoeffizient der Kontrollansätze der Platte „La 0,01-1“ verfehlt mit 14,07 % das Gültigkeitskriterium (Variationskoeffizient $< 5\%$) deutlich. Die Variationskoeffizienten der Kontrollen der anderen Platten sind kleiner 5 %. Darüber hinaus sind die Variationskoeffizienten der Testansätze zum Zeitpunkt T_3 teils deutlich größer als 5%.
- Die Änderung des pH-Wertes über den gesamten Testzeitraum ist $< 1,5$ und erfüllt damit das Gültigkeitskriterium.

Tab. 19 zeigt die mit Graphpad PRISM® ermittelten EC_{10} , EC_{20} und EC_{50} -Werte. Die EC_{50} -Werte wurden mit der Funktion „log(inhibitor) vs. Normalized response“ ermittelt. Für die

EC₂₀ und EC₁₀-Werte wurde die Funktion „log(agonist)vs. Response – Find ECanything“ angewandt. Für Gadolinium konnten keine EC₁₀ und EC₂₀ Werte ermittelt werden.

Tab. 19: Mit Graphpad PRISM® ermittelte Ökotoxikologische Endpunkte für La und Gd auf Basis der Hemmwerte des AGI vom 26.7.2016

	La [mg/l]	Gd [mg/l]
EC ₁₀	0,7 mg/l	*
EC ₂₀	2,6 mg/l	*
EC ₅₀	34,2 mg/l	6,77 mg/l

* keine Werte vorhanden

Die Abb. 19 zeigt auf der Y-Achse die ermittelten Hemmwirkungen von La und Gd auf den Testorganismus *R. subcapitata* in Abhängigkeit der auf der X-Achse dargestellten Konzentrationen. Die Messergebnisse dieses Tests befinden sich im Anhang 5. Die Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von denen des am 18.10.2016 durchgeführten Algenwachstumshemmtests. Für Lanthan zeigte sich bei den Konzentrationen 0,008 mg/l La, 0,024 mg/l La und 0,08 mg/l La eine Stimulation. Gadolinium bewirkte in den Konzentrationen 0,008 mg/l Gd und 0,08 mg/l Gd eine leichte Stimulation und in der Konzentration 0,024 mg/l Gd eine geringfügige Hemmung der Fluoreszenz. Bei einer Konzentration von 0,24 mg/l zeigte Lanthan eine Hemmung von 8,3 % während Gadolinium mit 0,5 % Hemmung nahezu keine Wirkung auf den Testorganismus hatte. Während bei der Konzentration von 2,4 mg/l La mit 26 % eine deutliche Hemmung zu erkennen ist, ist die Hemmwirkung Gadoliniums bei dieser Konzentration nahe null. Zur nächst höheren Konzentration von 8 mg/l macht Gadolinium einen Sprung auf 78 % Hemmung. Bei 24 mg/l Gd und 80 mg/l Gd bleibt die Hemmung auf diesem Niveau. Bei einer Konzentration von 240 mg/l Gd nähert sich die Wirkung mit 97 % der absoluten Fluoreszenzhemmung an. Lanthan zeigt seine größte Hemmwirkung mit 57 % bei einer Konzentration von 8 mg/l La. Diese fällt bei 24 mg/l La auf 43 % und steigt bei 80 mg/l La wieder auf eine Hemmung von 57 % an. Für die Konzentration 240 mg/l La konnte die Hemmwirkung nicht ermittelt werden.

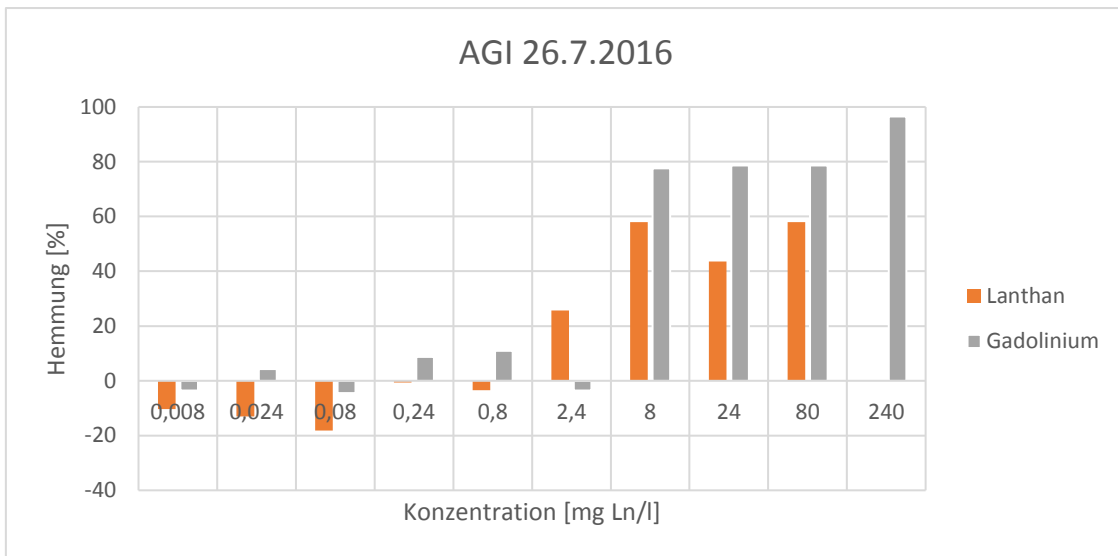


Abb. 19: Hemmung der Fluoreszenz im AGI (29.7.2916) mit der Algenart *R. subcapitata*

Diskussion

4.1 Eignung des XRF Delta Professional zur Analyse von Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in Sedimenten

Im Rahmen der zu untersuchenden Fragestellung nach der Relevanz der Lanthan und Gadoliniumkonzentrationen in den beprobten Gewässern ist die Analyse der genommenen Sedimentproben von zentraler Bedeutung. Wie sich herausgestellt hat stimmen die Analyseergebnisse der beiden angewandten Messmethoden (XRF, ICP-MS) nicht überein. Im folgenden Abschnitt werden insbesondere die Ergebnisse der durchgeführten Röntgenfluoreszenzmessung analysiert und mögliche Fehlerquellen diskutiert.

Die Abb. 20 zeigt die mittels ICP-MS ermittelten Lanthankonzentrationen neben den Messergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse. Bis auf die Messergebnisse der Proben „Alte Süderelbe“ und „Raakmoorgraben“ weichen die mit dem XRF ermittelten Lanthankonzentrationen, auch unter Einbeziehung einer Messungenauigkeit von 5 mg/kg, stark von den ICP-MS-Analyseergebnissen ab. Es wird aufgrund der Normierung des Messverfahrens davon ausgegangen, dass die durch das beauftragte Labor mittels ICP-MS ermittelten Konzentrationen korrekt sind.

Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Konzentrationen sind deutlich höher als die Ergebnisse der ICP-MS Analyse. Die Lanthankonzentrationen der Proben „Seebek“ und „Goldbekkanal“ betragen nach ICP-MS Analyse beide 4,1 mg/kg La. Trotz dieser identischen Stoffkonzentration konnte im Gegensatz zur Probe „Seebek“ mit dem XRF für den „Goldbekkanal“ keine Konzentration ermittelt werden.

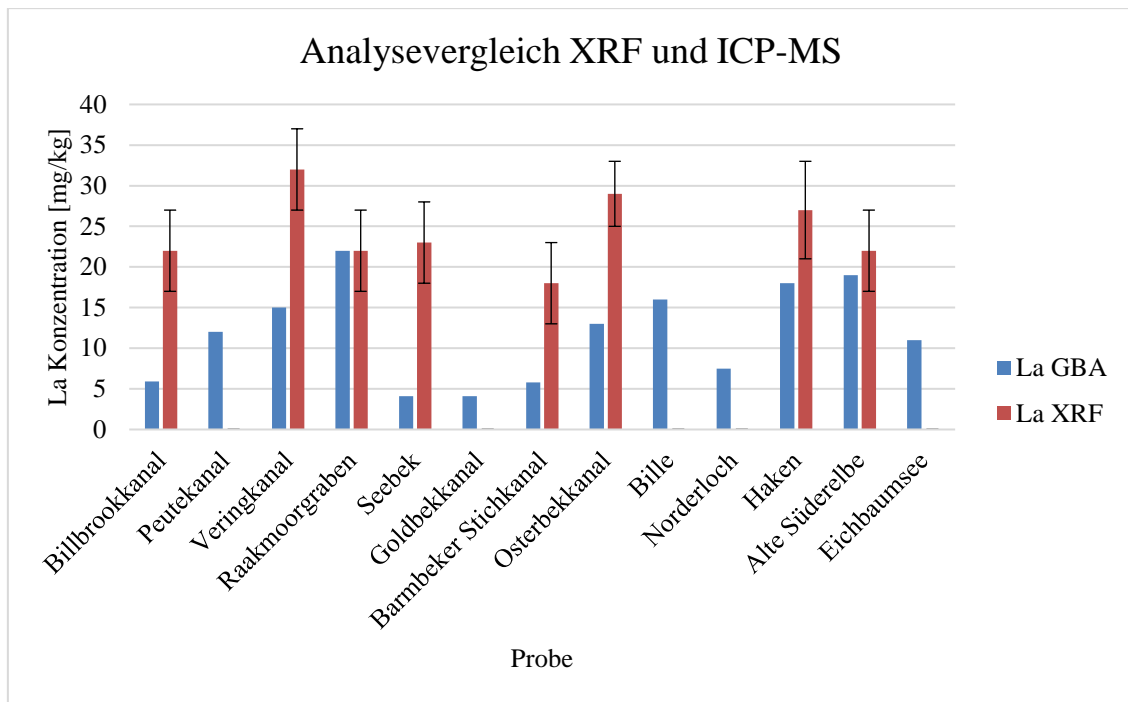


Abb. 20: Vergleich der mittels ICP-MS und XRF ermittelten Lanthankonzentration mit eingetragener XRF-Messungenauigkeit

Trotz der mit nur acht Proben durchgeführten Korrelationsanalyse wird durch das Diagramm (Abb. 21) deutlich, dass keine Korrelation (Korrelationskoeffizient 0,2) zwischen den Ergebnissen der ICP-MS Analyse und der XRF Messung besteht und somit den XRF- Ergebnissen nicht vertraut werden kann (Kalnicky, Singhvi 2001).

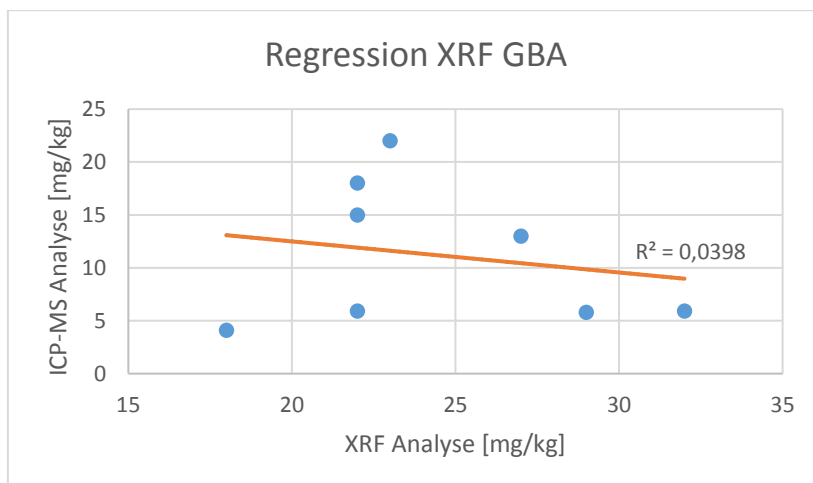


Abb. 21: Korrelation zwischen mittels ICP-MS und XRF ermittelten Lanthankonzentrationen

Da der Korrekturfaktor matrixabhängig ist, kann die unterschiedliche Korngrößenverteilung als Grund für die starken Abweichungen der XRF Messergebnisse von der Laboranalyse in Frage kommen (Kalnicky, Singhvi 2001). Bei den analysierten Sedimenten unterscheiden

sich die Korngrößenverteilungen stark. Beispielsweise liegt der Anteil der Fraktion $> 2000 \mu\text{m}$ zwischen 0,1 Massenprozent in der Probe „Peutekanal“ und zwischen 21 Massenprozent in der Probe „Norderloch“. Die Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ variiert zwischen 0,1 Massenprozent in der Probe „Seebek“ und 37 Massenprozent in der Probe „Peutekanal“. Da der Kalibrierstandard NIST 2710a eine Korngröße kleiner $74 \mu\text{m}$ hat (NIST 2009) und die Korngrößenverteilungen in den untersuchten Sedimentproben davon deutlich abweichen, wird vermutet, dass das Messergebnis durch die von Kalnicky und Singhvi (2001) beschriebenen Matrixeffekte beeinflusst wurde.

Mit sinkender Korngröße nimmt die Eindringtiefe der XRF-Strahlung in die zu analysierende Probe zu und der Matrixeffekt ab (Shaltout, Welz & Ibrahim 2011). Möglicherweise könnte eine bessere Homogenisierung des Probenmaterials erreicht und Matrixeffekte reduziert werden, wenn das Probenmaterial gemahlen wird. Im Rahmen eines zukünftigen Einsatzes sollte in jedem Fall darauf geachtet werden, dass die Matrix der Kalibrierungsprobe mit der zu messenden Probe besser übereinstimmt. Darüber hinaus sollte die Länge der einzelnen Messwiederholungen verlängert werden, da dies zu einer Absenkung der Detektionsgrenze und zu einer Verbesserung des Messergebnisses führt (Kalnicky, Singhvi 2001).

Gadolinium konnte mittels Röntgenfluoreszenzmessung in keiner der Proben ermittelt werden, da die Konzentrationen in den Sedimentproben unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Wie in den Ergebnissen der Kalibrierung für Gadolinium beschrieben, liegt diese zwischen $62,5 \text{ mg/kg}$ und 125 mg/kg . Bei der Analyse von Sedimentproben auf Lanthan und Gadolinium ist laut den Karten des „Geochemical Atlas of Europe“ (FOREGS Datenbank) für Norddeutschland mit Konzentrationen im Sediment zwischen $12,2 \text{ mg/kg La}$ und $17,5 \text{ mg/kg La}$ und $1,69 \text{ mg/kg Gd}$ und $3,46 \text{ mg/kg Gd}$ zu rechnen (Salminen, R. 2005). Da die Nachweisgrenze des XRF für Gadolinium oberhalb der zu erwartenden Konzentrationen liegt und aufgrund der Matrixprobleme keine vertrauenswürdigen Werte für Lanthan ermittelt werden konnten, ist die Röntgenfluoreszenz Analyse mit dem verwendeten Gerät in der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Art und Weise für die Untersuchung von Sedimentproben auf Lanthan und Gadolinium nicht geeignet.

4.2 Diskussion der Ergebnisse aus den Biotests

4.2.1 Algenwachstumshemmtest

In beiden durchgeführten Algentests wurden Stimulationen des Zellwachstums bei den Konzentrationen 0,008 mg/l bis 0,08 mg/l festgestellt. Eine Stimulation des Zellwachstums wurde auch schon in anderen Studien, wie der von Wilde et al. (2002). dokumentiert, die bei einer Exposition von bis zu 100 mg/l Gd eine Stimulation des Algenwachstums (*Chlorella pyrenoidosa* und *Scenedesmus quadricauda*) festgestellt haben. Dies passt auch dazu, dass SEE in Mischoxiden zur Leistungssteigerung in der Tiermast (Halle et al. 2003) und als Düngemittel (von Tucher, Schmidhalter 2005) eingesetzt werden.

Im zweiten Algentest (vom 26.07.2016) wurde zwischen den Konzentrationen 2400 $\mu\text{g/l}$ Gd und 8000 $\mu\text{g/l}$ Gd ein starker Anstieg der Hemmung festgestellt. Dieser starke Anstieg der Wachstumshemmung zeigt sich auch in dem von González et al. (2015) durchgeführten Algenwachstumshemmtest (vgl. Abb. 23). Die Zunahme der Hemmung auf 70 % liegt bei dem von González et al. (2015) durchgeführten AGI zwischen den Konzentrationen 1600 $\mu\text{g/l}$ Gd und 3200 $\mu\text{g/l}$ Gd. Zur nächst höheren Konzentrationsstufe (6400 $\mu\text{g/l}$) steigt die Hemmung im Algentest von González et al (2015) bei Verdoppelung der Gadoliniumkonzentration nur noch um zehn Prozentpunkte auf 80 %- 90 % an.

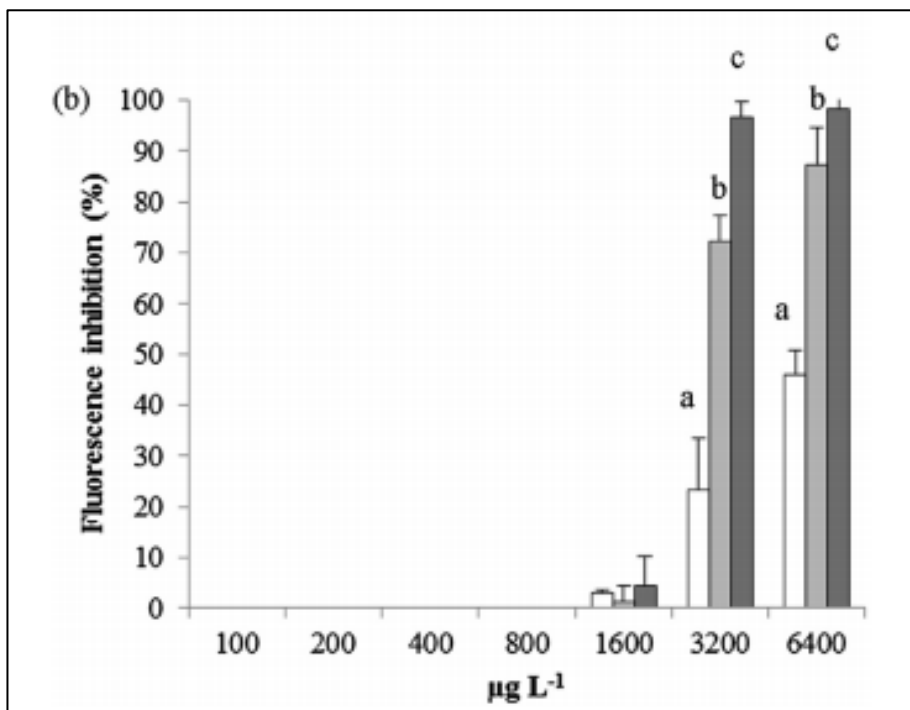


Abb. 22: Fluoreszenzhemmung *R. subcapitata* im AGI mit Ce(a), Gd(b) und Lu (c) aus González et al. (2015)

Die Abb. 23 zeigt, dass die in dem AGI dieser Arbeit festgestellte Hemmung in gleichem Maße von nahe null bei 2400 $\mu\text{g/l}$ auf 80 % Hemmung bei 8000 $\mu\text{g/l}$ Gd ansteigt. Um die Hemmwirkungen Gadoliniums deutlicher zu charakterisieren, sollten in weiteren Algenwachstumshemmtests zwischen den Konzentrationen 2400 $\mu\text{g/l}$ Gd und 8000 $\mu\text{g/l}$ Gd zusätzliche Verdünnungsstufen implementiert werden.

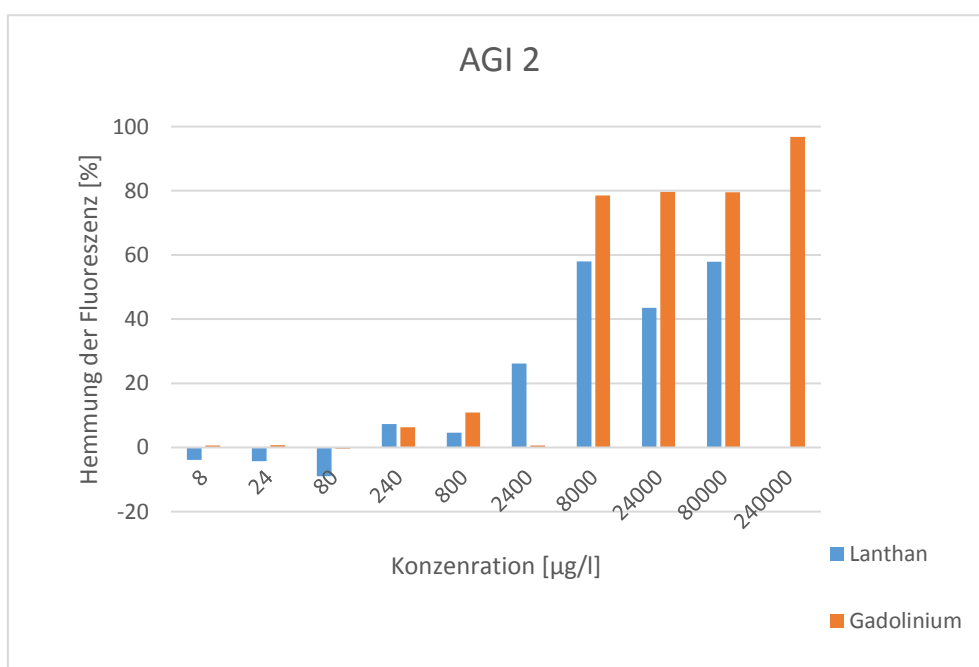


Abb. 23: Fluoreszenzhemmung *R. subcapitata* im AGI mit Gd und La (diese Arbeit AGI 26.07.16)

Der Anstieg der Hemmung durch Lanthan ist weniger sprunghaft. Für Lanthan wurde bei der höchsten Konzentration 80 mg/l La keine vollständige Hemmung erreicht, sodass höhere Lanthankonzentrationen eingesetzt werden sollten.

Als Gründe für die Abweichung von den Gültigkeitskriterien, insbesondere der zu hohen Variationskoeffizienten, können Ungenauigkeiten beim Pipettieren aufgrund mangelnder Laborpraxis nicht ausgeschlossen werden. Für die im AGI 1 vom 18.10.2016 als Fehler identifizierte niedrigere Hemmwirkung Gd im Vergleich zu der des La könnten Fehler in der Erstellung der Verdünnungsreihe der Grund sein.

4.2.2 Leuchtbakterientest

Der in dieser Studie ermittelte EC_{50} -Wert für Lanthan für den Organismus *Aliivibrio fischeri* beträgt 57,5 mg/l. Für Gadolinium wurde ein EC_{50} -Wert von 26,5 mg/l ermittelt. Der aus der Literatur für Lanthan zu entnehmende EC_{50} -Wert ist mit 5,56 mg/l (Weltje 2003) um den Faktor 10 niedriger als der in dieser Arbeit ermittelte EC_{50} -Wert. Möglicherweise ist dieser Unterschied in der Hemmwirkung durch den niedrigeren pH-Wert der Testansätze bei Weltje (2003) ($pH=5,5 \pm 1$) im Vergleich zum höheren pH-Wert der Testansätze des im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten LBT ($pH=7 \pm 2$) begründet. Wie die Abb. 24 zeigt, steigt die Konzentration der freien La^{3+} Ionen mit Absenkung des pH-Wertes von 7 auf 5,5 deutlich an. Da die freien Ionen die bioverfügbarste Speziation der Ln sind (Moermond et al. 2001) und die Bioverfügbarkeit entscheidend für eine Wirkung gegenüber Organismen ist (McGeer et al. 2004), ist die Toxizität von Lanthan und Gadolinium möglicherweise infolge des niedrigeren pH-Wertes im Testansatz bei Weltje (2003) höher.

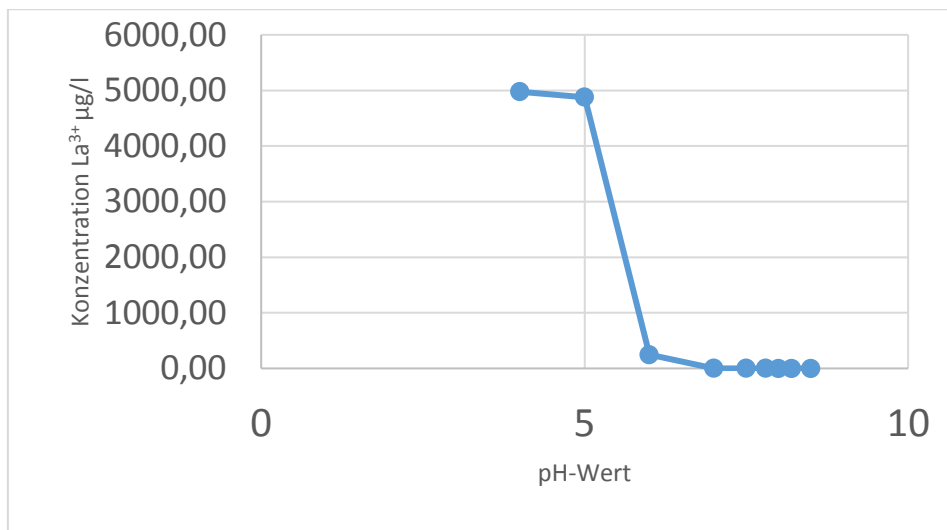


Abb. 24: Abhängigkeit der Ln^{3+} Konzentration vom pH-Wert. Die Ionen-Konzentration wurde mittels MINTEQ modelliert und durch die Arbeitsgruppe AAT zur Verfügung gestellt.

Die Abhängigkeit der Hemmung von der Konzentration folgt einer typischen Dosis-Wirkungsbeziehung mit Ausnahme der unteren Konzentrationsstufen von 0,008 mg/l bis 0,08 mg/l. Der bei La und Gd zu beobachtende geringfügige Rückgang der Hemmwirkung zwischen den Konzentrationen 0,08 mg/l und 0,8 mg/l (vgl. Abb. 25) wurde auch in anderen, durch die Arbeitsgruppe AAT durchgeführten, LBTs festgestellt (H. Tien, HAW-Hamburg, Persönliche Kommunikation, 25.10.2015).

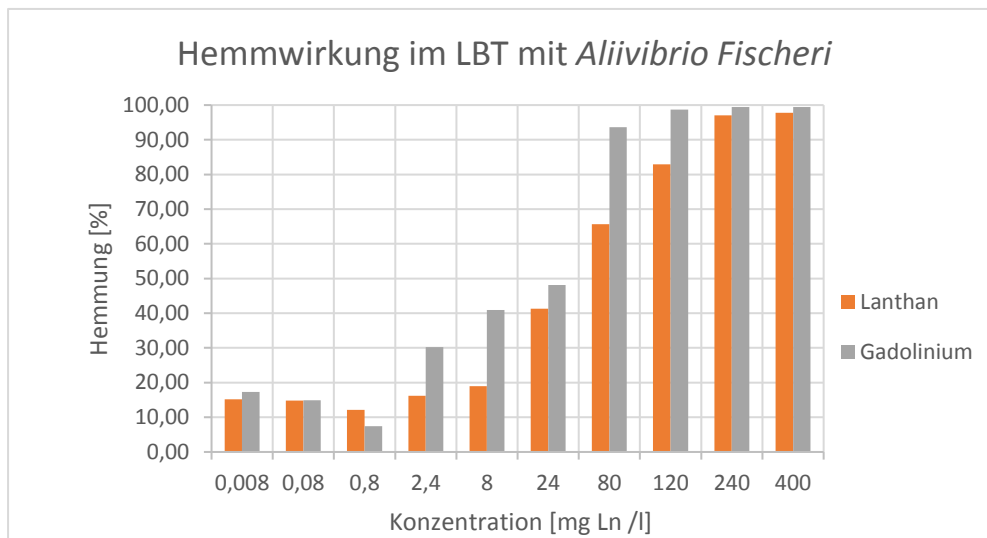


Abb. 25: Hemmung der Lumineszenz von La und Gd auf *Aliivibrio fischeri* nach einer Inkubationszeit von 30 Minuten

4.3 Diskussion der anthropogenen Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen mit Bezug auf potentielle Eintragspfade

Wie in der Einleitung erwähnt ist die Metallindustrie eine potentielle Quelle für Ln (Tyler 2004). Die Aufarbeitung von Kupfererz ist mit der Emission von anorganischen Schadstoffen wie Arsen, Kadmium und Blei, sowohl ins Wasser als auch in die Luft verbunden (BUA 2016). Der Kupferproduzent Aurubis konnte die Schwermetallfracht der in die Elbe eingeleiteten Abwässer am Standort Hamburg seit 1990 um rund 79 % reduzieren, leitet allerdings immer noch 0,3 g Blei und Arsen pro Tonne Kupfer in die Elbe ein (Jahr 2015). Dies ist nach eigenen Angaben unvermeidlich, da diese als Bestandteile des verarbeiteten Kupfererzes bei der Verhüttung anfallen und nicht vollständig aus den Abwässern entfernt werden können (Aurubis 2016). Ebenso wie die durch Aurubis eingeleiteten Schwermetalle sind auch Lanthan und Gadolinium in dem verarbeiteten Kupfererzkonzentrat vorhanden. Der Probenahmestandort Peutekanal liegt in direkter Nähe zur Kupfer Affinerie Aurubis. Die Sedimentprobe „Peutekanal“ weist nach Normalisierung, auf Basis der Stoffverhältnisse in der NASC, mit Bezug auf Samarium, keine anthropogenen Lanthan und Gadoliniumkonzentrationen auf. Daher konnte die Vermutung, dass die Kupferverhüttung erhöhte Umweltkonzentrationen der Metalle La und Gd zur Folge hat, durch die Beprobung am Peutekanal nicht bestätigt werden. Allerdings entwässert Aurubis nicht direkt in den Peutekanal sodass durch diese räumliche Trennung des Einleitungortes vom Probenahmestandort die anthro-

pogenen Einträge möglicherweise nicht erfasst wurden. Eine direkte Beprobung an den Einleitungsstellen hätte ein besseres Bild des anthropogenen Ln-Eintrags gezeigt. Dies war aber nicht möglich, da die östlichen Georgswerder Wetter und der Müggenburger Kanal im Rahmen der Probenahme nicht zugänglich waren.

Da das Aluminiumerz Bauxit auch SEE enthält (Borra et al. 2015), wurden die Proben in der Umgebung der Aluminiumhütte Trimet in der Annahme genommen, die Verarbeitung von Aluminiumoxid und die damit verbundenen Emissionen, führen zu erhöhten Lanthan und Gadoliniumkonzentrationen der angrenzenden Gewässer. Die Wassereinleitung durch Trimet erfolgt in die Alte Süderelbe, weshalb diese beprobt wurde. Die Flussabwärts dieser Einleitungsstelle genommenen Sediment und Wasserproben enthielten keine Ln- Anomalien, die auf eine anthropogene Verunreinigung hinweisen. Auch in den beiden Wasserproben „Trimet-Süd“ und „Trimet-West, die direkt an der Einleitungsstelle entnommen sind, wurden keine erhöhten Ln-Werte festgestellt. Nach Binneman (2013) endet der gesamte Anteil an SEE des verarbeiteten Bauxits im Rotschlamm, der als Abfallprodukt der Aluminiumoxid Herstellung entsteht. Eine Freisetzung von Ln im Zusammenhang mit der Aluminiumherstellung kann also ausschließlich durch eine Umweltkontamination durch Rotschlamm, wie bei dem Dambruch des Rotschlammstausees in Kólonar, Ungarn im Jahr 2010, erfolgen (Reuter 2010). Dieses Risiko besteht für Hamburg nicht, da es im Stadtgebiet keine Rotschlammdeponie gibt. Die Rotschlammdeponie in der Nähe von Stade liegt Flussabwärts von Hamburg, sodass eine Kontamination des Elbwassers in Hamburg durch diese ausgeschlossen ist

Die bei der Kohleverstromung entstehende Flugasche enthält Lanthan (206-286 mg/kg), weshalb diese als eine der neuen Quellen zur Gewinnung Seltener Erden diskutiert wird (Mayfield, Lewis 2013). Die Abluft wird auch in modernen Kohlekraftwerken nicht vollständig vom Feinstaub gereinigt (Tagesmittelgrenzwert des neuen Kohlekraftwerks Moorburg beträgt 10 mg/m³), sodass das beispielsweise das Kohlekraftwerk Moorburg (Süd Hamburg) laut seiner immisionsschutzrechtlichen Genehmigung eine Massenfracht von 0,13 kg Hg/h (Quecksilber in seinen Verbindungen) aufweist (FHH 2006). In einer Niederländischen Studie, die sich mit der Simulation des Flugascheausstoßes eines Steinkohlekraftwerkes befasst, wird der Anteil Lanthans am Abgasausstoß mit 0,0003 ng/m³ eine Potenz geringer angegeben als die Quecksilberemission mit 0,004 ng/m³ (Meij, te Winkel 2004). Unter der Annahme, dass man dieses Verhältnis auch auf den genannten Quecksilberausstoß im Kraftwerk Moorburg beziehen kann ergibt sich eine Lanthanemission im Bereich 10⁻² kg/h. Daher



Abb. 26: Übersicht über die Lage der Kupfer Affinerie Aurubis, dem Kohlekraftwerk Tiefstack und dem Probenahmestandort „Billbrookkanal“ mit eingezeichneter Windrichtung (blauer Pfeil)

ist auch das Kohlekraftwerk Tiefstack, in dessen Umgebung im Rahmen dieser Arbeit Proben genommen wurden, als eine potentielle Quelle anthropogener Lanthaneinträge anzusehen. An dem in Hauptwindrichtung (Südwest) (von Storch, Claußen 2009) des Kraftwerkes liegenden Standort „Billbrookkanal“ wurden allerdings keine anthropogenen Ln Konzentrationen identifiziert (vgl. Abb 26). Die Simulation der Abgasausbreitung anhand einer Schadstoffausbreitungssoftware könnte klären ob im Bereich des Probenahmestandortes „Billbrookkanal“ Emissionen durch die Abgase des Kraftwerkes zu erwarten sind. Da Tiefstack schon seit Anfang des 20. Jahrhunderts Kohlekraftwerkstandort ist (Vattenfall 2016) wäre weiterhin die Untersuchung von tieferen Sedimentschichten eine Möglichkeit historische SEE Einträge zu identifizieren. In Deutschland hat Kohle als Energieträger einen Anteil an der Stromversorgung von ca. 40 % (Holm 2015) und dementsprechend ist die Energieerzeugung aus Kohle auch überregional ein wichtiger Eintragspfad für Lanthan.

Da grade die Verhüttung von Erzen durch Aurubis (ehemals Norddeutsche Affinerie) sowie die geringere Abgasaufbereitung aus der Kohleverstromung in der Vergangenheit zu erheblich Schwermetallemissionen und damit unter Umständen auch zu SEE Emissionen geführt haben (BSU 2004), wäre die Untersuchung tieferer Sedimentschichten eine Möglichkeit, um historische Lanthan und Gadoliniumeinträge zu identifizieren (Bogdal et al. 2010)

Eine mögliche Quelle für Gadolinium ist die Verwendung als Bestandteil von PKW Katalysatoren wie sie von Thomsen (2016) genannt wird. Die Menge des in den Katalysatoren enthaltenen Gd nimmt proportional zu der Zahl der gefahrenen Kilometer ab (Thomsen 2016). Daher kann von einer Emission in die Umwelt ausgegangen werden. Die Sedimentproben „Goldbekkanal“ „Seebek“ „Osterbekkanal“ und „Barmbeker Stichkanal“, die aus Stadtteilen stammen, die mehrheitlich durch Wohngebiete genutzt sind und in den stark durch PKW befahrenen Innenstadtbereichen liegen, weisen keine La und Gd Anomalien auf.

Kulaksız und Bau (2011) haben im Rhein, flussabwärts der Stadt Worms, eine stark erhöhte Lanthankonzentration gemessen und diese auf die Abwassereinleitung von Grace GmbH & Co KG zurückgeführt. Das Unternehmen stellt unter anderem Lanthan- / Zeolith-Katalysatoren (FCC) her, die in der Erdölraffinerie eingesetzt werden. Die dort gemessenen Lanthan Konzentrationen sind zu 98 % anthropogenen Ursprungs und bis an die Deutsch-Niederländische Grenze (400 km Flussabwärts) als erhöhte Umweltkonzentration zu messen. Für Hamburg ist diese Eintragsquelle nicht von Relevanz, da im Stadtgebiet keine FCC-Katalysatoren produzierende Industrie ansässig ist. Allerdings haben Olmez et al. (1991) anthropogene Emissionen der leichten SEE durch Abgase und Abwasser von Erdölraffinerien in Sedimenten identifiziert. Diese potentielle La-Quelle hat für Hamburg auch Relevanz, da sich im Hafen, an der Süderelbe die Rohölverarbeitende Holborn Europa Raffinerie® befindet. Da der FCC-Katalysator auch in Erdölendprodukte wie z.B. Heizöl und Benzin gelangt, hat die Verwendung Lanthans in FCC-Katalysatoren zudem auch eine indirekte La-Emission durch PKW Abgase zur Folge (Kitto et al. 1992).

Die Sedimentprobe „Eichbaumsee“ ist die einzige Probe, die eine positive Anomalie (4,5 mg/kg La) zeigt. Der Eichbaumsee wurde im November 2010 aufgrund einer starken Phosphat-Belastung mit Phoslock© saniert (Phoslock 2016). Diese bewusste Applikation des La³⁺ - haltigen Mittels (Afsar, Groves 2009) wird durch den Autor als Ursache für die erhöhten Lanthankonzentrationen angesehen.

Die Anwendung von Ln-haltigen Düngemitteln, wie sie in China praktiziert wird (Qiang et al. 1994) hat für Hamburg keine Bedeutung, da deren Einsatz außer in Modelprojekten nicht genehmigt ist. Dennoch ist die Landwirtschaft ein auch für Hamburg nicht irrelevanter Eintragspfad, da Abdel-Haleem et al. (2001) Lanthan als Verunreinigungen in Phosphat Düngern gefunden haben. Da diese in großen Mengen in der Landwirtschaft zum Einsatz kommen ist der jährliche Eintrag in die Umwelt größer als der infolge der bewussten Applikation als Düngemittelzusatz (Tyler 2004). Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden Wasser und

Sedimentproben vermehrt in urban und industriell geprägtem Gebiet genommen. Der direkte Eintrag Lanthans in Form von Phosphatdüngern ist im Vergleich zum höheren Düngemiteleinsatz in Flächenländern als eher gering einzuschätzen und Einträge aus dem Oberlauf der Elbe werden aufgrund der geringen Mobilität Lanthans, infolge der starken Adsorption im Sediment nur wenig verschleppt (Gonzalez et al. 2014).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in keiner der Wasser- und Sedimentproben eine positive Gadoliniumanomalie festgestellt. Dies steht im Gegensatz dazu, dass Studien zeigen, dass in vielen Oberflächengewässern urban geprägter Räume (Möller et al. 2000, Klaver et al. 2014) sowie im Grundwasser der Stadt Berlin (Knappe et al. 2005, Bau, Dulski 1996) Gadoliniumanomalien zu finden sind. Die Werte liegen zum Teil zwei Größenordnungen über den natürlichen Hintergrundkonzentrationen (Kulaksız, Bau 2007). Ein Großteil des Gadoliniumeintrags wurde auf die Verwendung als Kontrastmittel in der Magnet Resonanz Tomographie (MRT) zurückgeführt (Kümmerer, Helmers 2000). Dort wird es als stabiler Gd-Komplex injiziert, über die Nieren ausgefiltert- und wieder ausgeschieden. Da die Abwasserbehandlung das gebundene Gadolinium nicht eliminieren kann, gelangt es über das Abwasser in die Umwelt (Kulaksız, Bau 2007, Möller et al. 2000).

Die Abwässer der Stadt Hamburg werden über den zentralen Klärwerkverbund Köhlbrandhöft-Dradenau gereinigt und in den Köhlbrand eingeleitet (FHH 2015). Die Einleitung erfolgt damit wie auf Abbildung 27 zu sehen Flussabwärts aller im Rahmen dieser Arbeit beprobten Standorte. Dies kann erklären, warum in den Umweltproben keine positiven Gadoliniumanomalien gefunden wurden, da deren Ursprung nach Kümmerer und Helmers (2000) zu einem Großteil auf den Eintrag von MRT-Kontrastmitteln zurückzuführen ist. Eine Sediment- und Wasserbeprobung in der Nähe- und Flussabwärts der Einleitungstelle hätte Informationen über die Einleitung von anthropogenem Lanthan- und insbesondere Gadoliniumkonzentrationen über die Kanalisation liefern können.

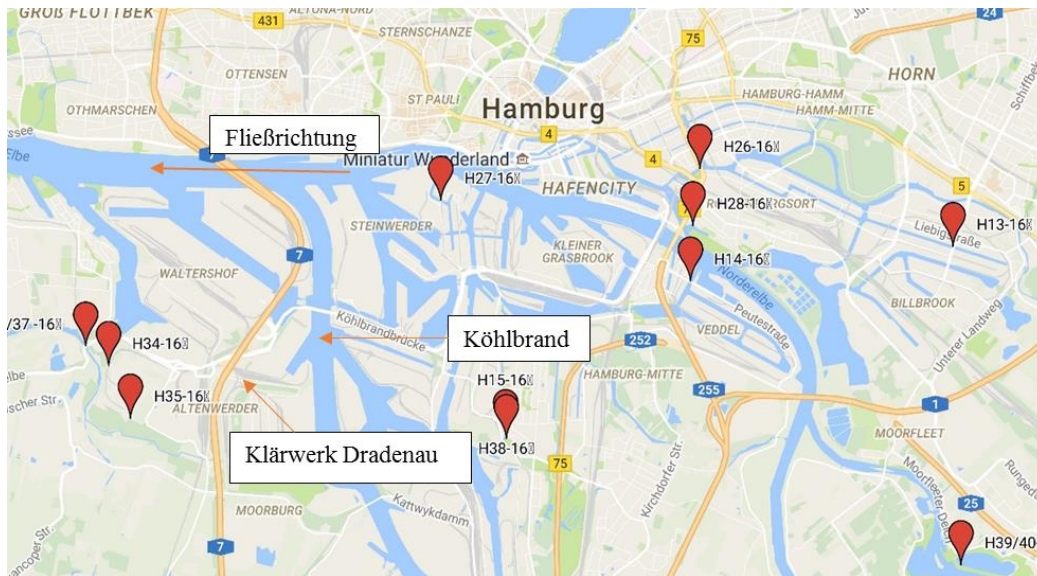


Abb. 27: Überblick über Probenahmestandorte mit eingezeichneter Fließrichtung der Elbe

Wie sich gezeigt hat wurden die Probenahmestandorte nicht repräsentativ für die Ln Emissionen in Hamburg ausgewählt, da Beispielsweise die Hauptemissionsquellen für Gd in Form von MRT-Kontrastmitteln und der für La möglicherweise relevante Eintragungspfad durch Phosphat Dünger nicht erfasst wurden. Die Hypothese, dass Kohle als Energieträger ein relevanter Eintragungspfad für Lanthan ist hätte besser untersucht werden können, wenn auch, unter Einbeziehung der Hauptwindrichtung, Proben in der Nähe des Kohlekraftwerks Moorburg genommen worden wären. Dagegen wurde die Vermutung, die Behandlung des Eichbaumsees mit Phoslock® spiegelt sich in einer positiven Lanthananomalie wieder bestätigt.

4.4 Umweltrisikobewertung der Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen im Hamburger Stadtgebiet

Die Risikobeurteilung von Lanthan und Gadolinium nach dem „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ (TGD) der Europäischen Kommission (Europäische Kommission 2003) basiert auf dem Vergleich der zu erwartenden Umweltkonzentrationen (*Predicted environmental Concentration* PEC) mit den Konzentrationen, bei denen davon ausgegangen wird, dass sie keinen negativen Effekt hervorrufen (*Predicted No Effect Concentration* PNEC). PNEC-Werte werden aus ökotoxikologischen Hemmwerten ermittelt, die durch einen Sicherheitsfaktor geteilt werden. Die Höhe dieses Sicherheitsfaktors ist davon abhängig, wie viele ökotoxikologische Daten vorliegen, wie hoch also die Sicherheit ist, dass die vorhandenen Daten das Effektrisiko korrekt beschreiben. Aus dem Quotient zwischen der

zu erwartenden Umweltkonzentration (PEC) und der „*Predicted No Effect Concentration*“ (PNEC) ergibt sich der Risikoquotient (RQ). Nach TGD geht von einem RQ, der größer ist als eins, eine Gefahr für Organismen im untersuchten Kompartiment aus.

4.4.1 Ermittlung der PNECs

Nach TGD wird der PNEC als unterer Grenzwert der Stoffkonzentration ermittelt, bei der keine Auswirkungen auf das Ökosystem zu erwarten sind. Er setzt sich aus der unter Laborbedingungen ermittelten *No Observed Effect Concentration* (NOEC) oder einem anderen zur Verfügung stehenden ökotoxikologischen Endpunkt (EC₁₀, EC₅₀) und einem Sicherheitsfaktor (AF) zusammen. Die Höhe des AF hängt von der Anzahl der trophischen Stufen, für die Dosis-Wirkungs-Beziehungen zur Verfügung stehen, und der Art des verwendeten ökotoxikologischen Endpunkts ab. Er liegt je nach Datenlage zwischen 10 und 1000 TGD (Europäische Kommission 2003). Tab. 20 zeigt die Anforderung, die nach TGD an die Sicherheitsfaktoren gestellt werden.

Tab. 20: Anforderungen zur Festlegung des AF übersetzt aus TGD

Verfügbare Daten	Sicherheitsfaktor (AF)
Min. ein kurzzeit EC ₅₀ für je eine Spezies aus drei trophischen Stufen	1000
Ein langzeit NOEC (entweder Fisch oder Daphnien)	100
Zwei langzeit NOECs aus zwei unterschiedlichen trophischen Stufen (Fisch/Daphnien/Algen)	50
Langzeit NOECs für min. drei Spezies (normalerweise Fisch, Daphnien und Alge) aus drei trophischen Stufen	10

Es wird deutlich, dass chronische Toxizitätstests gegenüber akuten Toxizitätstests einen niedrigeren Sicherheitsfaktor rechtfertigen und der AF ebenfalls mit der Anzahl der eingebunden trophischen Stufen abnimmt. Dies ist sinnhaft, da der PNEC nach Möglichkeit die Gesamtheit der Organismen im bewerteten Kompartiment schützen soll. Daher bedingt der Umfang der Datenlage die Wahl des AF, sodass bei guter Datenlage (mehrere trophische Stufen, chronische- statt akute Toxizitätstests) ein niedrigerer AF gewählt werden kann als bei schlechter Datenlage. Aus dem Quotienten aus NOEC des sensitivsten Organismus und

dem entsprechenden AF setzt sich der PNEC zusammen (TGD). Aufgrund der unterschiedlichen Verteilung der Konzentration zwischen dem Sediment und der Wassersäule muss nach TGD für die beiden Kompartimente Wasser und Sediment ein eigener PNEC angegeben werden.

Für **Lanthan** wird der von Herrmann et al. (2016) ermittelte $PNEC_{\text{Sediment}}$ und $PNEC_{\text{Wasser}}$ für die Umweltrisikobewertung genutzt. Dieser beträgt für die Wassersäule 4 $\mu\text{g/l}$ La und für Sediment 5 mg/kg La. Beispielhaft wird anhand des im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten akuten Toxizitätstest für Lanthan mit dem EC_{10} -Wert für *Aliivibrio fischeri* (3,2 mg/l) ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ ermittelt. Um eine Vergleichbarkeit der vorliegenden PNECs herzustellen wird wie in Herrmann et al. (2016) der AF 10 angewandt. Der auf Grundlage des EC_{10} für *A. fischeri* aus dieser Studie ermittelte PNEC ist mit 320 $\mu\text{g/l}$ um den Faktor 100 größer als der von Herrmann et al. (2016), auf Grundlage eines Daphnientests festgelegte PNEC (4 $\mu\text{g/l}$). Dies beruht darauf, dass die *Daphnia carinata* (NOEC 0,04 mg/l (Barry, Meehan 2000) zitiert in (Herrmann et al. 2016)) deutlich sensitiver auf La reagieren als *A. fischeri* (EC_{10} 3,2 mg/l) im durchgeführten LBT dieser Arbeit. Aufgrund der nicht plausiblen Ergebnisse des AGI werden diese nicht für einen Vergleich herangezogen.

Da die Gültigkeitskriterien des LBT nicht erfüllt sind, keine drei Toxizitätstests und zudem noch ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ beruhend auf einem sensitiveren Organismus zur Verfügung steht, wird der $PNEC_{\text{Wasser}}$ beruhend auf dem LBT dieser Arbeit nicht in die Risikobewertung einfließen.

Für **Gadolinium** wird ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ auf Grundlage des in González et al. (2015) angegebenen EC_{10} für *Heterocypris incongruens* (Ostrakoden) ermittelt. González (2015) geben eine Testbatterie mit 7 unterschiedlichen Spezies aus drei trophischen Stufen an:

- *Brachionus calyflorus*: EC_{10} 0,175 mg/l Gd
- *Hydra attenuata*: EC_{10} 0,803 mg/l Gd
- *Pseudokirchneriella subcapitata*: EC_{10} 1,38 mg/l Gd
- *Daphnia magna*: EC_{10} 0,693 mg/l Gd
- *Heterocypris incongruens*: EC_{10} 0,038 mg/l Gd

Der EC_{10} für *Heterocypris incongruens* (0,038 mg/l Gd) wird zur Berechnung des $PNEC_{\text{Wasser}}$ verwendet, da *H. incongruens* innerhalb der vorliegenden Testbatterie der sensitivste Testorganismus ist. Da González (2015) EC_{10} -Werte von mindestens drei unterschiedlichen Spezies aufführt, von denen *H. incongruens* am sensibelsten auf die Gadoliniumexposition

reagiert, wird der Sicherheitsfaktor 10 angewandt (vgl. Tabelle XX, TGD). Daraus ergibt sich für Gadolinium ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ in Höhe von $3,8\mu\text{g/l}$.

Wie auch für La wird zum Vergleich anhand des im Rahmen der Arbeit ermittelten EC_{10} Werte ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ errechnet. Die ermittelten EC_{10} -Werte betragen für *R. subcapitata* $5,53\text{ mg/l Gd}$ und für *A. fischeri* $0,94\text{ mg/l Gd}$. Wie im Abschnitt Ergebnisse erläutert ist der EC_{10} für *R. subcapitata* nicht vertrauenswürdig, daher wird der PNEC mit dem EC_{10} von *A. fischeri* ermittelt. Dieser liegt in der gleichen Größenordnung wie die von González et. al (2015) angeführten Werte für andere Spezies. Da die Datenlage mit nur einem akuten EC_{10} sehr schlecht ist, müsste der AF 1000 angewandt werden. Um ein vergleichbaren EC_{10} zu erhalten wird, wie bei dem PNEC auf Grundlage der Daten von González et al (2015), der AF 10 angewandt. Daraus ergibt ein $PNEC_{\text{Wasser}}$ von $94\mu\text{g/l}$. Dieser ist eine Größenordnung größer als der $PNEC_{\text{Wasser}}$ auf Grundlage der von González et. al (2015) und würde eine höhere zulässige Gadoliniumkonzentration rechtfertigen. In der Umweltrisikobewertung wird der konservativere PNEC ($3,8\mu\text{g/l}$) angewandt, da dieser auf der sichereren Datenlage beruht und nach TGD der niedrigste PNEC für die Risikoabschätzung angewandt werden soll.

Weltje (2003) geben für Gadolinium als $PNEC_{\text{sed}}$ $1,8\text{ mg/kg}$ an. Dieser Wert wurde anhand des Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Sediment erstellt und beruht auf Tests mit aquatischen, nicht mit benthischen Organismen. Tab. 21 fasst alle für diese Umweltrisikoaanalyse relevanten PNECs zusammen.

Tab. 21: Zusammenstellung der im Rahmen der Risikoanalyse genutzten PNEC-Werte für Lanthan und Gadolinium

Stoff	PNEC	Konzentration	Datengrundlage
La	$PNEC_{\text{Wasser}}$	$4\mu\text{g/l}$	Herrmann (2016)
La	$PNEC_{\text{Wasser}}$	$58\mu\text{g/l}$	selbst ermittelt EC_{50} <i>A. fischeri</i>
La	$PNEC_{\text{Sediment}}$	5 mg/kg	Herrmann (2016)
Gd	$PNEC_{\text{Wasser}}$	$3,8\mu\text{g/l}$	selbst ermittelt EC_{10} <i>Heterocypris incongruens</i> aus González (2015)
Gd	$PNEC_{\text{Sediment}}$	$1,8\text{ mg/kg}$	Weltje (2003) auf Grundlage des $PNEC_{\text{Wasser}}$
Gd	$PNEC_{\text{Wasser}}$	$94\mu\text{g/l}$	selbst ermittelt EC_{50} <i>A. fischeri</i>

4.4.2 Anwendung der PNECs auf die absoluten Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen ohne Berücksichtigung der Hintergrundkonzentrationen.

Unter der Annahme, dass die gemessenen Umweltkonzentrationen (MEC) den PNEC nicht überschreiten dürfen, wenn ein Risiko auf das Ökosystem ausgeschlossen werden soll, kann durch einen einfachen Abgleich festgestellt werden, ob die gemessenen Umweltkonzentrationen eine Gefahr für die Organismen indizieren. Wie aus Abb. 28 hervorgeht, liegt die Gadoliniumkonzentration in sieben der 13 Sedimentproben oberhalb des $PNEC_{\text{Sediment}}$ von Weltje (2003) (1,8 mg/kg). Bei diesen Proben ergibt sich ein $RQ > 1$. Dadurch wird ein erhöhtes Risiko indiziert. Die Lanthankonzentrationen liegen mit Ausnahme der Proben Seebek und Goldbekkanal oberhalb des $PNEC_{\text{Sediment}}$ für Lanthan von 5 mg/kg aus Herrmann et al (2016) und haben einen $RQ > 1$ zur Folge.

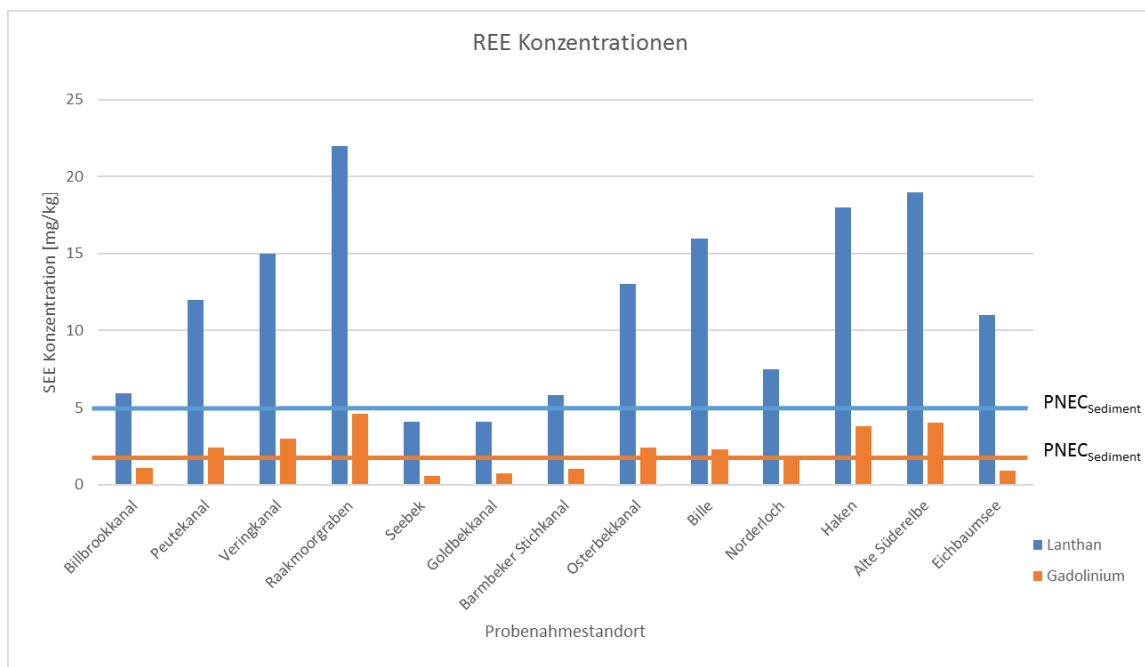


Abb. 28: Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen und $PNEC_{\text{Sediment}}$

Wie aus Tab. 22 hervorgeht liegen die RQ der Gewässerproben deutlich unter eins. Da die Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen unterhalb der ICP-MS Detektionsgrenze lagen, ergibt sich ein RQ für Lanthan kleiner 0,25 und für Lanthan ein RQ unterhalb von 0,026. Dies weist darauf hin, dass von den Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in den Wasserproben kein Umweltrisiko für die exponierten Organismen ausgeht.

Tab. 22: Darstellung der für die Wasserproben ermittelten Risikoquotienten (MEC: measured environmental concentration; PNEC: predicted no effect concentration; RQ: risk quotient)

Probennr.	Standort	La			Gd		
		MEC	PNEC _{Wasser}	RQ	MEC	PNEC	RQ
H34-16	Trimet-West	<1 µg/l*	4 µg/l	<0,25	<0,1 µg/l*	3,8 µg/l	<0,026
H35-16	Trimet-Süd	<1 µg/l*	4 µg/l	<0,25	<0,1 µg/l*	3,8 µg/l	<0,026
H37-16	Alte Süderelbe	<1 µg/l*	4 µg/l	<0,25	<0,1 µg/l*	3,8 µg/l	<0,026
H38-16	Veringkanal	<1 µg/l*	4 µg/l	<0,25	<0,1 µg/l*	3,8 µg/l	<0,026
H39-16	Eichbaumsee	<1 µg/l*	4 µg/l	<0,25	<0,1 µg/l*	3,8 µg/l	<0,026

* untere Detektionsgrenze

Für Metalle wie Gd und La, deren natürliche Hintergrundkonzentrationen die ermittelten ökotoxikologischen Endpunkte überschreiten, ist es notwendig die Anpassung der Organismen an die natürlichen Hintergrundkonzentrationen zu berücksichtigen. Die Festlegung von realistischen Qualitätskriterien ist ansonsten nicht möglich, da die Umweltrisikobeurteilung dieser Stoffe, auch bei Betrachtung der natürlichen Hintergrundkonzentrationen einen RQ größer 1 zur Folge hätte (EU 2011).

4.4.3 Bewertung des Umweltrisikos durch La und Gd unter Berücksichtigung der Hintergrundkonzentrationen: Der Added Risk- Approache (ARA)

Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration, ermittelt aus Daten der FOREGS Datenbank

In der Annahme, dass die im aquatischen Ökosystem lebenden Organismen sich an die vorhandenen, nicht anthropogen beeinflussten, Hintergrundkonzentrationen angepasst haben, kann davon ausgegangen werden, dass die Hintergrundkonzentrationen (c_b) bei der Bewertung des Umweltrisikos vernachlässigt werden können. Folglich wird für den Fall, dass der PNEC unterhalb des PEC liegt, dieser zu der Umweltkonzentration addiert. Daraus ergibt sich die *Maximum Permissible Concentration* (MCP), bei der mit keiner Auswirkung auf das Ökosystem zu rechnen ist (EU 2011). Von entscheidender Bedeutung ist dabei, welche Daten als natürliche Hintergrundkonzentration angenommen werden.

Bei der Festlegung des PEC sollte der von der Spezierung abhängige, bioverfügbare Anteil der Hintergrundkonzentration berücksichtigt werden (Crommentuijn, Polder & van de Plassche 1997), da dieser maßgeblich für die toxische Wirkung von anorganischen Schadstoffen ist (Paquin et al. 2002). Um eine Aussage über die Anteile der Spezierung treffen zu können sind aber mindestens Informationen über die Zusammensetzung des Wassers sowie pH-Wert, Alkalinität und über die Anteile der biologischen Bestandteile notwendig (Moer-

mond et al. 2001). Da diese Informationen nicht vorliegen kann, nur die gesamte Ln-Konzentration mit in die Risikobewertung einfließen. Dies führt möglicherweise zu einem zu niedrigen Grenzwert.

Die FOREGS Datenbank kann als Grundlage genutzt werden, um eine Hintergrundkonzentration zu ermitteln (Herrmann et al. 2016). Für den Hamburger Raum ist die Gd-Konzentration auf den Karten der FOREGS Datenbank im Sediment mit 3,46 mg/kg und in der Wassersäule mit 0,019 µg/l angegeben. Die Lanthankonzentration im Sediment beträgt 26 mg/kg und im Wasser 0,075 µg/l (Salminen, R. 2005). Als Kriterium, ob es sinnvoll ist, eine Risikobeurteilung unter Einbeziehung des ARA durchzuführen oder nicht, gilt das 90er % Perzentil des entsprechenden Stoffes aus der FOREGS Datenbank. Liegt der PNEC oberhalb des 90er Perzentil, ist es notwendig, die natürliche Hintergrundkonzentration mit einzubeziehen (EU 2011). Das 90er Perzentil liegt für Gd für Wasser bei 0,11 µg/l und für Sediment bei 9,95 mg/kg. Daher ist es für Gadolinium in den Wasserproben nicht notwendig, die ARA in die Risikobeurteilung mit einzubeziehen, da der $PNEC_{\text{Wasser}}$ 3,8 µg/l Gd oberhalb des Perzentil 90 liegt (EU 2011). Für Lanthan ist ein 90er Perzentil für die Wassersäule in Höhe von 0,5 µg/l und für Sediment in Höhe von 63,1 mg/kg angegeben. Da der $PNEC_{\text{Wasser}}$ nach Herrmann et al (2016) mit 4 µg/l deutlich über 0,5 µg/l liegt, ist eine ARA Risikobeurteilung für Lanthan im Kompartiment Wasser ebenfalls nicht sinnvoll. (Herrmann et al. 2016). Für das Kompartiment Wasser können daher die PNECs als Grenzwerte herangezogen werden und es ist nicht nötig MPC unter Einbeziehung der Hintergrundkonzentration zu bestimmen. Die $PNEC_{\text{Sediment}}$ für La und Gd liegen unterhalb des 90er Perzentil. Daher muss die Hintergrundkonzentration bei der Festlegung der Grenzwerte mit einbezogen werden. Durch Addition der als Hintergrundkonzentrationen angenommen Lanthan- bzw. Gadoliniumkonzentrationen mit dem PNEC ergeben sich die in Tab. 23 dargestellten MPC (EU 2011).

Tab. 23: Überblick über PNEC (Predicted No Effect Concentration), C_b (Hintergrundkonzentration nach FOREGS) resultierender MPC (Maximum Permissible Concentration)

Stoff	PNEC	C_b	MPC
La (Sediment)	5 mg/kg*	26 mg/kg	31 mg/kg
Gd (Sediment)	1,8 mg/kg**	3,46 mg/kg	5,26 mg/kg

*(Herrmann et al. 2016) **(Weltje 2003)

Wie Abb. 29 zeigt, liegen die absoluten Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in den untersuchten Sedimenten alle unterhalb der ermittelten MPCs. Eine Gefährdung für die in

den beprobten Sedimenten lebenden Organismen kann daher mit Bezug auf die ermittelten MPCs nicht festgestellt werden.

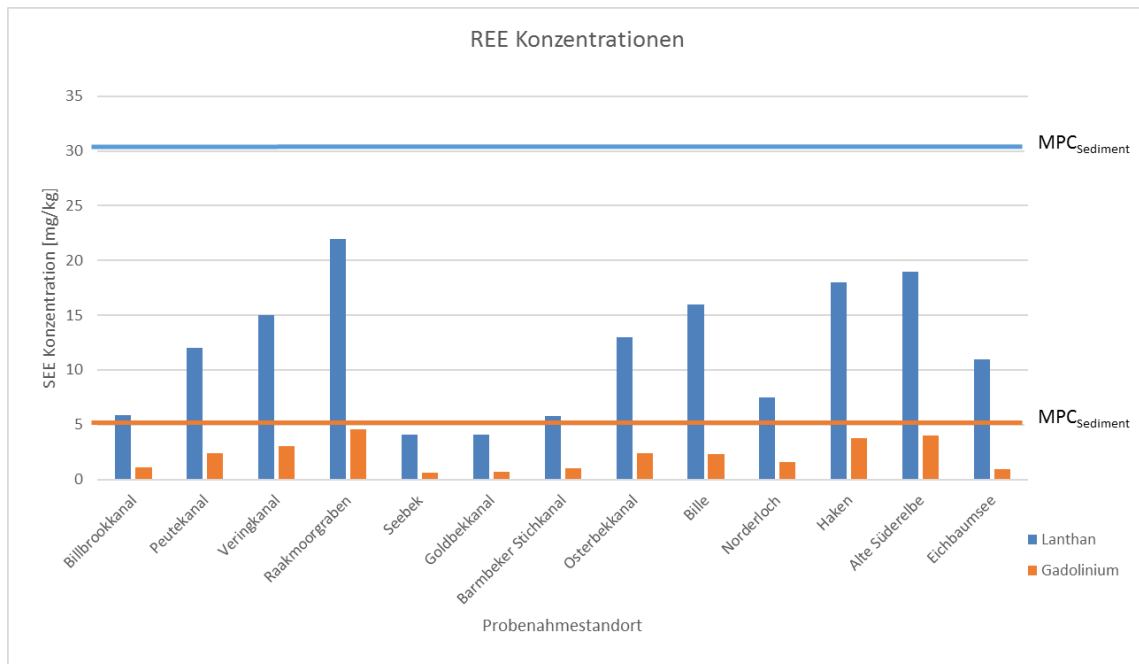


Abb. 29: MPCs (Maximum Permissible Concentration) für La und Gd im Kompartiment Sediment und Ln-Konzentrationen der Sedimentproben

Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration auf Basis abgeleiteter (normalisierter) Werte

Zur Bestimmung der Stoffanomalien erfolgte eine Normalisierung der Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen in den Umweltproben auf Grundlage der Stoffverhältnisse in der NASC (North American Shale Composite) zur Basis Samarium. Geht man davon aus, dass die natürlichen Hintergrundkonzentrationen den normalisierten Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen entsprechen, sind die ermittelten Anomalien der Anteil der absoluten Stoffkonzentration, die nach ARA für eine ökotoxikologische Wirkung Lanthans oder Gadoliniums in Frage kommen. Folglich besteht eine Gefahr, wenn die Anomalie den PNEC übersteigt.

In der Probe Eichbaumsee konnte eine Lanthananomalie in Höhe von 4,5 mg/kg ermittelt werden (vgl. Abschnitt 3.3) Aus der ermittelten Lanthananomalie ergibt sich kein erhöhtes Umweltrisiko, da der PNEC_{Sediment} für Lanthan mit 5 mg/kg über dieser Anomalie liegt. Allerdings hat sich gezeigt, dass die auf Basis von Samarium normalisierten Hintergrundkonzentrationen, mit Ausnahme der Probe Eichbaumsee, über den absoluten Konzentrationen in den Proben liegen (vgl. Abb. 20). Diese offensichtlich zu hohe normalisierte Konzentra-

tion könnte möglicherweise mit einem nicht erwarteten anthropogenen Samariumeintrag erklärt werden. Zwar sind dem Autor keine potentiellen Eintragspfade für Samarium bekannt, allerdings wurden von Kulaksız und Bau (2013) Samariumanomalien im Rhein identifiziert, sodass ein anthropogener Eintrag auch im Hamburger Raum nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Die Höhe der normalisierten Konzentrationen ist stark von der Annahme abhängig, dass die Verhältnisse der im Sediment adsorbierten Stoffkonzentrationen mit der Zusammensetzung der NASC nach Gromet et al. (1984) übereinstimmen. Daher könnten neben dem anthropogenen Samariumeintrag, die zu hohen normalisierten Konzentrationen auch durch ein anderes Bindungsverhalten von Samarium und Lanthan bzw. Gadolinium erklärt werden. Wie Yang et al. (1999) anhand eines Mikrokosmos gezeigt haben, wird Samarium mit 97,64 % stärker im Sediment gebunden als Lanthan (90,95 %) und Gadolinium (82,01 %) (vgl. Tab. 24). Innerhalb des durchgeführten Kurzzeitversuchs über 16 Tage wurde dort gezeigt, dass eine unterschiedliche Remobilisierung von Sm, La und Gd in die Wassersäule erfolgt (Yang et al. 1999a). Möglicherweise verändert sich dadurch das Verhältnis der REE zueinander, sodass die Konzentrationen der Ln im Sediment nicht, wie im Zuge der Normalisierung angenommen, im gleichen Verhältnis wie in der NASC stehen. Diese stärkere Sorption Samariums könnte erklären, weshalb die normalisierten Konzentrationen von La und Gd über den absoluten Konzentrationen liegen. Daraus ergibt es sich, dass Samarium nicht zur Normalisierung von La und Gd in Sedimenten geeignet ist.

Tab. 24: Prozentuale Verteilung der Ln zwischen Sediment, Wasser und Biota innerhalb eines Mikrokosmos aus Yang et al. (1999b)

	Sediment	Wasser	Biota
La	90,95 %	8,24 %	0,81 %
Ce	92,48 %	7,06 %	0,46 %
Sm	97,64 %	1,93 %	0,43 %
Gd	82,01 %	16,97 %	1,02 %
Y	87,80 %	11,69 %	0,51 %
Summe SEE	90,18 %	9,18 %	0,64 %

Geht man davon aus, dass die im Sediment gebundene Samariumkonzentration höher ist als in der NASC, ergibt sich für den Eichbaumsee eine höhere Lanthananomalie. Diese würde den PNEC übersteigen und somit einen RQ größer eins zur Folge haben.

Wie bereits erwähnt, spielt die Spezierung und insbesondere der Anteil der freien Ln^{3+} Ionen eine wichtige Rolle für die Festlegung der MCPs. Beispielsweise sind die als MRT-Kontrastmittel eingesetzten Komplexe sehr stabil und weisen laut Neubert (2008) keine aquatische Toxizität auf. Informationen über den Anteil solcher nicht toxischen Komplexe würden in der Risikobewertung zu einer Festlegung höherer Grenzwerte führen. Da aber über die Verteilung der Konzentrationen unterschiedlicher Ln-Komplexe keine Informationen vorliegen wäre es sinnvoll ein biotisches Ligandenmodell (BLM) mit in die Risikobewertung einzubeziehen (Herrmann et al. 2016). BLM sind ebenfalls Bestandteil von Umweltrisikobewertungen anderer Metalle wie z.B. Ag, Ni, Pb, Zn (Smith, Balistreri & Todd 2015). Wie Herrmann et al. (2016) feststellen, liegt ein solches Modell für Lanthan nicht vor und für Gadolinium konnte ebenfalls im Rahmen der Recherche kein BLM gefunden werden. Zhao und Wilkinson (2015) haben ein BLM für Tm anhand der Algenart *Chlamydomonas reinhardtii* erstellt und stellen fest, dass BLM in Anwesenheit von organischen Liganden nicht die Bioverfügbarkeit von SEE simulieren können. Allerdings ist die Anzahl der Studien dazu gering und ein BLM könnte trotzdem Aufschluss über Aufnahme und Wirkweise Ln-Konzentration durch Organismen im aquatischen System geben (Herrmann et al. 2016) und dadurch zur Festlegung besserer Grenzwerte im Rahmen der Risikobewertung für Lanthan und Gadolinium beitragen.

6. Schlussfolgerung

Die durchgeführten Biotests haben gezeigt, dass Gadolinium eine höhere toxische Wirkung auf die Testorganismen hat als Lanthan. Um ein besseres Verständnis über die Toxizität der beiden untersuchten Elemente zu erreichen sollten weitere Biotests mit Organismen anderer trophischer Stufen, wie z.B. Daphnien und Nematoden erfolgen. Darüber hinaus sollten die durchgeführten Biotests mit einer kleineren Abstufung in den Wirkkonzentrationen wiederholt werden, um mehr Informationen über die Dosis-Wirkungs-Beziehungen zu erlangen.

Das Röntgenfluoreszenzmessgerät Olympus XRF Professional hat sich für die Analyse von Lanthan und Gadolinium in Sedimenten als nicht geeignet herausgestellt.

Im Gegensatz zu anderen Gewässeruntersuchungen urbaner Räume, konnte in dieser Arbeit keine positive Gadoliniumanomalie festgestellt werden. Es hat sich gezeigt, dass Samarium zur Normalisierung nicht geeignet ist und bei zukünftigen Untersuchungen eine Normalisierung mit Bezug auf andere Elemente erfolgen sollte.

In den Umweltproben, die in unterschiedlich geprägten Regionen des Stadtgebietes genommen wurden, konnten mit Ausnahme der Probe Eichbaumsee, keine anthropogenen Lanthan- oder Gadoliniumanomalien identifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Eintragspfade für Lanthan und Gadolinium identifiziert und es hat sich gezeigt, dass die Probenahmestandorte nicht repräsentativ ausgewählt wurden. Da lediglich Oberflächensedimente beprobt wurden, konnten zudem die in tieferen Sedimentschichten möglicherweise vorhandenen Lanthan- und Gadoliniumkonzentrationen nicht beurteilt und Kontaminationen durch diese nicht ausgeschlossen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Umweltrisikobewertung hat ergeben, dass anhand der vorliegenden Daten keine Gefährdung für die beprobten Gewässer im Stadtgebiet von Hamburg besteht. Es wird empfohlen bei weiteren Untersuchungen die in der Umwelt vorliegenden Speziationen und die Bioverfügbarkeit mit einzubeziehen, um die Grenzwerte weiter zu konkretisieren. Ein anthropogener Einfluss wurde lediglich im Eichbaumsee anhand einer positiven Lanthananomalie festgestellt. Diese Anomalie liegt nur knapp unterhalb des angewandten $PNEC_{\text{Sediment}}$. Daher ist die Durchführung weitergehender Untersuchungen mit einer größeren Anzahl an Sedimentproben notwendig, um eine Gefährdung aufgrund der erhöhten Lanthankonzentration für den Eichbaumsee ausschließen zu können.

Literaturverzeichnis

- Abdel-Haleem, A.S. et al. 2001. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 55, no. 4, pp. 569-573.
- Afsar, A. & Groves, S. 2009. Eco-toxicity assessment of Phoslock®. Australia Phoslock Water Solutions Limited, Frenchs Forest, Australia, PWS Report Number: TR 022/09.
- Aruoja, V. 2011. Algae *Pseudokirchneriella Subcapitata* in Environmental Hazard Evaluation of Chemicals and Synthetic Nanoparticles. Dissertation, Universität Tartu, Estland.
- Atwood, D.A. (Hrsg.) 2013, The rare earth elements: fundamentals and applications, Lexington, USA. John Wiley & Sons (696 S.).
- Aurubis 2016, Aktualisierte Umwelterklärung 2016 der Aurubis AG Standorte Hamburg und Lünen. Aurubis AG. Hamburg.
- Barry, M.J. & Meehan, B.J. 2000. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. *Chemosphere*, vol. 41, no. 10, pp. 1669-1674.
- Bau, M. & Dulski, P. 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 245-255.
- Bergemann, M. 2015. Gesamtliste der Fließgewässer im Elbeeinzugsgebiet, Behörde für Umwelt und Energie Hamburg, Hamburg.
- Binnemans, K. et al. 2013. Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review. *Proceedings of the 3rd International Slag Valorisation Symposium: the Transition to Sustainable Materials Management*, pp. 191.
- Bogdal, C., Schmid, P., Anselmetti, F.S. & Scheringer, M. 2010. See-Sedimente als Zeugen der Schadstoffbelastung. *Nachrichten aus der Chemie*, vol. 58, no. 5, pp. 561-564.
- Borra, C.R. et al. T. 2015. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, vol. 76, pp. 20-27.
- BSU 2004. Luftreinhalteplan Hamburg. Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt (Hrsg), Hamburg.
- BUA 2016, Emissionen Aurubis AG 2010, Informationsregister Thru.de, Bundesumweltamt, Online verfügbar: <https://www.thru.de/search/?c=search&a=detail&betriebsId=31272&kalenderjahr=2010&view=betriebe&L=0> (abgerufen: 30.11.2016)
- Chakraborty, P., Babu, P.R. & Sarma, V. 2011. A multi-method approach for the study of lanthanum speciation in coastal and estuarine sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 110, no. 2, pp. 225-231.
- Condie, K.C. 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, no. 9, pp. 2527-2531.

- Cotton, S. 2013, *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons, Uppingham, England
- Crommentuijn, T., Polder, M.D. & van de Plassche, E.J. 1997, Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Niederlande
- Dodson, J., Hunt, A., Parker, H., Yang, Y. & Clark, J. 2012, Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 51, pp. 69-78.
- EU 2011. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27, Europäische Kommission, Brüssel
- Europäische Kommission 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Europäische Kommission, Ispra, Italien.
- Evans, C.H. 1983. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends in biochemical sciences*, vol. 8, no. 12, pp. 445-449.
- Salminen, R. (Chief-editor), Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T., 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 pages, 36 figures, 362 maps
- FHH 2015, Beseitigung von kommunalem Abwasser Lagebericht 2014. Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Freie und Hansestadt Hamburg, Hamburg.
- FHH 2006. Genehmigung nach § 4 BImSchG „Steinkohle-Kraftwerk Moorburg, Az.: 204/06, Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Freie und Hansestadt Hamburg, Hamburg.
- Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Leyval, C. & Giamberini, L. 2014. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry?. *Environment international*, vol. 71, pp. 148-157.
- González, V., Vignati, D.A.L., Pons, M., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C. & Giamberini, L. 2015. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, vol. 199, pp. 139-147.
- Gratzer, H. & Ahlf, W. 1999. Erarbeitung von Kriterien zur Ableitung von Qualitätszielen für Sedimente und Schwebstoffe. *UBA-Texte*, vol. 44, no. 99, pp. 171.

- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L. & Dymek, R.F. 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 2469-2482.
- Gschneidner Jr., K.A. & Pecharsky, V.K. 2008. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, no. 6, pp. 945-961.
- Guiry, M.D. & Guiry, G.M. 2016. AlgaeBase World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway <http://www.algaebase.org>, (abgerufen: 20.10.2016)
- Halle, I., Fleckenstein, J., Hu, Z.Y., Flachowsky, G. & Schnug, E. 2003. Untersuchungen zum Einfluss von Seltenen Erden auf das Wachstum und die Ganzkoerperzusammensetzung von Broilern. *Vitamine und Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier*, 9. Symposium, 24. und 25. September 2003, pp. 376.
- Hao, S., Xiaorong, W., Liansheng, W., Lemei, D., Zhong, L. & Yijun, C. 1997. Bioconcentration of Rare Earth Elements lanthanum, gadolinium and yttrium in algae (*Chlorella Vulgarize* Beijerinck): Influence of chemical species", *Chemosphere*, vol. 34, no. 8, pp. 1753-1760.
- Harris, V.G., Geiler, A., Chen, Y., Yoon, S.D., Wu, M., Yang, A., Chen, Z., He, P., Parimi, P.V., Zuo, X., Patton, C.E., Abe, M., Acher, O. & Vittoria, C. 2009. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 14, pp. 2035-2047.
- Haxel, G.B., Hedrick, J.B., Orris, G.J., Stauffer, P.H. & Hendley II, J.W. 2002, *Rare earth elements: critical resources for high technology*, U.S. Geological Survey, USGS Fact Sheet 087-02.
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S. & Heise, S. 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum—A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 124, pp. 213-238.
- Holm, L.M. 2015. Strommix in Deutschland 2014. Die Agentur für Erneuerbare Energien e.V., URL: <https://www.unendlich-viel-energie.de/mediathek/grafiken/strommix-in-deutschland-2014> (abgerufen: 27.11.2016).
- Hu, X., Ding, Z., Chen, Y., Wang, X. & Dai, L. 2002. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere*, vol. 48, no. 6, pp. 621-629.
- Kalnicky, D.J. & Singhvi, R. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of hazardous materials*, vol. 83, no. 1–2, pp. 93-122.
- Kitto, M.E., Anderson, D.L., Gordon, G.E. & Olmez, I. 1992. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles. *Environmental science & technology*, vol. 26, no. 7, pp. 1368-1375.

- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E. & Négrel, P. 2014. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, vol. 47, pp. 186-197.
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P. & Pekdeger, A. 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde - Geochemistry*, vol. 65, no. 2, pp. 167-189.
- Kremer, N., Philipp, E.E., Carpentier, M., Brennan, C.A., Kraemer, L., Altura, M.A., Augustin, R., Häslér, R., Heath-Heckman, E.A. & Peyer, S.M. 2013. Initial symbiont contact orchestrates host-organ-wide transcriptional changes that prime tissue colonization. *Cell host & microbe*, vol. 14, no. 2, pp. 183-194.
- Kulaksız, S. & Bau, M. 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 362, pp. 43-50.
- Kulaksız, S. & Bau, M. 2011. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment international*, vol. 37, no. 5, pp. 973-979.
- Kulaksız, S. & Bau, M. 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 260, no. 1–2, pp. 361-371.
- Kümmerer, K. & Helters, E. 2000. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environmental science & technology*, vol. 34, no. 4, pp. 573-577.
- Leybourne, M.I. & Johannesson, K.H. 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: fractionation, speciation, and controls over REE Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, no. 24, pp. 5962-5983.
- Liang, T., Zhang, S., Wang, L., Kung, H., Wang, Y., Hu, A. & Ding, S. 2005. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 27, no. 4, pp. 301-311.
- Liedtke, M. & Elsner, H. 2009. "Seltene Erden". *Commodity top news*, no. 31. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rostoffe, Hannover.
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K. & Cordier, D. 2010. The principal rare earth elements deposits of the United States—A summary of domestic deposits and a global perspective, U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2010–5220.
- Massari, S. & Ruberti, M. 2013. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36-43.

- Mayfield, D.B. & Lewis, A.S. 2013. Environmental review of coal ash as a resource for rare earth and strategic elements. *Proceedings of the 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference, Lexington, KY, USA*, pp. 22.
- McGeer, J., Henningsen, G., Lanno, R., Fisher, N., Sappington, K. & Drexler, J. 2004. Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. *US Environmental Protection Agency risk assessment forum*, Washington D.C.
- Meij, R. & te Winkel, B. 2004. The emissions and environmental impact of PM10 and trace elements from a modern coal-fired power plant equipped with ESP and wet FGD. *Fuel Processing Technology*, vol. 85, no. 6–7, pp. 641-656.
- Moermond, C.T., Tijink, J., Van Wezel, A.P. & Koelmans, A.A. 2001. Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse estuary, The Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*. vol. 20, no. 9, pp. 1916-1926.
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A. & Sommer-von Jarmersted, C. 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology", *Journal of Geochemical Exploration*. vol. 69, pp. 409-414.
- Neubert, C. 2008. Umweltverhalten und Ökotoxikologie von gadoliniumhaltigen Magnetresonanztomographie-Kontrastmitteln. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin
- Neukirchen, F. & Ries, G. 2014. Die Welt der Rohstoffe - Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte. Berlin/Heidelberg, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg.
- NIST 2009, Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2710a, National Institute of Standard and Technology, Department of Commerce, USA
- Olmez, I., Sholkovitz, E.R., Hermann, D. & Eganhouse, R.P. 1991. Rare earth elements in sediments off southern California: a new anthropogenic indicator. *Environmental science & technology*, vol. 25, no. 2, pp. 310-316.
- Olympus o.J. XRF and XRD Analyzers DELTA Professional URL: <http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/delta-handheld/delta-prof/#!/cms>. (abgerufen: 7.12.16).
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L. & Galvez, F. 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, vol. 133, no. 1, pp. 3-35.
- Phoslock 2016, Pholock® Anwendung im Eichbaumsee. Website von Phoslock® Europe. URL: <http://www.phoslock.eu/de/anwendungen/applikationsbeispiele/eichbaumsee/> (abgerufen 20.11.2016).
- Prohl, H. 2000. *RFA - so funktioniert's!*. Technische Universität Clausthal URL: <http://www.immr.tu-clausthal.de/geoch/labs/> (abgerufen: 26.07.2016).
- Qiang, T., Xiao-rong, W., Li-qing, T. & Le-mei, D. 1994. Bioaccumulation of the rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Pollution*, vol. 85, no. 3, pp. 345-350.

- Reuter, B. 2010. Nach dem Unglück in Ungarn: Der Rotschlammsee in Stade. *Zeit Online* (14.10.2010) URL: <http://www.zeit.de/2010/42/Aluminium-Entsorgung> (abgerufen: 30.11.2016).
- Riedel, E. & Meyer, H. 2013, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin.
- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S. & Merz, C. 2011, "Study on rare earths and their recycling", *Öko-Institut eV Darmstadt*.
- Shaltout, A.A., Welz, B. & Ibrahim, M.A. 2011, "Influence of the grain size on the quality of standardless WDXRF analysis of river Nile sediments", *Microchemical Journal*, vol. 99, no. 2, pp. 356-363.
- Sicius, H. 2015, "Einzelne Metalle der dritten Nebengruppe (Scandium, Yttrium, Lanthan, Actinium) sowie der Gruppe der Seltenerdmetalle Cer bis Lutetium)" in *Seltenerdmetalle: Lanthanoide und dritte Nebengruppe* Springer, , pp. 19-67.
- Smith, K.S., Balistrieri, L.S. & Todd, A.S. 2015, "Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems", *Applied Geochemistry*, vol. 57, pp. 55-72.
- Sneller, F.E.C., Kalf, D.F., Weltje, L. & van, W.A. 2000. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REEs). National Institute for Public Health and the Environment Bilthoven, Niederlande RIVM. Report 601501011 pp. 60.
- Thomsen, H.S. 2016. Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous?. *Acta Radiologica*, Vorveröffentlichung (8.9.2016), doi: 10.1177/0284185116666419.
- Todorovsky, D.S., Minkova, N.L. & Bakalova, D.P. 1997. Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. *Science of the total environment*, vol. 203, no. 1, pp. 13-16.
- Tyler, G. 2004. Rare earth elements in soil and plant systems-A review. *Plant and Soil*, vol. 267, no. 1-2, pp. 191-206.
- Ulrich, M., Schulze, T., Leist, E., Glaß, B., Maier, M., Maier, D., Braunbeck, T. & Hollert, H. 2002. Ökotoxikologische Untersuchung von Sedimenten und Schwebstoffen. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, vol. 14, no. 3, pp. 132-137.
- US EPA 2012. Rare Earth Elements, A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-12/572.
- van Beelen, P. & Doelman, P. 1997. Significance and application of microbial toxicity tests in assessing ecotoxicological risks of contaminants in soil and sediment. *Chemosphere*, vol. 34, no. 3, pp. 455-499.
- Vattenfall 2016. *Heizkraftwerk Tiefstack auf historischem Grund*. URL: <http://kraftwerke.vattenfall.de/tiefstack> (Stand: 16.11.2016).

- von Storch, H. & Claußen, M. (Hrsg) 2009. Klimabericht für die Metropolregion Hamburg, GKSS Forschungszentrum, Gesthacht.
- von Tucher, S. & Schmidhalter, U. 2005. Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth. *Journal of plant nutrition and soil science*, vol. 168, no. 4, pp. 574-580.
- Weltje, L. 2003. Bioavailibility of Lanthanides to Freshwater Organisms: Speciation, Accumulation and Toxicity. Dissertation, Delft University of Technology, Delft, Niederlande.
- Wilde, E., Berry, C. & Goli, M. 2002. Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, vol. 68, no. 3, pp. 420-427.
- Williams, E.S., Panko, J. & Paustenbach, D.J. 2009. The European Union's REACH regulation: a review of its history and requirements. *Critical reviews in toxicology*, vol. 39, no. 7, pp. 553-575.
- Yang, X., Yin, D., Sun, H., Wang, X., Dai, L., Chen, Y. & Cao, M. 1999a. Distribution and bioavailability of rare earth elements in aquatic microcosm. *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2443-2450.
- Zhao, C. & Wilkinson, K.J. 2015. Biotic ligand model does not predict the bioavailability of rare earth elements in the presence of organic ligands. *Environmental science & technology*, vol. 49, no. 4, pp. 2207-2214.

Anhangsverzeichnis

Anhang 1 Ergebnisse XRF Messung	XIX
Anhang 2: Probenahmeprotokolle.....	XXI
Anhang 3: KL-Medium (Kuhl-Lorenzen-Medium) für R.subcapitata.....	LII
Anhang 4: Arbeitsgruppeninterne Durchführungsvorschriften (SOP).....	LIII
Anhang 5: Messdaten Biotests	LXI

Anhang 1 Ergebnisse XRF Messung

Tab. 1: Messergebnisse Röntgenfluoreszenzmessung der Sedimentproben

Messung	Probennummer	Standort	La	La ±	Gd	Gd±
1	H13-16	Billbrookkanal	0,0021	0,0005	<LOD	
2			0,0018	0,0005	<LOD	
3			0,0032	0,0005	<LOD	
4			0,0018	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0022	0,0005	<LOD	
1	H14-16	Peutekanal	<LOD	0,0125	<LOD	
2			<LOD	0,0125	<LOD	
3			0,0026	0,0006	<LOD	
4			0,0018	0,0005	<LOD	
Mittelwert			<LOD	0,0071	<LOD	
1	H15-16	Veringkanal	0,0027	0,0005	<LOD	
2			0,0033	0,0005	<LOD	
3			0,0028	0,0005	<LOD	
4			0,0038	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0032	0,0005	<LOD	
1	H22-16	Raakmoorgraben	0,0021	0,0005	<LOD	
2			0,0024	0,0005	<LOD	
3			0,0021	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0022	0,0005	<LOD	
1			H23-16	Seebek	0,0017	0,0005
2	0,0027	0,0005			<LOD	
3	0,003	0,0005			<LOD	
4	0,0018	0,0005			<LOD	
Mittelwert	0,0023	0,0005			<LOD	
1	H24-16	Goldbekkanal	<LOD	0,0111	<LOD	
2			<LOD	0,011	<LOD	
3			0,0019	0,0005	<LOD	
4			<LOD	0,0109	<LOD	
Mittelwert			<LOD	0,0087	<LOD	
1	H25-16	Barmbeker Stichkanal	0,0019	0,0005	<LOD	
2			0,002	0,0005	<LOD	
3			0,0015	0,0005	<LOD	
4			0,0016	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0018	0,0005	<LOD	
1	H26-16	Osterbekkanal	0,0019	0,0005	<LOD	
2			0,002	0,0005	<LOD	
3			0,0015	0,0005	<LOD	
4			0,0016	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0018	0,0005	<LOD	

<LOD = Messwert unterhalb der Nachweisgrenze

Tab.3: Messergebnisse Röntgenfluoreszenzmessung der Sedimentproben Fortsetzung

Messung	Probennummer	Standort	La	La ±	Gd	Gd±
1	H27-16	Bille	0,0021	0,0005	<LOD	
2			<LOD	0,0117	<LOD	
3			0,0017	0,0005	<LOD	
4			<LOD	0,012	<LOD	
Mittelwert			<LOD	0,0067	<LOD	
1	H28-16	Norderloch	0,0025	0,0006	<LOD	
2			<LOD	0,0122	<LOD	
3			<LOD	0,012	<LOD	
4			0,0017	0,0006	<LOD	
Mittelwert			<LOD	0,0069	<LOD	
1	H29-16	Haken	0,0024	0,0006	<LOD	
2			0,0028	0,0006	<LOD	
3			0,0032	0,0006	<LOD	
4			0,0024	0,0006	<LOD	
Mittelwert			0,0027	0,0006	<LOD	
1	H36-16	Alte Süderelbe	0,0023	0,0005	<LOD	
2			0,0022	0,0005	<LOD	
3			0,0021	0,0005	<LOD	
Mittelwert			0,0022	0,0005	<LOD	
1	H40-16	Eichbaumsee	<LOD	0,0103	<LOD	
2			<LOD	0,0105	<LOD	
3			0,0016	0,0005	<LOD	
4			<LOD	0,0102	<LOD	
Mittelwert			<LOD	0,0082	<LOD	

<LOD = Messwert unterhalb der Nachweisgrenze

Anhang 2: Probenahmeprotokolle

Allgemeines

Standort:	Billbrookkanal	Probennummer:	H13-16
Breitengrad:	53° 31' 51,72" N	Längengrad:	10° 5' 42,7" E
Datum:	12.04.2016	Uhrzeit:	15:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	nicht gemessen
		Niedrigwasser:	15:58

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Tideabhängiger Stichkanal, mündet in den Tiefstackkanal und auf Höhe des Kraftwerks Tiefstack in die Billwerder Bucht (Norderelbe)		
Wassertiefe:	ca. 3 m (geschätzt)	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:	nicht gemessen	Wassertemp.:	nicht gemessen
Umgebung:		Probentiefe:	Oberflächensediment
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:		Geruch:	
pH-Wert:	nicht gemessen		

Weiteres

Probenahme von der Brücke. Entfernung zum Ufer ca. 5 m. In direkter Nähe zur Probenahme wurde geangelt. Das Entnommene Sediment enthielt einige Muschelschalen.



Abb.1: Blick auf den Billbrookkanal von der Beprobungsstelle

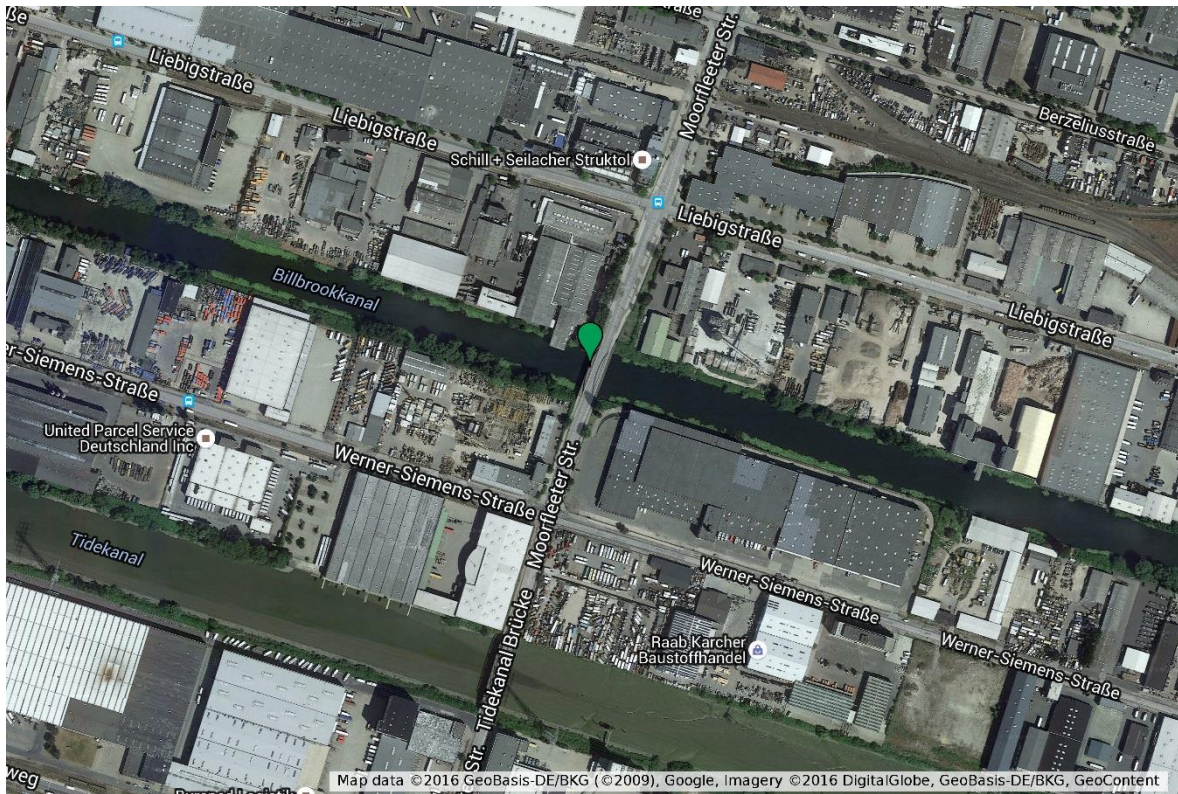


Abb. 2: Satellitenbild Probenahmestandort Billbrookkanal / Moorfleeter Straße

Allgemeines

Standort:	Peutekanal	Probennummer:	H14-16
Breitengrad:	53° 31' 33,76" N	Längengrad:	10° 1' 48,58" E
Datum:	12.04.2016	Uhrzeit:	15:30
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	2
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	nicht gemessen
		Niedrigwasser:	15:58

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Tideabhängiger Kanal, Verbindet den Müggenburger Kanal mit der Norderelbe. Beim Übergang in die Norderelbe durch Sperrwerk Hochwassergeschützt.		
Wassertiefe:	Sediment freiliegend	Wasserstand:	Niedrigwasser
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	nicht gemessen
Umgebung:	Industriell, Aurubis, Elektro Recycling	Probentiefe:	Oberflächensedi- ment
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Nein, da am Ende des Peutekanal entnommen, relativ große Entfernung zu Aurubis, Nähe zum Wehr		

Sedimentbeschreibung

Farbe:		Geruch:	
pH-Wert:	nicht gemessen		

Weiteres

Probenahme von der Brücke. Entfernung zum Ufer ca. 3-4 m. Beprobungsstelle liegt in direkter Nähe zur Spundwand. Auf der anderen Seite der Brücke befindet sich das Sperrwerk Peutekanal (Entfernung ca. 10 m).



Abb. 3: Satellitenbild Probenahmestandort Peutekanal



Abb. 4: Blick auf das freiliegende Sediment an der Probenahmestelle Peutekanal

Allgemeines

Standort:	Veringkanal (KH Groß – Sand)	Probennummer:	H15-16
Breitengrad:	53° 30' 13,46" N	Längengrad:	9° 59' 0,99" E
Datum:	12.04.2016	Uhrzeit:	16:40
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	nicht gemessen
		Niedrigwasser:	15:58

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Tideunabhängig da durch die Veringsschleuse mit dem Reiherstieg verbunden. Schleuse befindet sich wenige hundert Meter in Fließrichtung.		
Wassertiefe:	2-3 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:	nicht gemessen	Wassertemp.:	nicht gemessen
Umgebung:	KH Großsand, Flussabwärts befindet sich der altlastensanierte äußere Veringkanal	Probtiefe:	Oberflächensediment
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:		Geruch:	
pH-Wert:	nicht gemessen		

Weiteres

Probenahme mittig von der Fußgängerbrücke auf Höhe des Krankenhauses. Entfernung zum Ufer ca. 5 m.



Abb. 5: Blick auf den Probenahmestandort Veringkanal (Sedimentprobe)

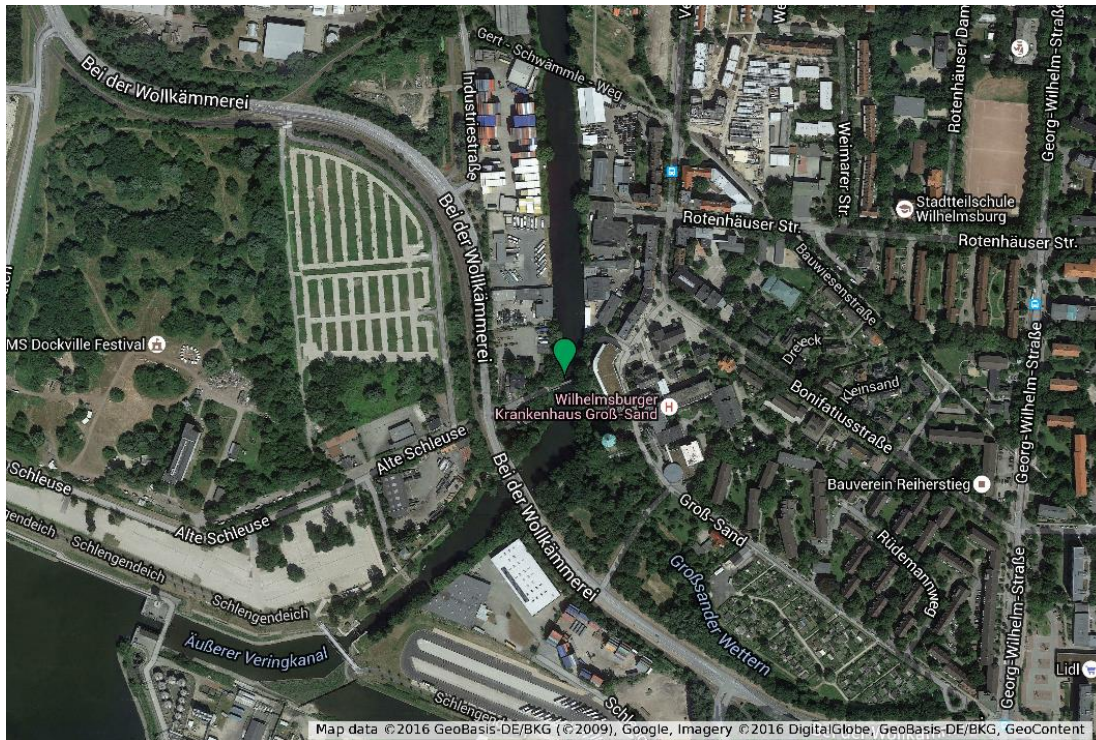


Abb. 6.: Satellitenbild Probenahmestelle „Veringkanal“ (Krankenhaus Groß – Sand)

Allgemeines

Standort:	Absetzbecken Raackmoorgraben	Probennummer:	H21-16
Breitengrad:	53° 38' 18,276" N	Längengrad:	10° 0' 35,675" E
Datum:	11.05.2016	Uhrzeit:	13:15
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	23 ° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Absetzteich in das Wasser des Raackmoorgraben hineinfließt		
Wassertiefe:	0,2 m - 0 m	Wasserstand:	Niedrig*(siehe Weiteres)
Fließgeschwindigkeit:	~0,5 m/s (Schätzwert)	Wassertemp.:	17,5
Umgebung:	Flughafen, Liegt unter der Brücke Flughafenstraße Raackmoorgraben kommt aus Wohngebiet	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja, der Absetzteich ist relativ klein, Beprobung sowohl von freiliegendem Sediment als auch von, mit Wasser bedecktem Sediment.		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	grau	Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	Sehr fein
Auffälliges:			

Weiteres

Flughafen liegt in Fließrichtung, daher keine direkten Einflüsse zu erwarten. Probenahmestelle unter der Brücke



Abb.8: Blick auf den Absetzteich mit eingezeichneter Fließrichtung

Flughafengelände

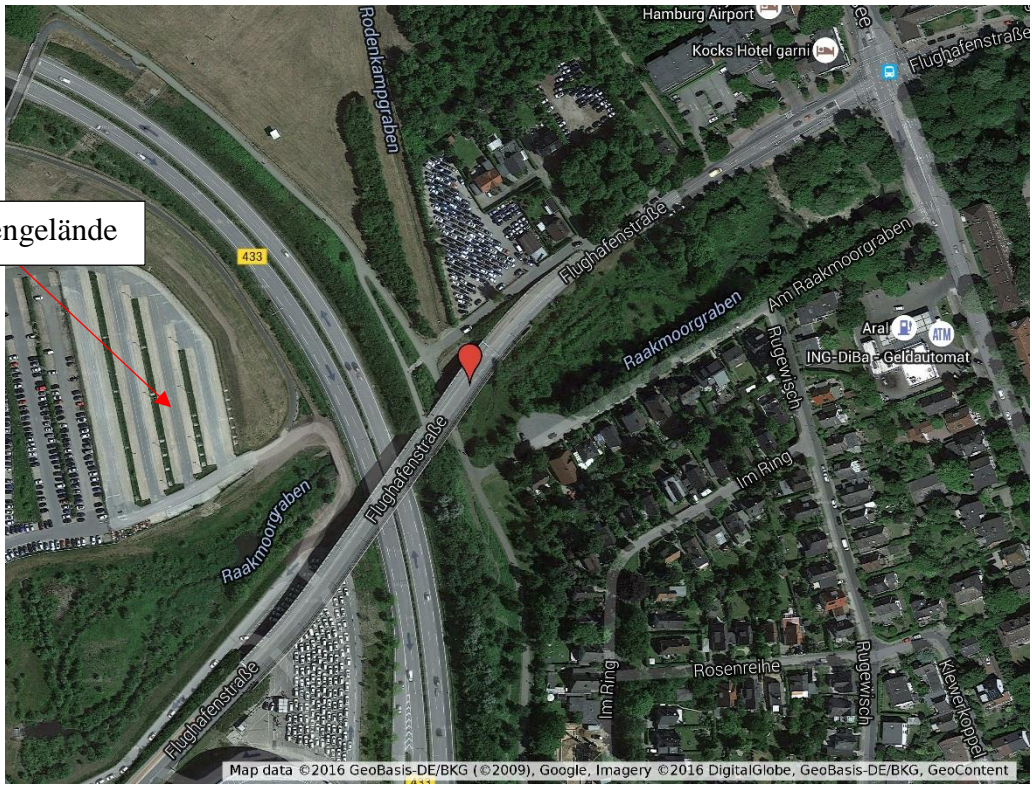


Abb.9: Satellitenbild Raakmoorgraben

Allgemeines

Standort:	Seebek	Probennummer:	H22-16
Breitengrad:	53° 36' 14,292" N	Längengrad:	10° 3' 29,376" E
Datum:	11.05.2016	Uhrzeit:	14:30
Probenart:	Sediment/Mischprobe	Anz. Teilproben:	2
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	22 ° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Rückhaltebecken, gespeist durch die Seebek, Die Seebek ist ein, in den letzten Jahren durch den NABU renaturierter, kleiner Fluss / Bach		
Wassertiefe:	2 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:	Wohngebiet	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Nein, da Probenahme direkt von der Uferbefestigung.		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	Grau mit vielen roten Partikeln (evtl. Ziegel)	Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	Grobkörnig (Sand)
Auffälliges:	Viel organisches Material auch einige größere Klinker - Stücke mit entnommen.		

Weiteres

Sediment wurde direkt von der Spundwand genommen,



Abb.9: Probenahmestelle Rückhaltebecken Seebek



Abb.10: Satellitenbild Rückhaltebecken Seebek

Allgemeines

Standort:	Goldbekkanal	Probennummer:	H24-16
Breitengrad:	53° 35' 21,876" N	Längengrad:	10° 1' 14,268" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	12:50
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18 ° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Der Goldbekkanal ist einer der Alsterkanäle und wurde 1914 ausgebaut. Vor 1945 waren etliche Industriebetriebe ansässig. Heute dient er hauptsächlich als Freizeitgewässer. Beliebtes Angelrevier. Tideunabhängig		
Wassertiefe:	Bis 1,5 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	nicht gemessen
Umgebung:	Urban	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	dunkelgrau	Geruch:	unauffällig
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	
Auffälliges:	wenig organisches Material,		

Weiteres

Die Probenahme erfolgte von der auf Abbildung 3 und 4 abgebildeten Brücke. Sediment war vor Allem aus der Mitte zu erreichen.



Abb. 11: Blick vom Probenahmestandort auf den Goldbekkanal

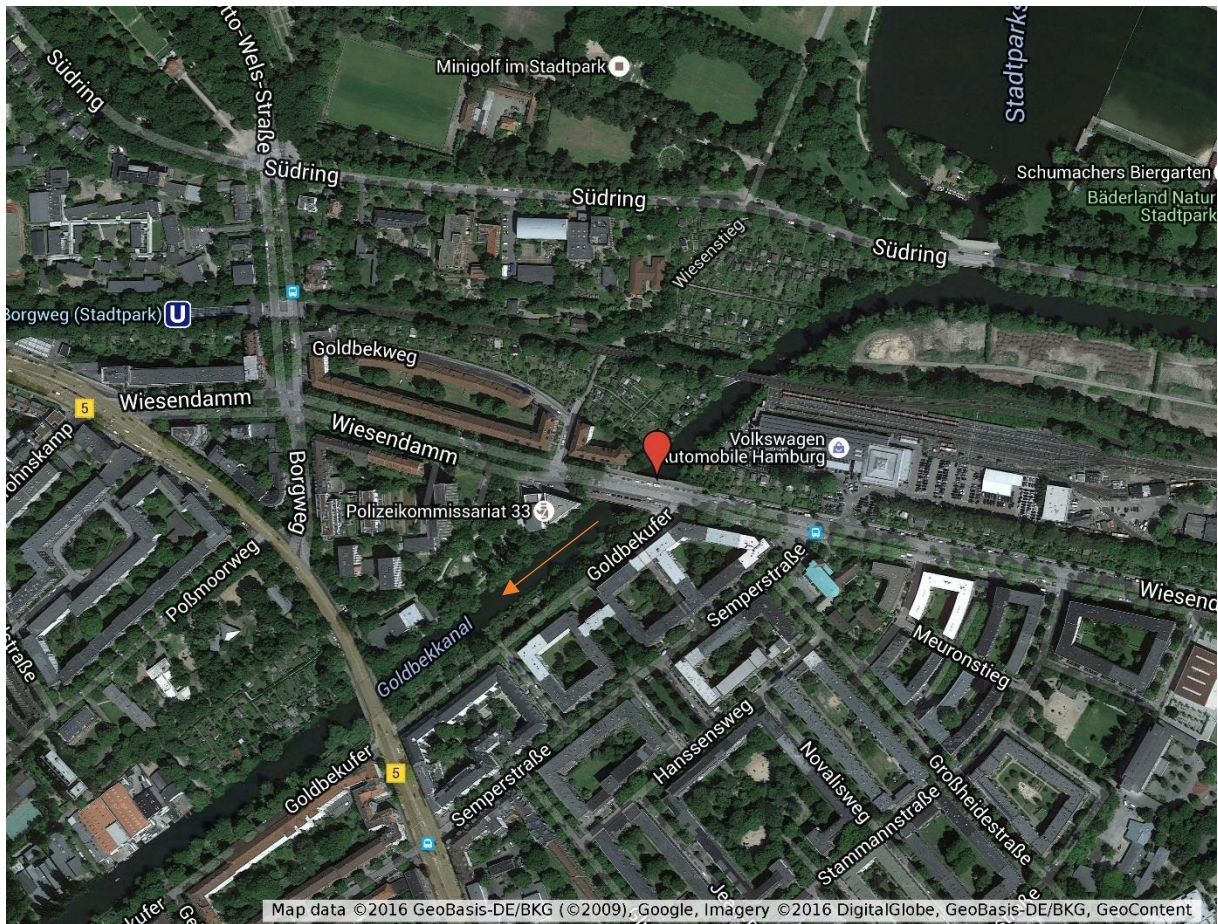


Abb.12: Satellitenbild probenahme Stelle „Goldbekkanal“

Allgemeines

Standort:	Barmbeker Stichkanal	Probennummer:	H25-16
Breitengrad:	53° 35' 26,7" N	Längengrad:	10° 2' 1,065" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	13:15
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18 ° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Der Kanal verbindet den Goldbekkanal und den Osterbekkanal wurde 1907 gebaut um das Kraftwerk der Hochbahn mit Kohle zu versorgen.		
Wassertiefe:	~ 2 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:	~0,5 m/s (Schätzwert)	Wassertemp.:	17,5
Umgebung:	Angrenzend befindet sich eine Kleingarten Kolonie	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	grau	Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	Sehr fein
Auffälliges:	Die Körnung der Teilproben war sehr unterschiedlich. Die Probe enthält viele Muschelschalen.		

Weiteres

Die Beprobung erfolgte von der Brücke Hellbrookstraße,



Abb.13: Sediment aus dem Barmbeker Stichkanal. Teilprobe 1



Abb.14: Blick auf den Barmbeker Stichkanal

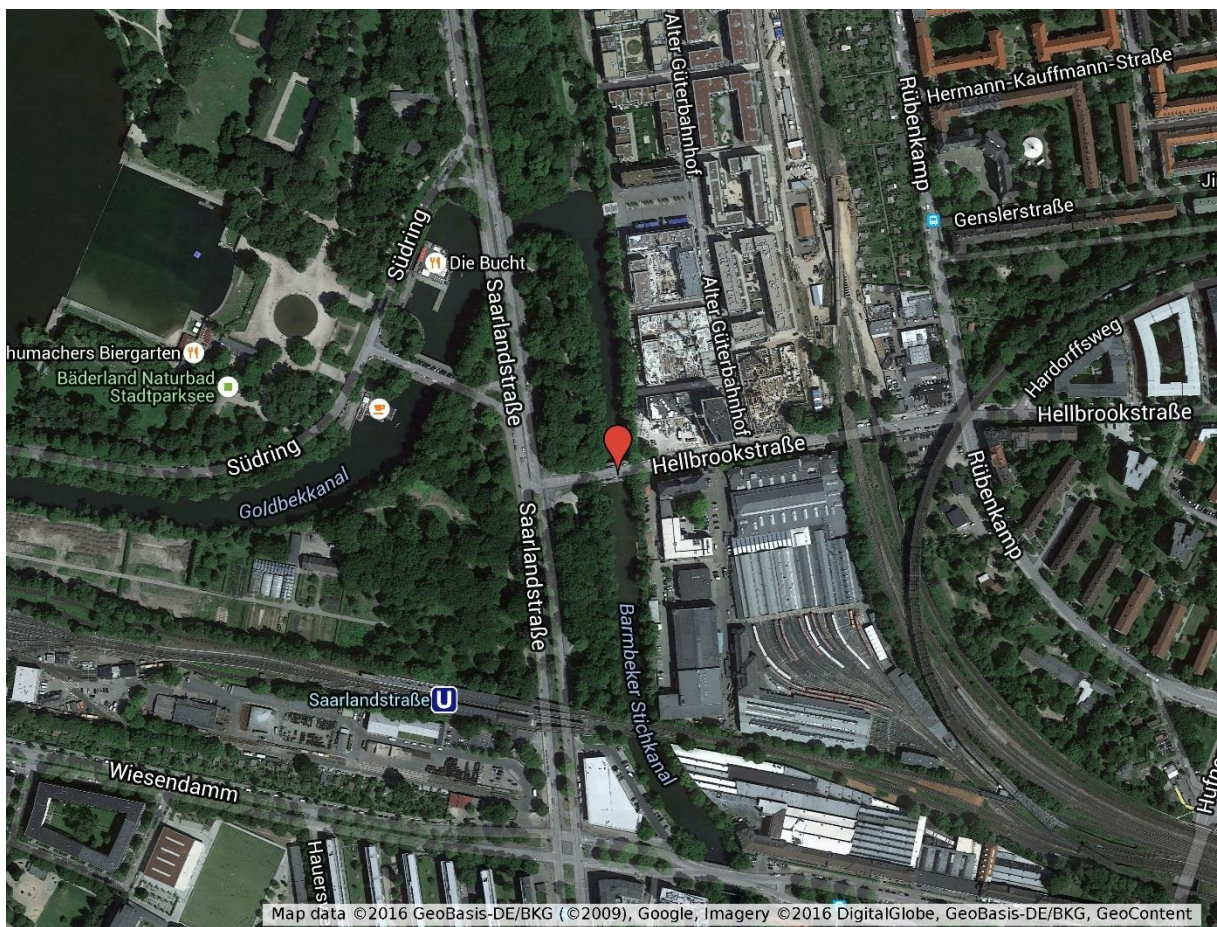


Abb. 15: Satellitenbild „Barmbeker Stichkanal“

Allgemeines

Standort:	Osterbekkanal	Probennummer:	H26-16
Breitengrad:	53° 35' 6,972" N	Längengrad:	10° 2'18,78" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	14:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	4
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Osterbekkanal ist der als Kanal ausgebaut Teil des Baches Osterbek., der in Farmsen/Berne entspringt und als Osterbekkanal in die Außenalster mündet.		
Wassertiefe:	*1,5 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:	Urban	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:		Geruch:	
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:)
Auffälliges:	Viel organisches Material auch einige größere Klinker - Stücke mit entnommen.		

Weiteres

Probenahme erfolgte von der Fußgängerbrücke Käthnerortbrücke, Anfahrt über die Straße Witthof



Abb. 16: Blick vom Probenahmestandort auf den Osterbekkanal

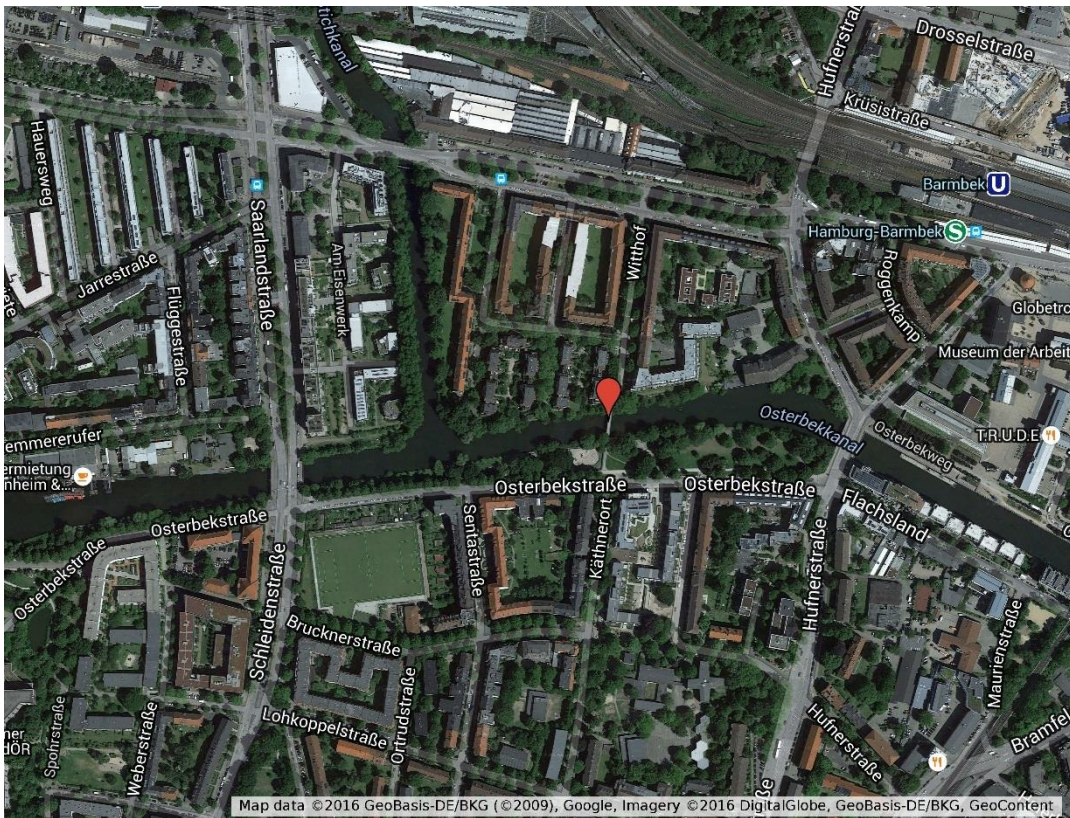


Abb. 17: Satellitenbild Probenahmestandort Osterbekkanal

Allgemeines

Standort:	Bille / Heidenkampweg	Probennummer:	H27-16
Breitengrad:	53° 32' 32,28" N	Längengrad:	10° 1' 57" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	14:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Die Bille entspringt bei Trittau und mündet in Hamburg die Unterelbe (Billhafen). Der Probenahmestandort liegt wenige hundert Meter von der Mündung in den Billhafen (Elbe) entfernt (siehe Abb.XX).		
Wassertiefe:	*2-3 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:	Urban	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:		Geruch:	
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	unterschiedlich
Auffälliges:	Das Sediment ist sehr heterogen, teils lehmig, teils sandig vermutlich rote zermahlene Klinker. Im Sediment waren Krebstiere und Muscheln zu finden		

Weiteres

Die Brücke Bille / Heidenkampweg liegt direkt an der Lebensmittelstärke Fabrik der Firma Ingredion.(flussabwärts)



Abb. 18: Blick vom Probenahmestandort auf die Bille (Flussabwärts)

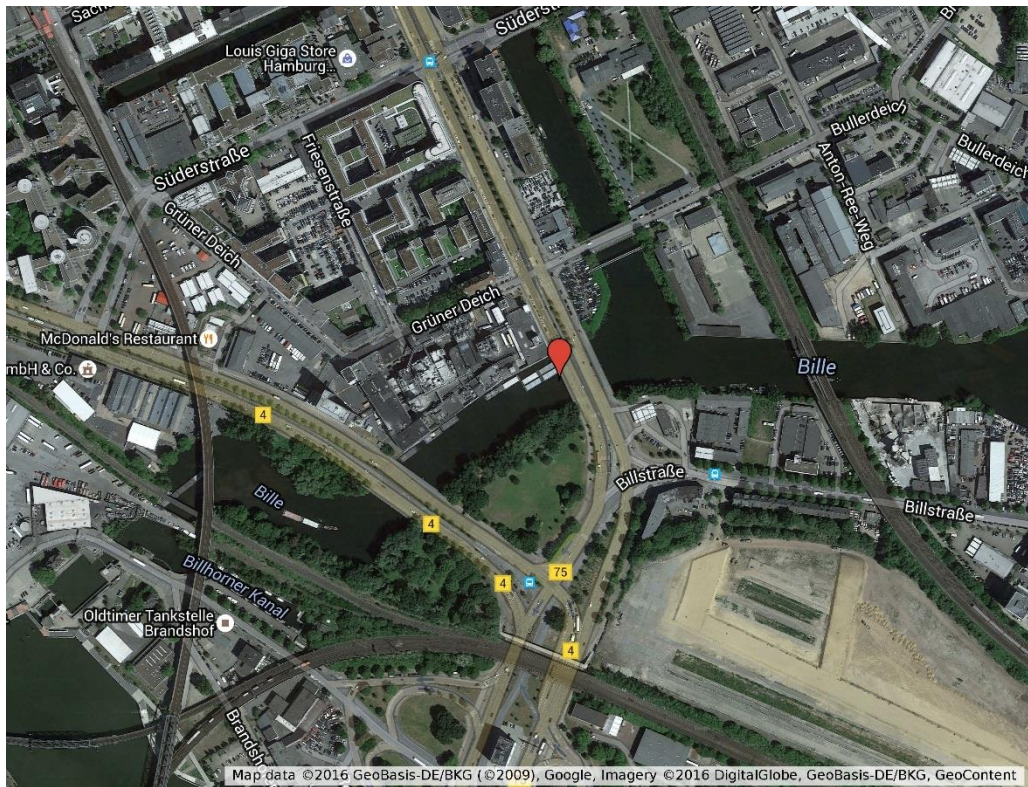


Abb. 19: Satellitenbild Probenahmestandort „Bille“

Allgemeines

Standort:	Norderloch	Probennummer:	H28-16
Breitengrad:	53° 32' 15,792" N	Längengrad:	9° 58' 6,167" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	15:50
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	20° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Tideabhängig Als Teil des		
Wassertiefe:	~ 3-4 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:	Industriell	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	Schwarz / grau	Geruch:	Unangenehm nach Abwasser
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	Sehr fein
Auffälliges:			

Weiteres

Die Brücke Bille / Heidenkampweg liegt direkt an der Lebensmittelstärke Fabrik der Firma In-gredion.(flussabwärts)



Abb. 20: Blick auf den Fährkanal „Norderloch“



Abb. 21: Satellitenbild Probenahmestandort „Norderloch“

Allgemeines

Standort:	Hacken	Probennummer:	H29-16
Breitengrad:	53° 32' 2,472" N	Längengrad:	9° 1' 50,879" E
Datum:	18.05.2016	Uhrzeit:	17:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	2
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Ekman - Greifer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	20° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Tideabhängig, befestigtes Ufer, Ausläufer des Oberhafenkanals, der direkt in die Elbe mündet.		
Wassertiefe:	4 m	Wasserstand:	normal
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:	Urban	Probentiefe:	Oberflächenprobe
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Ja		

Sedimentbeschreibung

Farbe:	Schwarz / grau	Geruch:	Unangenehm nach Abwasser
pH-Wert:	nicht gemessen	Körnung:	Sehr fein
Auffälliges:	Sehr fein(schlick)		

Weiteres

--



Abb. 22: Blick auf den „Haken“

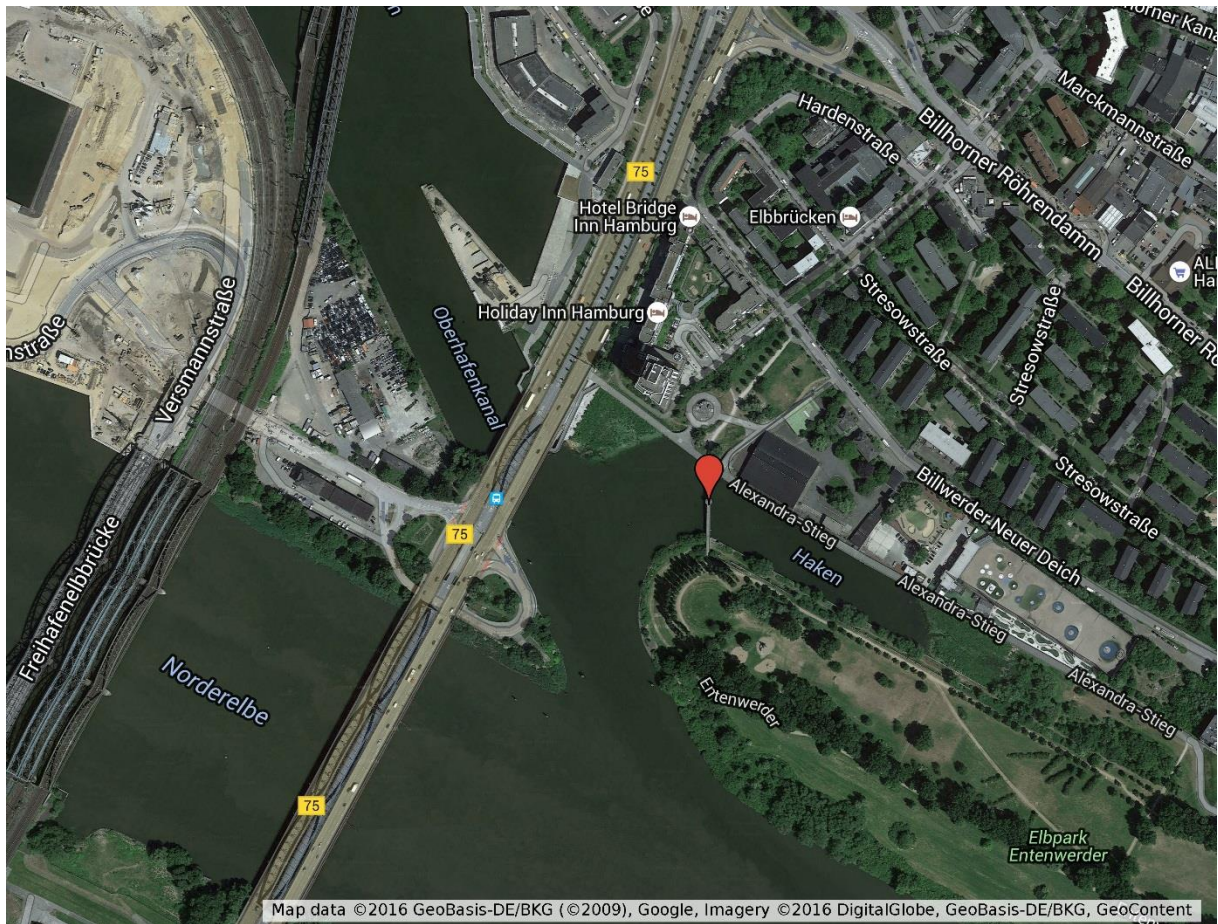


Abb. 23: Satellitenbild Probenahmestelle „Haken“

Allgemeines

Standort:	Trimet Süd	Probennummer:	H35-16
Breitengrad:	53° 30' 47,59"	Längengrad:	9° 53' 8,42"
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	11:20
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Wasserschöpfer	Matrix:	Wasserprobe
Wetterbedingungen:	bewölkt	Temperatur (Luft):	18° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Abfluss Aluminiumwerk Trimet, fließt über ein Grabensystem in die Alte süderelbe (siehe Abb. 1) Vor der „Ölsperre“ befand sich eine silbrige Schicht auf dem Wasser		
Wassertiefe:	30-40 cm	Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probtiefe:	Oberflächenwasser
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?			

Probenbeschreibung

Farbe:		Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

HPA Gelände d.h. Beprobung mit Genehmigung der HPA Probenahmestelle siehe Abb.
--



Abb. 24: Probenahmestelle „Trimet-Süd“

Allgemeines

Standort:	Trimet West	Probennummer:	Nicht beprobt
Breitengrad:	53° 30' 22,74"	Längengrad:	9° 53'27,73"
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	12:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:			
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Abfluss Aluminiumwerk Trimet, fließt über ein Grabensystem in die Alte Süderelbe (vgl. Abb.28)		
Wassertiefe:		Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probertiefe:	Oberflächenwasser
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?			

Probenbeschreibung

Farbe:		Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

HPA Gelände d.h. Beprobung mit Genehmigung der HPA, Probenahmestelle siehe Abb. 1, „Ölsperre“ nicht im Einsatz



Beprobungsstelle

Abb. 25: Probenahmestelle „Trimet West“

Allgemeines

Standort:	Alte Süderelbe	Probennummer:	H36-16
Breitengrad:	53° 30' 59.897" N	Längengrad:	9° 52' 49.689" O
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	12:30
Probenart:	Sediment	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Backengreifer		
Wetterbedingungen:	bewölkt	Temperatur (Luft):	20° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Künstlich von der Elbe abgetrennter Elbarm, d.h. kaum Strömung und keine Tide. Probenahme von der Brücke		
Wassertiefe:	~ 1m	Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probentiefe:	Oberflächensedi- ment
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	ja		

Probenbeschreibung

Farbe:	nahezu schwarz	Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

Sediment ist homogen und feinkörnig, keine Muscheln etc.
--



Abb. 26: Blick von der Probenahmestelle (Brücke) auf die Alte Süderelbe

Allgemeines

Standort:	Alte Süderelbe	Probennummer:	H37-16
Breitengrad:	53° 30' 59.897" N	Längengrad:	9° 52' 49.689" O
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	12:40
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Wasserschöpfer	Matrix	Wasser
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	20° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Künstlich von der Elbe abgetrennter Elbarm, d.h. kaum Strömung und keine Tide. Probenahme von der Brücke		
Wassertiefe:	~ 2m	Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probtiefe:	Oberflächenwasser
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?			

Probenbeschreibung

Farbe:	gelblich	Geruch:	nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

Probenahme vom Uferbereich unter der Brücke.



Abb. 27: Wasserprobenahme „Alte Süderelbe“

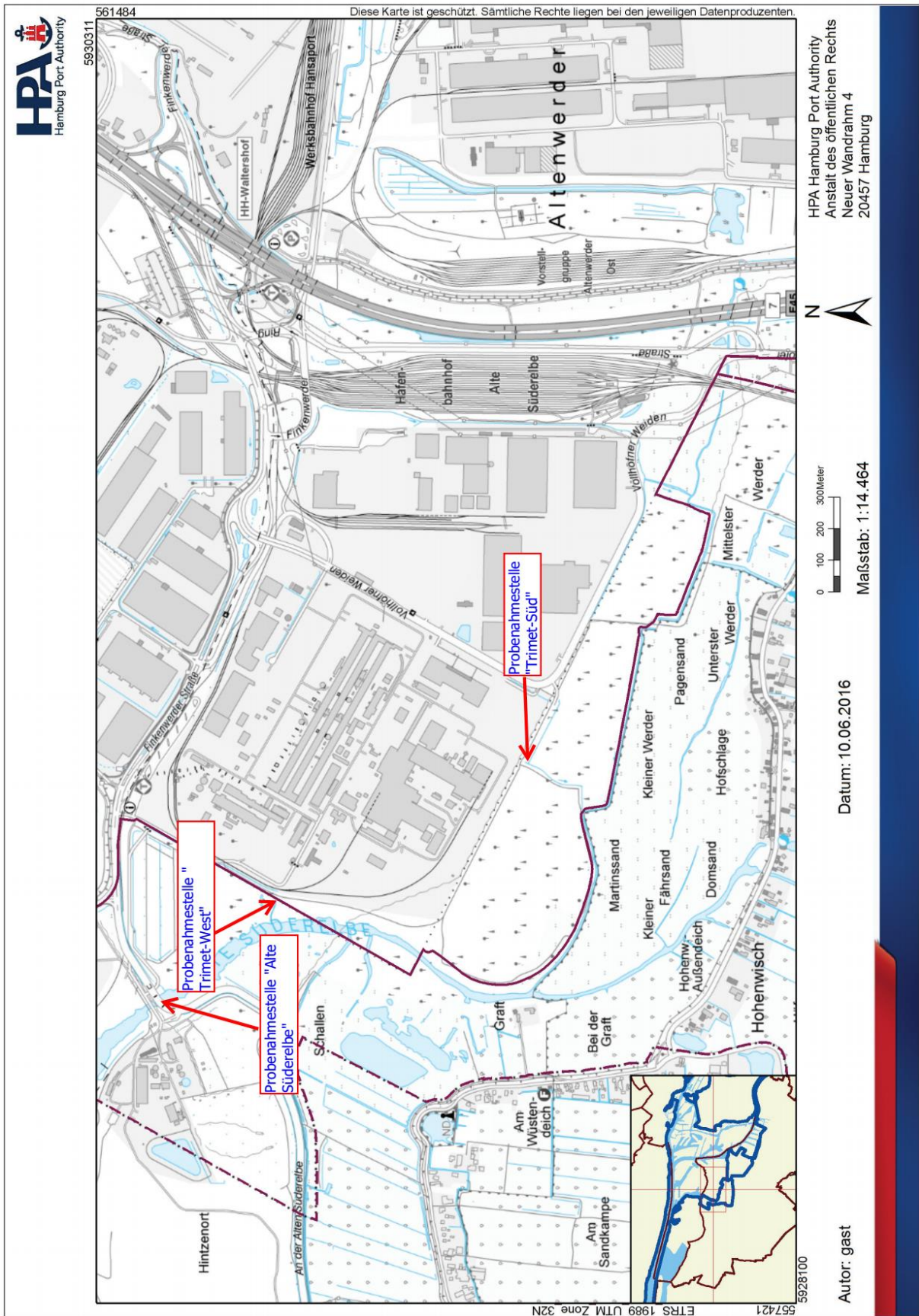


Abb. 28: Übersicht über die Probestellen im Bereich „Alte Süderelbe“ und „Trimet“

Allgemeines

Standort:	Eichbaumsee	Probennummer:	H39-16
Breitengrad:	53°29'6,792"	Längengrad:	10° 5' 47.543"
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	14:00
Probenart:	Wasser	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Wasserschöpfer		
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	20° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Der Eichbaumsee ist seit einigen Jahren als Badegewässer aufgrund von Cyanobakterien gesperrt. Im Wasser sind grüne Schlieren zu erkennen		
Wassertiefe:	~ 2m	Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probertiefe:	Oberflächenwasser
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?			

Probenbeschreibung

Farbe:	gelblich	Geruch:	nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

Probenahme vom Uferbereich (Badestelle)



Abb. 29: Wasseroberfläche Eichbaumsee



Abb. 30: Blick auf den auf den Eichbaumsee

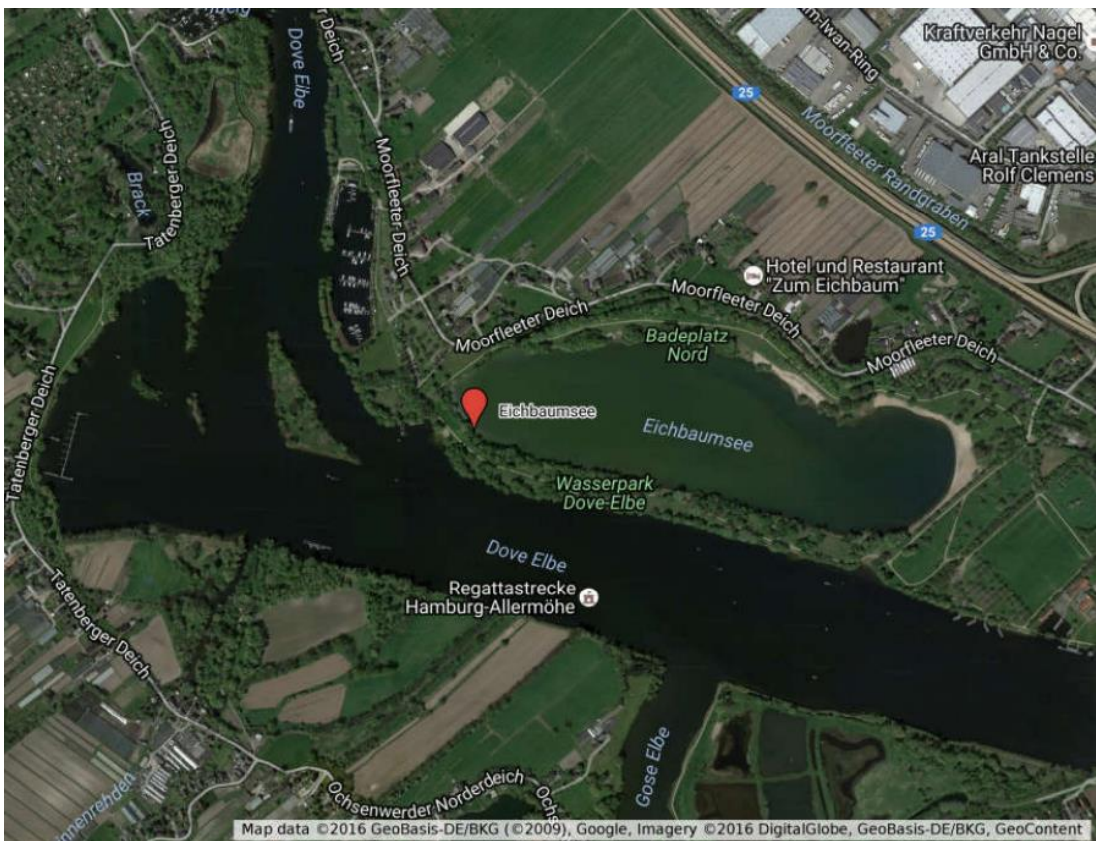


Abb. 31: Übersichtskarte Probenahmestandort „Eichbaumsee“

Allgemeines

Standort:	Veringkanal	Probennummer:	H38-16
Breitengrad:	53° 30' 22,74"	Längengrad:	9° 53'27,73"
Datum:	21.06.2016	Uhrzeit:	13:00
Probenart:	Mischprobe	Anz. Teilproben:	3
Probennehmer:	Beimowski	Projekt:	Bachelorarbeit
Probenahmegerät:	Wasserschöpfer	Matrix:	Wasser
Wetterbedingungen:	trocken, sonnig	Temperatur (Luft):	18° C
		Niedrigwasser:	

Standortbeschreibung

Gewässerbeschreibung:	Probenahme direkt von der Einleitungsstelle des Krankenhauses in den Kanal (vermutlich Oberflächenwasser)		
Wassertiefe:		Wasserstand:	
Fließgeschwindigkeit:		Wassertemp.:	
Umgebung:		Probentiefe:	Oberflächenwasser
Repräsentiert die Probenahmestelle das Gewässer?	Nein		

Probenbeschreibung

Farbe:		Geruch:	Nicht auffällig
pH-Wert:			

Weiteres

--



Abb. 32: Blick auf die Probenahmestelle Veringkanal (Wasserprobe)

Anhang 3: KL-Medium (Kuhl-Lorenzen-Medium) für *R.subcapitata*

Makroelemente (Stammlösungen 1-5)

1. KH_2PO_4 90 g/l
2. KNO_3 100 g/l
3. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/l
4. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,5 g/l
5. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 g/l

Mikroelemente (Stammlösung 6)

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3 mg/l
- H_3BO_3 61 mg/l
- Triplex III 9300 mg/l
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6900 mg/l
- $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 169 mg/l
- ZnSO_4 287 mg/l
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12 mg/l

→ Stammlösung 1-5 jeweils 5 ml und Stammlösung 6 0,5 ml mit Reinstwasser auf 500 ml auffüllen und mit 1 M NaOH auf pH 6,8 einstellen und autoklavieren

Anhang 4: Arbeitsgruppeninterne Durchführungsvorschriften (SOP)

Miniaturisierter Leuchtbakterientest mit *Vibrio fischeri* an der HAW Stand: 26.09.2012

Synonym: Aliivibrio fischeri oder Photobacterium fischeri

Der Leuchtbakterientest ist ein Kurzzeittest. Als Modellorganismus dient *Vibrio fischeri*, ein fakultativ anaerobes, gramnegatives Stäbchen mit polarer Begeißelung. Als marines Bakterium ist es halophil. Für die Messung müssen deshalb die Probe und das Verdünnungswasser aufgesalzen werden.

Bei diesem Test wird die Fähigkeit von Leuchtbakterien genutzt, die aus Stoffwechselreaktionen gewonnene Energie in Form von Licht abzugeben. Eine Abnahme der Lichtemission wird dabei als hemmende Wirkung auf diesen Testorganismus interpretiert. Hierzu werden definierte Volumina der Probe oder des Verdünnungsansatzes (Mischung aus Probe und ASW) mit der Leuchtbakteriensuspension in einer 96-Well Mikrotiterplatte vereinigt. Testkriterium ist die nach einer Kontaktzeit von 30 min gemessene Leuchtintensitätsabnahme gegenüber dem Kontrollansatz.

Vorbereitung ein oder zwei Tage vor dem Test:

Herstellung der Eluate:

- Wenn keine Überstände vorhanden: 5ml Sediment (homogenisiert mit Spatel; abgeschnittene Spritzen) + 20ml Reinstwasser in 50ml Tubes geben, danach über Kopf 24h schütteln
- Wenn Überstände vorhanden (in separaten Gefäßen): 5ml Sediment + 20ml Überstand in 50ml Tubes geben, danach über Kopf 24h schütteln
- 15ml Tubes für die Eluate und zwei 96-Well Mikrotiterplatten + Deckel (transparent und weiß, flach, von costar) beschriften

Testtag:

1. Probenvorbereitung

Zur Fertigstellung der Eluate wird die Wasserphase von der Sedimentsuspension durch Zentrifugation (20min, 10.000g, Programm 1) getrennt und abgenommen. Überstände werden ebenfalls zentrifugiert.

Da das ASW (Artificial Sea-Water) steril bleiben muss, werden unter der Clean Bench ca. 50ml ASW in ein Gefäß gefüllt, welches für den Test verwendet wird.

Während der Zentrifugation kann schon ASW in die Mikrotiterplatten pipettiert werden (siehe 4. Herstellung der Verdünnungen).

Aus den Eluaten werden jeweils 5ml entnommen und in 15ml Tubes überführt. Anschließend wird der Salzgehalt mit dem Refraktometer gemessen und gegebenenfalls mit NaCl (0,05-0,08 g) aufgesalzen (2-2,2%). Die Salinität vor und nach der Aufsalzung wird in der Kontrollkarte „Eluate für LB-Test“ notiert. Danach wird der pH-Wert gemessen und mit NaOH und/oder HCl auf 6,8-7,2 eingestellt. In der gleichen Kontrollkarte

wird der pH-Wert vor und nach der Einstellung notiert, sowie die verwendeten Substanzen. Vor der Messung muss die pH-Sonde für Sedimente kalibriert werden.

In der Zwischenzeit wird der kleine graue Kühlschrank angestellt (15°C). In diesen werden zur Vorkühlung zwei 96-Well Mikrotiterplatten + Deckel (transparent und weiß, flach, von costar), ein Reservoir und ASW hineingestellt.

2. Herstellung der Positivkontrolle 3,5 Dichlorphenol

Die 3,5-Dichlorphenol-Stammlösung (10mg/100ml) wird 1:10 mit ASW verdünnt. Für eine Probenplatte werden ca. 2ml benötigt, d.h. es werden dafür 0,2ml Stammlösung und 1,8ml ASW in ein 15ml Tube pipettiert. Die DCP-Verdünnung wird unter dem Abzug gelagert.

3. Herstellung der Verdünnungen

Die Verdünnungen werden in einer 96-Well Mikrotiterplatte (transparent) nach folgendem Pipettierschema vorgelegt. Zunächst wird das ASW pipettiert, danach die Proben und zuletzt das DCP. Wenn weniger als maximal 8 Proben gemessen werden, wird in die übrigen Wells 300µl ASW pipettiert.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	G0	G0	G3	G3	G1	G1	G3	G3	G1	G1	G3	G3
B	G1	G1	G4	G4	G2	G2	G4	G4	G2	G2	G4	G4
C	G2	G2	G6	G6	G3	G3	G6	G6	G0	G0	G6	G6
D	G3	G3	G1	G1	G4	G4	G1	G1	G3	G3	G1	G1
E	G4	G4	G2	G2	G0	G0	G2	G2	G4	G4	G2	G2
F	G6	G6	G3	G3	G6	G6	G3	G3	G6	G6	G0	G0
G	G1	G1	G4	G4	G1	G1	G4	G4	G1	G1	G0	G0
H	G2	G2	G6	G6	G2	G2	G6	G6	G2	G2	G0	G0

G0 = 300µl ASW

G1 = 300µl Probe

G2 = 188µl Probe + 112µl ASW

G3 = 125µl Probe + 175µl ASW

G4 = 94µl Probe + 206µl ASW

G6 = 63µl Probe + 237µl ASW

DCP in rote Wells:

G1 = 300µl DCP

G2 = 188µl DCP + 112µl ASW

4. Herstellen der Bakteriensuspension

Zu Rekonstitution der flüssiggetrockneten Leuchtakterien von Dr. Lange wird ein 1ml Eppi, in dem sich die Rekonstitutionslösung befindet, z.B. in der Hand aufgetaut.

500µl (1ml Pipettenspitze mit weiter Öffnung) der Rekonstitutionslösung werden mit einem Schwung auf die Bakterien pipettiert, gut gemischt durch „Anstupsen“ des Glases und 5 min bei 15°C inkubiert.

Diese rekonstituierte Leuchtbakteriensuspension dient als Vorratssuspension. Aus dieser ist die Testsuspension wie folgt herzustellen: 4,5ml ASW werden zu den Bakterien pipettiert (mischt von selbst) und dieses Gemisch wird mind. 10 min bei 15°C aklimatisiert. Diese Testsuspension kann solange für Testzwecke eingesetzt werden, wie sie die Gültigkeitskriterien erfüllt. Der Erfahrungswert liegt bei ca. 2h.

5. Testdurchführung

Leuchtakterien in das vorgekühlte Reservoir füllen. 50µl (Mehrkanalpipette) in jedes Well der weißen vorgekühlten Mikrotiterplatte geben. Bei den letzten Reihen weniger Pipettenspitzen verwenden, da die Bakteriensuspension knapp wird.

15 min bei 15°C inkubieren und danach am Multimodereader t0 messen (Vorsicht: Die Ergebnisse der Wells 3A, 7A und 8A während der Messungen von t0 und t30 notieren, da diese aufgrund eines Fehlers gelöscht werden könnten).

Sofort nach der Ausgangsmessung 200µl (Mehrkanalpipette) der Verdünnungen aus allen Wells der transparenten Mikrotiterplatte in die Wells der weißen Mikrotiterplatte mit den Bakterien geben. Nach jeden zwei Spalten neue Spitzen nehmen (Achtung: genügend Spitzen!). Bei Beginn der Pipettierung auf der Stoppuhr 30min starten.

30 min bei 15°C inkubieren, danach t30 messen.

Einstellungen im Skript LB-Test-Tecan i-control am Multimodereader:

Plattendefinition: corning, 96, flat, white

Schütteln: 15sec.

Amplitude: 1mm

Modus: orbital

Messung: Lumineszenz

Integrationszeit: 1000ms

Ruhezeit: 1ms

Gültigkeitskriterien:

Ausgangsleuchten:

DCP-Hemmung: G2 muss zwischen 20% und 80% liegen.

fk-Wert: muss zwischen 0,6 und 1,3 liegen.

Abweichung der Kontrolle vom Mittelwert: < 3%

Abweichung der Probenparallelen vom Mittelwert: <3

Zum Schluss:

DCP aus den Wells pipettieren und ordnungsgemäß entsorgen (organische halogenhaltige Lösemittel) und weiße Mikrotiterplatte mit Bakterien autoklavieren. Die transparente Mikrotiterplatte in den Abfluss ausschütten und im Restmüll entsorgen.

Steckbrief *Vibrio fischeri*:

Taxonomie: Bakterien
Domäne: Proteobacteria
Abteilung: Gammaproteobacteria
Klasse: Vibrionales
Ordnung: Vibrionaceae
Familie: Vibrio
Gattung: fischeri
Art: 30189

Mikroskopisches Erscheinungsbild:

Zellform:
Zellgröße:
Sporenbildung:
Begeißelung: Flagellen, polar
Zellaggregate:
Zellwand: gramnegativ

Makroskopisches Erscheinungsbild:

Kulturbedingungen:
Kolonieform:
Koloniefarbe:
Kolonieoberfläche:
Koloniegröße:

Art der Vermehrung und Stoffwechseleigenschaften:

Sauerstoffbedarf: fakultativ anaerob
Vermehrung:
Stoffwechselkennung: Oxidation von Luciferin mit Hilfe von Luciferase zu Oxyluciferin→Biolumineszenz (490nm)
Temperaturoptimum:
pH-optimum:
Nutzbare C-Quellen:

Algenwachstumshemmtest (Eluat, Süßwasser)

Stand: 26.09.2012

Vorbereitung:

4 oder 5 Tage vor dem Test:

Herstellen des 1x-Mediums:

In einem Kolben mit Alu-Folien-Stopfen wird unter der Clean Bench das 1x-Medium (100ml) wie folgt hergestellt (Medien- und Reinstwassergefäß abflammen):

- 98,2 ml steriles Reinstwasser
- 1 ml Std. 1 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 0,1 ml Std. 2 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 0,1 ml Std. 3 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 0,6 ml Std. 4 (Algenstammlösung für DIN Medium)

Das 1x-Medium wird über Nacht offen unter der Clean Bench stehen gelassen.

3 oder 4 Tage vor dem Test:

pH-Wert einstellen: Der pH-Wert des 1x-Mediums wird mit HCl und/oder NaOH auf $8,1 \pm 0,2$ eingestellt.

Herstellen der Algen-Vorkultur:

Unter der Clean Bench wird 1ml einer dichtgewachsenen Algenvorkultur (ca. 3 Monate alt) in das 1x-Medium gegeben (die Algen vorher umschwenken und die Gefäße vorher und nachher abflammen). Danach werden die Algen zurück ans Fenster gestellt und die Vorkultur in den 20°C-Algen-Schrank auf den Schüttler gestellt. Wenn die Wachstumsrate nachlässt müssen neue Algen bestellt werden.

1 Tag vor dem Test:

Herstellen der Eluate:

Bei Sedimenten: Je 5ml Sediment (mit abgeschnittenen Spritzen) + 20ml Reinstwasser in ein 50ml Tube geben und dunkel im Überkopfschüttler 24h rotieren lassen

Bei Überständen: Je 20ml Überstand in ein 50ml Tube geben und dunkel im Überkopfschüttler 24h rotieren lassen

10x-Medium herstellen:

Unter der Clean Bench in einer Flasche mit blauem Schraubdeckel das 10x-Medium (100ml) wie folgt herstellen:

- 82 ml steriles Reinstwasser
- 10 ml Std. 1 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 1 ml Std. 2 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 1 ml Std. 3 (Algenstammlösung für DIN Medium)
- 6 ml Std. 4 (Algenstammlösung für DIN Medium)

Das 10x-Medium wird über Nacht offen unter der Clean Bench stehen gelassen.

Test-Tag:

(Die Mengenangaben reichen für 6 Proben)

Zentrifugieren:

Die Sedimente bzw. Überstände im Schüttler zentrifugieren (10.000g, 20min, Programm 1) und danach die Eluate mit einer 10ml-Pipette so viel es geht entnehmen und in ein 50ml Tube geben.

pH-Wert 10x-Medium:

Der pH-Wert des 10x-Mediums wird mit HCl und/oder NaOH auf $8,1 \pm 0,2$ eingestellt.

pH-Wert Eluate: Danach wird der pH-Wert der Eluate gemessen und notiert.

Herstellung der Positivkontrolle 3,5-Dichlorphenol (DCP G1):

Für 15ml in 50ml Tube: 1,5ml 3,5-DCP (10mg/100ml) + 13,5ml Reinstwasser (1:10)

Beschriftung der Materialien:

5 Bechergläser (grüner Punkt) beschriften: RW, 10x-Medium, 1x-Medium, Algen-Vorverdün-
nung, Algen 1:5 Verdünnung

24-Well Platten beschriften: 1 DCP, 1 Kontrolle, n-Proben

1x-Medium herstellen:

10x-Medium (wurde am Vortag hergestellt) in Becherglas füllen und daraus das 1x-Medium herstellen (8ml 10x-Medium + 72ml RW = 80ml).

Pipettierung der 24-Well-Platten:

RW, Eluate, DCP und 10x-Medium in 24-Well Platten nach dem Pipettierschema (siehe nächste Seite) belegen (Algen und 1x-Medium noch nicht).

Dafür werden folgende Multistepper-Spitzen benötigt (Vorsicht: nach dem Einziehen immer erst einmal „ablassen“):

1x-Medium: 2,5ml

10x-Medium: 2,5ml

Algen: 10ml

RW: 10ml, 5ml, 2,5ml (beschriftet mit „Reinstwasser“)

DCP/Eluate: je 10ml, 2,5ml

Alle Stepper werden nur einmal verwendet, außer die für Wasser. Diese tropfen nachdem sie ein paar Mal verwendet wurden und werden dann entsorgt.

Entsorgung der Chemikalien und Reinigung der Materialien:

Die Bechergläser (mit grünem Punkt) mit Leitungswasser ausspülen und in die Spülmaschine ohne Spülmittel. Das DCP wird im Behälter „organische halogenhaltige Lösemittel“ entsorgt. Die DCP-Spitzen werden im Feststoffabfall unter dem Abzug entsorgt.

24-Well-Plattenbelegung:

	Kontrolle	G1	G2	G4	G8	G16
Algen						
Algen						
Algen						
1x Medium	BW	BW	BW	BW	BW	BW

In alle 4 Wells der ersten Spalte „Kontrolle“ pipettieren

Probenplatte bzw. DCP-Platte:

RW	1600	/	600	1100	1350	1475
Eluat bzw. DCP	/	1600	1000	500	250	125
10x Medium	200	200	200	200	200	200
Algen	200	200	200	200	200	200
BW: 1x Medium statt Algen	200	200	200	200	200	200

Vorsicht: Algen nur in erste 3 Wells einer Spalte und 1x-Medium nur in letztes Well einer Spalte

Kontrollplatte:

RW	1600
Eluat bzw. DCP	/
10x Medium	200
Algen	200
BW: 1x Medium statt Algen	200

Herstellung der Algen-Verdünnung:

Nach der Pipettierung von RW, Eluat, DCP und 10x-Medium wird die Ausgangsfluoreszenz der Algen-Vorkultur gemessen. Dafür werden von dieser je 2ml in ein Well einer 24-Well-Platte pipettiert. Danach wird die Fluoreszenz mit dem Multimodereader gemessen, der Mittelwert aus den beiden Wells gebildet und notiert.

Es wird danach eine 1:10 Algen-Verdünnung im Becherglas hergestellt (18ml 1x-Medium + 2ml Algen = 20ml) und diese wie zuvor gemessen.

Je nach Ergebnis werden entweder 1x-Medium oder Algen zu der 1:10 Verdünnung pipettiert und diese wieder gemessen bis die Fluoreszenz 12400 ± 200 entspricht (die Mengen der Zugaben muss aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden). Wenn die Verdünnung knapp wird, sollte nur noch eine Einfachbestimmung vorgenommen werden. Alle Ergebnisse werden in einer Excel-Datei gespeichert, in die später auch die Messergebnisse geschrieben werden.

Aus der Algen-Vorverdünnung wird die 1:5 Algen-Verdünnung in einem Becherglas hergestellt: 6ml Algenvorverdünnung (12400) + 24ml 1x-Medium

Die 1:5 Algen-Verdünnung und das 1x-Medium können dann in die 24-Well Platten pipettiert werden.

Danach können die Algen und Medien im Abfluss entsorgt werden.

Durchführung der t0-Messung:

Die Platten werden nacheinander mit dem Multimodereader gemessen (erst Kontrolle, dann DCP, dann Proben) und die Ergebnisse in die Excel-Datei der Fluoreszenz-Messungen der Algen-Vorverdünnung geschrieben. Die Platten werden danach mit Parafilm umschlossen und in den 20°C-Algen-Schrank auf den Schüttler bei ca. 250rpm gestellt. Die Uhrzeit der ersten Messung muss notiert werden.

Der pH-Wert der Kontrolle mit Algen wird mit pH-Streifen gemessen und notiert. Dafür wird die Kontrolle nochmals in einem Well einer 24-Well Platte hergestellt (1600µl RW + 200µl 10xMedium + 200µl 1:5-Algenverdünnung).

Durchführung der t1-, t2- und t3-Messung:

Nach einem Tag (t1), nach 2 Tagen (t2) und nach 3 Tagen (t3) wird jeweils zur gleichen Uhrzeit nochmals die Fluoreszenz der Inhalte aller Platten gemessen. Falls es nicht möglich ist, t1 und t2 zu messen, kann auch nur t3 nach 3 Tagen gemessen werden. Vor jeder Messung muss der Inhalt der einzelnen Wells, in denen sich Algen befinden, mit einer Pipette homogenisiert werden, da sich Algen auf dem Boden abgesetzt haben können. Nach jeder Spalte die Pipettenspitzen mit RW reinigen, für die Kontrolle eine neue Pipettenspitze nehmen.

Nach der t3-Messung wird nochmals der pH-Wert in der Kontrolle mit Algen bestimmt.

Nach Ende des Tests wird das DCP aus den Platten pipettiert und in dem Behälter „organische halogenhaltige Lösemittel“ entsorgt. Der restliche Inhalt der Wells kommt in den Abfluss und die Platten in den Restmüll.

Einstellungen am Skript AT... Tecan i-control am Multimodereader:

Verstärkung: 53

Gültigkeitskriterien:

Wachstumsrate: >1,4 (Wenn sie nachlässt neue Algen bestellen)

pH-Wert Änderung: <1,5

Anhang 5: Messdaten Biotests

Messergebnisse AGI 26.07.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₀

Start Time: 26.07.2016 13:35:36

<>	1	2	3	4	5	6	
A	512	483	489	484	489	485	Kntrl
B	485	477	484	485	488	507	
C	504	479	490	481	475	481	
D	233	233	232	235	232	254	

End Time: 26.07.2016 13:36:20

Start Time: 26.07.2016 13:37:44

<>	1	2	3	4	5	6	
A	520	479	496	507	507	516	DCP
B	496	495	494	512	506	518	
C	525	510	505	513	509	496	
D	250	251	251	250	250	269	

End Time: 26.07.2016 13:38:27

Start Time: 26.07.2016 13:39:43

<>	1	2	3	4	5	6	
A	517	493	497	481	488	476	La 0,01-1
B	490	481	492	496	495	509	
C	516	484	494	485	490	496	
D	239	239	239	240	240	259	

End Time: 26.07.2016 13:40:26

Start Time: 26.07.2016 13:41:58

<>	1	2	3	4	5	6	
A	520	437	456	489	491	494	La 3-300
B	496	416	457	471	474	513	
C	511	412	432	471	484	492	
D	244	247	245	246	249	267	

End Time: 26.07.2016 13:42:41

Start Time: 26.07.2016 13:44:07

<>	1	2	3	4	5	6	
A	535	494	497	499	504	493	Gd 0,01-1
B	489	503	489	492	493	520	
C	514	493	498	491	490	490	
D	235	238	239	242	238	259	

End Time: 26.07.2016 13:44:50

Start Time: 26.07.2016 13:46:11

<>	1	2	3	4	5	6	
A	505	448	494	474	478	486	Gd 3-300
B	474	422	459	478	489	506	
C	500	429	464	479	473	472	
D	223	224	225	225	225	246	

End Time: 26.07.2016 13:46:55

Messergebnisse AGI 26.07.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₁

Start Time: 27.07.2016 13:59:52

<>	1	2	3	4	5	6	
A	675	673	653	617	624	622	Knttr
B	662	669	678	648	661	672	
C	724	708	689	692	665	645	
D	249	253	252	252	253	291	

End Time: 27.07.2016 14:00:36

Start Time: 27.07.2016 14:02:48

<>	1	2	3	4	5	6	
A	669	484	653	3222	817	685	DCP
B	636	471	649	835	795	706	
C	671	494	644	775	835	686	
D	285	266	269	267	288	382	

End Time: 27.07.2016 14:03:32

Start Time: 27.07.2016 14:06:17

<>	1	2	3	4	5	6	
A	755	466	344	708	765	386	La 0,01-1
B	676	487	316	744	756	379	
C	759	466	326	722	727	362	
D	253	251	250	254	251	274	

End Time: 27.07.2016 14:07:01

Start Time: 27.07.2016 14:08:29

<>	1	2	3	4	5	6	
A	791	256	565	300	589	755	La 3-300
B	724	239	566	278	607	857	
C	762	251	575	289	626	809	
D	264	256	258	257	258	295	

End Time: 27.07.2016 14:09:12

Start Time: 27.07.2016 14:10:59

<>	1	2	3	4	5	6	
A	645	840	756	606	642	623	Gd0,01-1
B	587	863	728	651	637	684	
C	635	876	755	684	669	653	
D	244	249	249	250	248	271	

End Time: 27.07.2016 14:11:42

Start Time: 27.07.2016 14:13:08

<>	1	2	3	4	5	6	
A	670	528	655	661	605	778	Gd3-300
B	635	516	657	645	592	885	
C	640	500	638	644	620	799	
D	246	248	249	249	247	272	

End Time: 27.07.2016 14:13:52

Messergebnisse AGI 26.07.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₂

Start Time: 28.07.2016 13:42:28

<>	1	2	3	4	5	6	Kntr
A	1998	2005	1929	2045	2087	1998	
B	1916	1990	2008	2124	2147	2113	
C	1976	1977	2028	2199	2069	1981	
D	255	257	255	257	253	291	

End Time: 28.07.2016 13:43:13

Start Time: 28.07.2016 13:44:41

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	2039	389	1019	1893	2318	2215	
B	1991	363	1045	3738	2331	2353	
C	2000	377	1046	1971	2654	2268	
D	283	260	264	264	288	394	

End Time: 28.07.2016 13:45:25

Start Time: 28.07.2016 13:47:23

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	2603	884	466	2395	2592	779	
B	2465	829	418	2657	2667	624	
C	2541	953	463	2553	2629	656	
D	261	255	258	261	258	278	

End Time: 28.07.2016 13:48:07

Start Time: 28.07.2016 13:50:06

<>	1	2	3	4	5	6	La3-300
A	2809	244	711	312	785	2098	
B	2581	238	668	294	802	1911	
C	2647	246	654	309	828	1822	
D	270	261	262	258	260	305	

End Time: 28.07.2016 13:50:49

Start Time: 28.07.2016 13:53:05

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 0,01-1
A	2341	2376	2132	1766	1716	1838	
B	1861	2455	2401	2292	2209	2313	
C	2368	2495	2600	2533	2470	2423	
D	252	258	260	261	255	289	

End Time: 28.07.2016 13:53:48

Start Time: 28.07.2016 13:57:13

<>	1	2	3	4	5	6	Gd3-300
A	2517	512	731	764	698	2024	
B	2563	517	751	768	697	2210	
C	2517	517	741	751	687	2059	
D	237	237	240	241	238	259	

End Time: 28.07.2016 13:57:57

Messergebnisse AGI 26.07.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₃

Start Time: 29.07.2016 13:28:17

<>	1	2	3	4	5	6	Kntr
A	7106	8351	7994	8322	8398	7651	
B	8384	8673	8113	8919	8482	7552	
C	8817	8286	8439	8948	8552	7140	
D	359	257	253	255	255	288	

End Time: 29.07.2016 13:29:02

Start Time: 29.07.2016 13:32:27

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	6200	333	1171	9587	10041	8310	
B	6247	298	1359	10205	11304	7653	
C	6201	300	1285	10325	11828	8392	
D	304	273	273	274	298	401	

End Time: 29.07.2016 13:33:11

Start Time: 29.07.2016 13:36:51

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	7531	3036	1185	8480	8267	2152	
B	6429	2873	1078	8940	8159	1619	
C	7367	3309	1244	9153	8406	1908	
D	247	243	243	245	241	263	

End Time: 29.07.2016 13:37:35

Start Time: 29.07.2016 13:40:16

<>	1	2	3	4	5	6	La3-300
A	8124	272	1229	432	1301	7048	
B	8612	268	1287	377	1519	3372	
C	8734	296	1319	421	1380	3559	
D	270	264	264	258	260	302	

End Time: 29.07.2016 13:40:59

Start Time: 29.07.2016 13:42:26

<>	1	2	3	4	5	6	Gd0,01-1
A	9310	10869	8982	8545	7881	8161	
B	8791	10234	10393	10380	10773	9563	
C	9419	10338	10337	10391	10207	9744	
D	251	260	259	263	258	291	

End Time: 29.07.2016 13:43:09

Start Time: 29.07.2016 13:45:26

<>	1	2	3	4	5	6	Gd3-300
A	8405	491	766	785	790	4470	
B	9240	487	786	796	818	4679	
C	9205	476	779	760	834	4432	
D	252	250	252	252	252	297	

End Time: 29.07.2016 13:46:10

Messergebnisse AGI 18.10.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt to

Start Time: 18.10.2016 15:30:35

<>	1	2	3	4	5	6	Kntrl
A	467	450	454	447	466	461	
B	455	464	444	446	447	460	
C	485	448	454	457	449	470	
D	194	195	194	195	194	211	

End Time: 18.10.2016 15:31:19

Start Time: 18.10.2016 15:32:41

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	508	469	484	487	470	475	
B	454	473	477	468	475	491	
C	486	469	465	476	467	460	
D	204	207	206	206	207	224	

End Time: 18.10.2016 15:33:25

Start Time: 18.10.2016 15:35:27

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 0,01-3
A	481	473	465	456	475	455	
B	459	459	463	461	457	478	
C	496	455	463	471	472	463	
D	204	205	205	203	203	222	

End Time: 18.10.2016 15:36:11

Start Time: 18.10.2016 15:37:40

<>	1	2	3	4	5	6	Gd3-300
A	492	428	432	447	466	450	
B	470	372	414	435	454	487	
C	491	385	400	448	457	460	
D	205	205	204	204	202	222	

End Time: 18.10.2016 15:38:24

Start Time: 18.10.2016 15:40:21

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	489	466	469	493	480	481	
B	475	470	464	468	466	504	
C	497	473	475	477	463	472	
D	206	206	204	205	205	223	

End Time: 18.10.2016 15:41:04

Start Time: 18.10.2016 15:43:38

<>	1	2	3	4	5	6	La 3-300
A	481	483	456	459	470	479	
B	480	467	436	431	498	496	
C	511	391	419	458	473	475	
D	202	202	204	204	204	226	

End Time: 18.10.2016 15:44:21

Messergebnisse AGI 18.10.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₁

Start Time: 19.10.2016 15:30:17

<>	1	2	3	4	5	6	Kntr
A	602	555	556	567	558	597	
B	511	545	572	561	612	599	
C	581	553	609	519	574	575	
D	256	257	262	259	263	289	

End Time: 19.10.2016 15:31:01

Start Time: 19.10.2016 15:34:14

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	639	506	581	717	642	699	
B	571	448	571	687	622	720	
C	587	483	579	729	640	610	
D	245	250	246	250	247	269	

End Time: 19.10.2016 15:34:58

Start Time: 19.10.2016 15:37:55

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 0,01-1
A	586	700	675	670	613	597	
B	592	762	671	656	623	586	
C	607	732	645	675	656	535	
D	245	248	248	247	247	274	

End Time: 19.10.2016 15:38:38

Start Time: 19.10.2016 15:40:58

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 3-300
A	601	569	645	625	696	712	
B	677	506	637	599	700	792	
C	679	530	625	641	682	748	
D	244	248	246	247	245	269	

End Time: 19.10.2016 15:41:42

Start Time: 19.10.2016 15:43:52

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	619	662	629	590	578	599	
B	567	710	610	714	588	613	
C	650	678	651	591	568	649	
D	258	259	259	258	254	283	

End Time: 19.10.2016 15:44:35

Start Time: 19.10.2016 15:46:45

<>	1	2	3	4	5	6	La 3-300
A	608	609	647	656	624	741	
B	565	592	639	646	661	820	
C	610	563	633	650	638	742	
D	250	254	254	253	252	280	

End Time: 19.10.2016 15:47:29

Messergebnisse AGI 18.10.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₂

Start Time: 20.10.2016 15:40:40

<>	1	2	3	4	5	6	kntrl
A	1754	1566	1600	1598	1743	1728	
B	1834	1684	1759	1824	1828	1948	
C	1723	1892	1764	1639	1628	1981	
D	264	263	266	265	267	295	

End Time: 20.10.2016 15:41:25

Start Time: 20.10.2016 15:44:10

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	1973	430	649	2276	1767	2072	
B	1994	433	703	1879	1877	2091	
C	1964	446	587	2093	1856	2095	
D	268	266	267	272	271	294	

End Time: 20.10.2016 15:44:53

Start Time: 20.10.2016 15:47:37

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 0,01-1
A	1134	1580	1367	1851	1000	1995	
B	1288	1553	1157	1309	1019	1985	
C	1253	1470	1154	1899	1079	1861	
D	353	276	265	269	264	294	

End Time: 20.10.2016 15:48:21

Start Time: 20.10.2016 15:50:36

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 3-300
A	1419	805	1401	1129	1617	2112	
B	1707	721	1443	1135	1787	2395	
C	1604	722	1496	1287	1570	2301	
D	274	274	269	264	263	290	

End Time: 20.10.2016 15:51:20

Start Time: 20.10.2016 15:53:51

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	1578	1386	1264	1587	1016	1805	
B	1639	1541	1337	1619	1326	1844	
C	1463	1564	1291	1621	1114	1869	
D	245	255	249	251	248	273	

End Time: 20.10.2016 15:54:35

Start Time: 20.10.2016 15:57:34

<>	1	2	3	4	5	6	La 3-300
A	1360	625	723	773	806	2053	
B	1918	603	721	782	807	1791	
C	1725	607	727	795	839	1979	
D	243	255	248	247	248	273	

End Time: 20.10.2016 15:58:18

Messergebnisse AGI 18.10.2016 Fluoreszenzmessung Zeitpunkt t₃

Start Time: 21.10.2016 15:44:35

<>	1	2	3	4	5	6	Kntr
A	6962	6688	7478	7161	7611	5860	
B	8288	8634	8016	7246	7556	8221	
C	7835	8630	8385	8607	7077	7132	
D	262	266	268	266	270	289	

End Time: 21.10.2016 15:45:20

Start Time: 21.10.2016 15:50:27

<>	1	2	3	4	5	6	DCP
A	6993	319	550	7839	5592	6735	
B	7655	302	625	7561	8146	7410	
C	8183	304	643	8461	7406	6834	
D	250	252	252	259	253	270	

End Time: 21.10.2016 15:51:10

Start Time: 21.10.2016 15:54:57

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 0,01-1
A	3828	4481	4727	7871	4540	6620	
B	3990	4572	3945	6258	3621	7525	
C	4138	4891	4414	6403	3346	6638	
D	440	285	265	271	266	291	

End Time: 21.10.2016 15:55:41

Start Time: 21.10.2016 15:56:46

<>	1	2	3	4	5	6	Gd 3-300
A	7509	1028	2575	2879	3532	6766	
B	7958	922	2722	3107	3587	7221	
C	9055	925	2711	3325	3365	6711	
D	355	297	265	265	264	289	

End Time: 21.10.2016 15:57:30

Start Time: 21.10.2016 15:59:26

<>	1	2	3	4	5	6	La 0,01-1
A	8064	6548	5255	9682	5675	8661	
B	8180	7073	6236	8850	6886	9734	
C	9264	7082	5133	8912	5787	9423	
D	258	265	264	278	261	286	

End Time: 21.10.2016 16:00:09

Start Time: 21.10.2016 16:01:54

<>	1	2	3	4	5	6	La 3-300
A	7077	661	786	869	935	4475	
B	8218	636	795	842	885	4416	
C	8153	667	783	891	858	5107	
D	257	267	254	263	257	290	

End Time: 21.10.2016 16:02:38

Messergebnisse Leuchtbakterientest 16.09.2016 Lumineszenzmessung

<>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	t0
A	688591	693603	671761	606428	700734	713982	680545	722140	646971	687073	635617	627265
B	706764	717601	682726	644164	715309	733712	687381	683512	697647	684438	640550	607790
C	721921	738667	653057	692960	737919	709847	700906	710085	728735	703076	661100	684572
D	735574	748630	721680	731716	753805	637820	697376	664394	627217	652214	670383	647153
E	655455	731148	709698	721218	743692	437347	642730	659459	527557	620558	687510	625709
F	661812	711202	694853	739224	755346	737298	681298	664021	664357	661826	695304	635747
G	710029	724746	664230	740247	728062	715068	700629	712718	665994	651191	613782	640553
H	728957	728897	669767	689585	707634	687703	651680	671354	666068	619250	688618	670574

<>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	t30
A	572463	609208	515918	434853	112581	105865	498732	523255	298125	299477	2454	3558	
B	504608	525997	458776	462743	20748	16581	507061	518811	311078	303092	3040	2468	
C	527232	548640	489573	485385	19762	16465	544234	576000	645360	615396	3127	2881	
D	535416	550314	368474	372714	13099	15446	558330	554541	10004	31747	148691	133674	
E	522425	537901	358706	357796	656159	384110	406017	407740	22740	68962	397119	349151	
F	551507	539596	202462	214056	13239	12506	400981	393933	5423	8496	598221	568888	
G	538666	544189	202030	298170	524460	515765	352435	361407	9780	5585	585643	561286	
H	528048	525686	87217	102660	497270	482212	340980	334946	3526	2623	569229	552868	

