Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg Hamburg University of Applied Sciences

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Department Medizintechnik

Vergleichbarkeit von Toxizitätsdaten durch drei etablierte Biotests -

Untersuchung von Sedimentkernen der Unterelbe

Bachelorarbeit

Im Studiengang

Hazard Control / Gefahrenabwehr

- 1. Gutachter Prof. Dr. Susanne Heise.
- 2. Gutachter Dr. phil. Nat. Ute Feiler.

vorgelegt von Samantha Warmuth Matrikel-Nr.:

Hamburg, den 08. Mai 2019

Abstract

Abstract

Ökotoxikologische Tests, wie der Algenwachstumshemmtest, stehen immer wieder in der Kritik. Laut Aussagen von Claus et al. (2009) besitzen sie ein hohes Maß an Fehleranfälligkeiten und Unsicherheiten, die auf räumliche und zeitliche Variablen, wie Probennahmestelle und Laborbedingungen zurückzuführen sind. Diese Arbeit überprüft die Vergleichbarkeit und Aussagekraft von Biotests an Sedimentkernen, die zu unterschiedlichen Zeiten aber an demselben Ort gezogen wurden. Es wurden, innerhalb von zwei Monaten, fünf Kerne im Bereich der Tideelbe, oberhalb von Hamburg, in einem Umkreis von ca. 3 m entnommen. Nach der Schlachtung der gezogenen Kerne wurde an 28 bis 30 Proben pro Kern, mithilfe von wässrigen Eluaten ein Algenwachstumshemmtest und Leuchtbakterientest sowie ein Sedimentkontakttest mit Suspensionen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Die Ergebnisse des Leuchtbakterientests lassen auf eine Reproduzierbarkeit des Tests schließen, da die Profile der Kerne gleiche Trends in den Verläufen zeigen. Der Algentest lässt eine Vergleichbarkeit nur eingeschränkt zu, da die Tiefenprofile nur in einem kleinen Bereich aussagekräftige Schwankungen zur Interpretation aufweisen. Die Ergebnisse des Sedimentkontakttests zeigen vor allem im mittleren Tiefenprofil vergleichbare Tendenzen.

Zusätzlich wurde untersucht, ob Ammoniumkonzentrationen mit den Hemmungen im Algenwachstumshemmtest korrelieren. Es zeigte sich, dass, wenn pH-Wert und Temperatur kontrolliert werden, keine Beeinflussung durch Ammonium in den Proben stattfindet. Die Ergebnisse der Tests zeigen also eine grundsätzliche Vergleichbarkeit, wenn unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde. Diese Aussagen sind von entscheidender Bedeutung für die Bewertbarkeit von Biotests im Bereich der Sedimente.

Abstract

Abstract

Ecotoxicological tests, such as the algae growth inhibition test, are always under criticism. According to Claus et al (2009), they have a high degree of error susceptibility and uncertainty due to spatial and temporal variables such as sampling site and laboratory conditions. This paper examines the comparability and significance of biotests on sediment cores that were taken at different times but at the same location. Within two months, five cores were removed, in the area of the tidal Elbe, above Hamburg, within a radius of approx. 3 meters. After partitioning the pulled cores into 28 up to 30 samples an algae growth inhibition test as well as a luminescent bacteria test using aqueous eluates and a sediment contact test using suspensions were performed and the results were compared. The results of the luminescent bacteria test indicate that the test can be reproduced, as the profiles of the cores show the same trends in the processes. The algae test shows only a limited comparability, as the depth profiles show only a small area of expressive characteristics. The results of the sediment contact test show comparable tendencies especially in the mean depth profile.

In addition, it was investigated whether ammonium concentrations correlate with inhibitions in the algae growth inhibition test. It was found that when pH and temperature are controlled, there is no influence of ammonium in the samples. The results of the tests thus show a basic comparability when working under the same conditions. These statements are of decisive importance for the assessability of biotests in the sediment area.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Susanne Heise für die Betreuung meiner Bachelorarbeit bedanken. Für die Möglichkeit die Probennahmen auf dem Gelände des Marine Service Brandt durchführen zu können danke ich Axel Brandt. Ich bedanke mich außerdem bei der Arbeitsgruppe für Angewandte Aquatische Toxikologie der HAW Hamburg für die Unterstützung und Betreuung der Laborarbeiten und insbesondere Frau Sonja Faetsch für ihre unentwegte Bereitschaft meine Fragen zu beantworten und Hilfestellungen zu geben.

Bei allen Mitarbeitern des Labors sowie dem Laborteam möchte ich mich für den Beistand während der gesamten Arbeit bedanken.

Schlussendlich möchte ich meiner Mutter und meiner Schwester für die moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums und für die Aufmunterungen danken.

Inhaltsverzeichnis

A	bsti	ract	· · · · ·	I
A	bsti	ract	t	II
D	ank	sa	gun	g III
Ir	hal	ltsv	erze	eichnisIV
A	bkü	irzu	ings	verzeichnis
Т	abe	eller	nver	zeichnisVII
A	bbil	ldur	ngsv	verzeichnis
1	E	Einl	eitu	ng1
2	Ν	Vet	hod	en und Material 4
	2.1		Pro	bennahmen4
	2.2	2	Pro	benort5
	2.3	3	Ang	gewandte Biotests8
	2	2.3.	1	Testvorbereitungen
	2	2.3.2		Leuchtbakterientest9
	2	2.3.	3	Algenwachstumshemmtest 13
	2	2.3.	4	Sedimentkontakttest 19
	2	2.3.	5	Röntgenfluoreszenzanalyse 25
	2	2.3.6		Ammoniumtest27
3	E	Erge	ebni	sse und Auswertungen
	3.1		Übe	ersicht Sedimentkerne
	3.2	2	Rör	ntgenfluoreszenzanalyse 33
	3.3	3	Leu	ichtbakterientest
	3.4	1	Alge	enwachstumshemmtest 45
	3	3.4.	1	Hemmung der Fluoreszenz nach 72 Stunden 45
	3	3.4.	2	Hemmung der Wachstumsrate 50
	3.5	5	Sec	dimentkontakttest

Inhaltsverzeichnis

3	.6	Ammoniumtest	59
4	Dis	kussion und Fazit	66
5	Zus	ammenfassung	75
Lite	ratu	rverzeichnis	77
Anł	nang		84
Eid	esst	attliche Erklärung	IX

Abkürzungsverzeichnis

WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
HPA	Hamburg Port Authority
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Ent- wicklung
HAW Hamburg	Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
AGI	Algenwachstumshemmtest
RW	Reinstwasser
DCP	Dichlorphenol
ASW	Artificial-sea-water
EPSAG	Experimentelle Phykologie und Sammlung von Algenkultu- ren der Universität Göttingen
AVV	Algenvorverdünnung
O.D.	optische Dichte
VarK	Variationskoeffizient

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Gültigkeitskriterien des Leuchtbakterientests	11
Tabelle 2 Gültigkeitskriterien Algenwachstumshemmtest	17
Tabelle 3 Übersicht Probennahme 1	30
Tabelle 4 Übersicht Probennahme 2	31
Tabelle 5 Übersicht Probennahme 3	31
Tabelle 6 Übersicht Probennahme 4	32
Tabelle 7 Übersicht Probennahme 5	33
Tabelle 8 Gemessene Redoxpotentiale der Proben von Kern 1 - 5; (Kern 1 wu	rde
nur bei den SKT Suspensionen gemessen)	34
Tabelle 9 Leuchtbakterientest Hemmung und VarK in %, Kern 1-5; markiert sir	าd
die Replikatwerte "n = 4"	38
Tabelle 10 Berechnete Hemmungen und VarK in % bei n = 4 Replikaten.	
Hervorgehoben VarK < 3 %	40
Tabelle 11 Hemmung und VarK der Fluoreszenz in %, Kern 2-5	46
Tabelle 12 Hemmung und VarK der Wachstumsrate in %, Kern 2-5	50
Tabelle 13 Sedimentkontakttest Hemmung und Standardabw. in %; Kerne 1 –	554
Tabelle 14 Gemessene Ammoniumwerte Kern 3	59
Tabelle 15 Gemessene Ammoniumwerte Kern 4	60
Tabelle 16 Gemessene Ammoniumwerte Kern 5	61
Tabelle 17 pH-Werte Algenwachstumshemmtest Eluate	64
Tabelle 18 Schiffsbewegungen Slipanlage Quelle: Persönliche Korresponden	Z
Axel Brandt, 04. Februar 2019)	68
Tabelle 19 Wässriges Ammoniumgleichgewicht: Un-ionisiertes Ammonium (in	%
vom Gesamtammonium) abhängig von Temperatur und pH-Wert; (nach Thurst	ton
et al. 1979; eigene Darstellung)	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Aufbau Multisampler (Quelle: Eijelkamp, 2018, eigene Bearbeitur	ıg) 5
Abbildung 2 Werft Oortkaten (Quelle: Google Earth, 2018)	6
Abbildung 3 Steg der Oortkaten Werft von oben (Quelle: Google Maps 2018)	7
Abbildung 4 Steg an der Oortkaten Werft (Foto: Samantha Warmuth)	7
Abbildung 5 Schema zur Belegung der 96 - Well – Platte (Quelle: Eigene	
Darstellung)	10
Abbildung 6 Beispiel der Eluatbelegung (Quelle: Eigene Darstellung)	10
Abbildung 7 Belegung der Kontrollplatte (Quelle: Eigene Darstellung)	15
Abbildung 8 Belegung der DCP-Platte (Quelle: Eigene Darstellung)	16
Abbildung 9 Belegung der Probenplatten (Quelle: Eigene Darstellung)	17
Abbildung 10 Belegung der Probenplatten (Quelle: Eigene Darstellung)	22
Abbildung 11 Pipettierschema Kalibrierplatten (Proben)	23
Abbildung 12 Belegung letzte Kalibrierplatte (Quelle: Eigene Darstellung)	24
Abbildung 13 Aufbau des XRF Messgeräts (Foto: Samantha Warmuth)	26
Abbildung 14 Bleikammer mit Folie und platzierter Probe (Foto: Samantha	
Warmuth)	26
Abbildung 15 Aufbau Ammoniummessung	28
Abbildung 16 Quotient Pb/Rb; Kerne 1 - 5	36
Abbildung 17 Zink; Kerne 1 - 5	37
Abbildung 18 Leuchtbakterientest Hemmung und VarK in %; Kerne 1 - 5	42
Abbildung 19 Leuchtbakterientest Hemmung Box Plots; Kern 1 - 5	44
Abbildung 20 Hemmung und VarK der Fluoreszenz in %; Kerne 2 - 5	48
Abbildung 21 Hemmung (Flu) des Algentests; Kerne 2 - 5	49
Abbildung 22 Hemmung und VarK der Wachstumsrate in %; Kerne 2 - 5	52
Abbildung 23 Hemmung (WR) des Algentests; Kerne 2 - 5	53
Abbildung 24 Sedimentkontakttest Hemmung in% und Standardabw.; Kerne 1	- 5
	57
Abbildung 25 Hemmung Sedimentkontakttest, Boxplots Kerne 1 - 5	58
Abbildung 26 Lineare Regression von NH4 ⁺ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten (%);
Kern 3	62
Abbildung 27 Lineare Regression von NH4+ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten	(%);
Kern 4	63

Abbildung 28 Lineare Regression von NH4 ⁺ (mg/L) und Algentoxizitätsdate	n (%);				
Kern 5	63				
Abbildung 29 Lineare Regression von NH4 ⁺ (mg/L) und Algentoxizitätsdate	n (%);				
Kern 3, Kern 4 & Kern 5	64				
Abbildung 30 Intra-Laboratory repeatability of ecotoxicity tests (Quelle: Gartiser et					
al. 2017, bearbeitet)	66				
Abbildung 31 Vergleich Boxplots Algentests Flu und WR	71				

Einleitung

1 Einleitung

Gewässer sind ein wesentlicher und wichtiger Bestandteil unserer Umwelt. In den letzten Jahren haben sich die Zustände der Wasserkörper durch die wachsende Industrie und Landwirtschaft sowie dem zunehmenden Tourismus stark verschlechtert und es kam zu erhöhtem Auftreten von Schadstoffen in Wasser und Sedimenten (Brils 2008). Die Europäische Union beschloss schon im Jahr 2000 die schlechten Zustände aller Oberflächengewässer sowie des Grundwassers mithilfe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) bis 2015 in einen guten Zustand zu bringen. Laut dem Umweltbundesamt (2017) waren im Jahr 2015 nur ca. 7 % der Fließgewässer in einem "guten" ökologischen Zustand. Die Bestandsaufnahme aus dem Jahr 2016 und die aktuellen Daten des Umweltbundesamtes zeigen, dass die Ziele der WRRL noch lange nicht umgesetzt sind. Schon Hollert et al. (2009) stellten fest, dass Sedimente eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Gewässerqualität spielen, da sich Schadstoffe im Sediment ablagern können und so langfristig auf die Gewässerqualität wirken. Sedimente sind ein wesentlicher dynamischer Bestandteil der Flusseinzugsgebiete. Sie sind ein Produkt der Witterung, Verunreinigung, sowie der Erosion von Mineralien, organischem Material und Böden (Brils 2008) und ein wichtiger Lebensraum für eine Vielzahl von Organismen. So bilden sie unter anderem ein Habitat für bakterielle, pflanzliche und tierische Mikroorganismen (Ahlf et al. 2013). Sedimente spielen damit eine wesentliche Rolle in aquatischen Ökosystemen, in denen sie als Senke aber auch Quelle für Schadstoffe und Metalle fungieren können (Brack 2009). Abgelagerte Schadstoffe können z.B. durch Aufwirbelung der Sedimente remobilisiert und so an das Wasser abgegeben werden, was zur Schädigung der Organismen im Wasserkörper führen kann (Heise et al. 2008, Traunspurger und Höss 2009). Daher sind sie für die Gewässerbeurteilung von wesentlicher Bedeutung. Bis in die 1990er Jahre wurden chemische Analysen noch als eine ausreichende Methode zur Qualitätsprüfung von Sedimenten betrachtet, aber die Notwendigkeit von biologischen und ökotoxikologischen Bewertungsmethoden wurde immer wichtiger und stieg in den letzten Jahren stetig (Reynoldson und Zarull 1989). Chemische Analysen allein sind unzureichend, da meist keine ausreichende Analyse für die spezifische Bioverfügbarkeit eines Stoffes ermittelt werden kann (Ahlf 1995). Schon Calmano (1996) weist auf die Vorteile von biologischen Testverfahren hin. So machen biologische Verfahren eine Erfassung von mischtoxischen

Einleitung

Schadwirkungen möglich und integrieren zusätzlich eine zeitlich erfassbare Komponente der Schadstoffe. Chapman et al. (1997) und nach ihm Hollert et al. (2009) schlagen eine Kombination aus chemischen und biologischen Verfahren vor, um eine vollständige Charakterisierung von Sediment und Wasserkörper zu erhalten und geeignete Maßnahmen zu ergreifen. Diese Kombination aus Tests nennt man auch eine Testbatterie. Eine ökotoxikologische Evaluierung von Sedimenten kann unter anderem durch die Anwendung von Eluaten stattfinden. Eluate sind für biologische und chemische Analysen genutzte Mischungen aus Sedimentprobe und Wasser, die über einen festgelegten Zeitraum geschüttelt werden (USEPA / USACE 1998). Zusätzlich kann zur Ermittlung der direkten Wirkung des Sediments auf Organismen das Gesamtsediment in Form eines Sedimentkontakttests durchgeführt werden (Feiler et al. 2005). Wichtig sind eine sinnvolle Kombination und Auswahl der Tests abhängig von der gegebenen Problemstellung und den Kriterien vor Ort (Simpson et al. 2005). Biologische und ökotoxikologische Testverfahren stehen aber immer wieder in der Kritik (Simpson et al. 2005). Claus et al. (2009) äußert hinsichtlich schwankender Ergebnisse vor allem bei dem durchgeführten Algenwachstumshemmtest Bedenken. Er kritisiert dabei, dass die Ergebnisse trotz gleicher Probennahmestelle, durch unter anderem zeitliche Komponenten schwanken und daher unzuverlässig sind. Zusätzlich geriet der Algentest auch bei der Hamburg Port Authority (HPA 2015, 2017 und 2018) aufgrund räumlich und zeitlich auftretender Schwankungen sowie möglicher falscher Ergebnisse in Verruf. Sie äußerten sich außerdem kritisch gegenüber äußerer Umweltbeeinflussung durch Ammonium. Dieses steht in der Kritik die Toxizität gerade beim durchgeführten Algentest zu beeinflussen. Die Toxizität wird so laut Hamburg Port Authority (2015, 2017 und 2018) fälschlicherweise in die Höhe getrieben. In dieser Arbeit soll die Vergleichbarkeit von Testergebnissen untersucht werden, die mithilfe von drei etablierten Biotestverfahren erhoben wurden. Untersucht wurden, unter vorher festgelegten Arbeitsbedingungen, fünf zeitlich versetzt gezogene Sedimentkerne der Unterelbe. Es wurden ein Algenwachstumshemmtest (DIN ISO 11348 - 2) und der Leuchtbakterientest (DIN EN ISO 8692) mit Eluaten sowie der Sedimentkontakttest (DIN 38412-48:2002-09) mit Suspensionen angewandt. Ziel ist es die Unterschiede in den auftretenden Biotests herauszuarbeiten um mehr Informationen in Bezug auf eine Vergleichbarkeit zu erhalten. Dafür wurden die jeweiligen 5 Kerne in jedem der Tests untereinander ausgewertet und verglichen. Die Variabilität der Ergebnisse soll kri-

Einleitung

tisch ausgewertet werden, um auf die kritisierten Punkte einzugehen und eine Einschätzung der Sachverhalte zu ermöglichen.

2.1 Probennahmen

Über Zeitraum von insgesamt neun Wochen wurden in einem Abstand von je zwei Wochen fünf Sedimentkerne gezogen. Die erste Probennahme erfolgte am 24. September, die letzte am 19. November 2018. Gezogen wurden die Proben bei Niedrigwasser direkt von einem Steg, an der in Kapitel 2.2 näher beschriebenen Werft in Oortkaten, um danach durch mikrobiologische Tests ausgewertet zu werden. Zusätzlich wurden die Tiefenprofile der Metalle in den Proben per XRF-Analyse untersucht, um Informationen über die chemische Zusammensetzung und daraus resultierend über die Schichtung zu bekommen und vergleichbare Schichten zuordnen zu können.

Vor den Probennahmen wurde anhand einer Pegelstange die vorhandene Wassertiefe gemessen, außerdem wurde mit dem mitgeführten MultiLine 3630 IDS Taschenmessgerät und den dazugehörigen Messsonden der pH-Wert, die Salinität / Leitfähigkeit, der Sauerstoffgehalt und die Temperatur sowohl an der Oberfläche als auch 1 m unter der Oberfläche des Wassers gemessen und notiert.

Die Sedimentkerne wurden bei jeder der fünf Probennahmen mit dem Multisampler von Eijelkamp gezogen, welcher mithilfe eines Stechrohrs Punktproben von dem geschichteten Sediment bis zu maximal 1 m Tiefe entnehmen kann (Eijelkamp, 2018). Der Aufbau des Multisamplers ist in Abbildung 1 zu sehen.

Nach Aufbau des Multisamplers wurde das Gerät bis auf den Grund der Probennahmestelle geführt (wenn nötig wurden Verlängerungen des Gestänges montiert). Während der Doppeldsauger mithilfe eines Seils an der Sedimentoberfläche gehalten wurde, wurde der Plexiglaszylinder langsam in das Sediment gedrückt, bis der Griff am Gestänge nicht weiter hinuntergedrückt werden konnte und das Probenrohr möglichst vollständig gefüllt war. Der volle Probennehmer wurde dann an die Oberfläche gezogen, wobei der gezogene Sedimentkern durch den entstehenden Unterdruck im Plexiglaszylinder festgehalten wurde. Direkt nach der Probennahme wurde der Kern in vertikaler Haltung an die Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW Hamburg) transportiert und dort im Forschungslabor wie in Kapitel 2.3. beschrieben weiterverarbeitet.



Abbildung 1 Aufbau Multisampler (Quelle: Eijelkamp, 2018, eigene Bearbeitung)

Zur leichten Erkennung der Proben wurde die interne Bezeichnung "H34 - 18" genutzt. Das "H" wird von der HAW Hamburg als interne Bezeichnung geführt und ist durchgehend vorhanden. Die Nummer dahinter ist die jeweilige Probennummer, die "-18" am Schluss steht für das Jahr, in dem die Probe genommen wurde. Eine Übersicht der gezogenen Kerne und dazugehörigen Probennummern sowie Charakteristika werden in Kapitel 3 in Tabelle 3 bis Tabelle 7 aufgeführt.

2.2 Probenort

Die Werft in Oortkaten befindet sich im Hamburger Stadtteil Ochsenwerder nahe dem Naturschutzgebiet Kirchwerder Wiesen, direkt neben dem Hohendeicher See (vgl. Abbildung 2). Sie befindet sich rechtselbisch bei ca. Elbkilometer 607 (Weiß, 2018).



Abbildung 2 Werft Oortkaten (Quelle: Google Earth, 2018)

Die Proben wurden auf dem Gelände des Marineservice Brandt, welches seit dem 01. Januar 2015 aus der Insolvenz des Unternehmens "Spezial-Schiffbau Oortkaten" entstanden ist, durchgeführt. Zu erreichen ist das Gelände über das Oortkatenufer, welches von beiden Seiten an den Overwerder Hauptdeich angrenzt. Auf dem Gelände werden vor allem Reparaturen, Maschinenbauarbeiten sowie Anlagetechnik und Holzarbeiten ausgeführt (Brandt 2019). Der Steg ragt, wie auf Abbildung 3 und 4 zu sehen, weit genug in die Elbe hinein, um eine funktionierende Probennahme zu realisieren und liegt direkt neben der Slipanlage des Unternehmens. Der Oortkaten Hafen, an dem der Marineservice liegt, ist ca. 600 m lang und 200 m breit (Google Earth 2018). Die Probennahmen lagen alle bis auf 3 m genau beieinander, weshalb auf Abbildung 3 nur ein Beispiel der GPS-Koordinaten zu finden ist. Die anderen Koordinaten sind den Tabellen 3 bis 7 aus Kapitel 3 zu entnehmen.



Abbildung 3 Steg der Oortkaten Werft von oben (Quelle: Google Maps 2018)



Abbildung 4 Steg an der Oortkaten Werft (Foto: Samantha Warmuth)

2.3 Angewandte Biotests

2.3.1 Testvorbereitungen

Der gezogene Kern wurde unmittelbar nach dem Rücktransport im Labor der Arbeitsgruppe für Angewandte aquatische Toxikologie der HAW Hamburg horizontal in 3 cm tiefe Schichten geteilt und in unsterile Mehrzweckbecher mit Schraubverschluss und einem Volumen von 120 ml (Roth GmbH + Co. KG, No. YP06.1) gefüllt. Zusätzlich wurde alle 1,5 cm eine kleine Probe von durchschnittlich 3 bis 5 g in Petrischalen mit Belüftungsnocken (Greiner bio – one, 35 x 10 mm) gefüllt. Danach wurden in jeder Schicht sowohl der pH-Wert als auch der Redoxwert gemessen. Anschließend wurde das Material im Mehrzweckbescher mithilfe eines Spatels homogenisiert und bei 8 °C im Labor gelagert. Die nachstehenden Tests wurden in den darauffolgenden sieben bis zehn Tagen durchgeführt.

Für den Algenwachstumshemmtest sowie für den Leuchtbakterientest wurden einen Tag vor Testbeginn Eluate hergestellt, um die mobilen bioverfügbaren Anteile des Bodens erfassen zu können. Für den Sedimentkontakttest wurden Sedimentsuspensionen angesetzt.

Die 3-5 g Proben in den Petrischalen wurden bei 55 °C für 24 h in einem Trockenschrank von Heraeus (T 6060) für die spätere Röntgenfluoreszenzanalyse getrocknet.

Die Eluate wurden aus 7 cm³ Unterprobe und 28 ml Reinstwasser (RW), also in einem Verhältnis von 1:4 (nach USEPA / USACE 1998, Ahlf et al. 2002) hergestellt und in einem 50 ml Zentrifugenröhrchen mit Schraubverschluss (Roth GmbH + Co. KG) angesetzt. Danach wurde das Gemisch für 24 h auf einen Überkopfschüttler gegeben (Ahlf et al. 2002). Das Labor der Arbeitsgruppe für Angewandte aquatische Toxikologie der HAW Hamburg verwendet einen Überkopfschüttler mit Schnellspanntechnik für zwei Gefäße (Heidolph, Reax 2). Die geschüttelten Eluate wurden anschließend für 20 Minuten bei 10.000 g zentrifugiert und die Überstände dekantiert. Im Anschluss daran wurden die nachfolgend beschriebenen Tests innerhalb der nächsten 8 h durchgeführt.

Für die Herstellung der Suspensionen wurden (nach DIN 38412-48) 5 g Nassgewicht der Unterproben und 5 ml RW in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben und für 48 h zur Aufoxidation reduzierter Sedimente überkopfgeschüttelt. Nach 24 h mussten die Röhrchen für 60 min. unter einem Abzug belüftet werden, um Sauer-

stoff aus der Luft aufnehmen zu können. Danach folgte die weitere, in Kapitel 2.3.4, beschriebene Verarbeitung.

2.3.2 Leuchtbakterientest

Die Durchführung des Leuchtbakterientests erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 11348-2 aus dem Frühjahr 2009. Im Gegensatz zu der angegebenen DIN wurde der Test in miniaturisierter Form auf einer 96-Well-Platte (Costar®, No 3912) nach der Standardarbeitsanweisung (Standard Operating Procedure (SOP)) der Arbeitsgruppe Angewandte Aquatische Toxikologie durchgeführt. Der Leuchtbakterientest wird mit dem marinen Bakterium Vibrio fischeri durchgeführt, das bioluminesziert, also die Fähigkeit hat Licht zu produzieren (Kaplan und Greenberg 1985). Nachgewiesen wird die Wirkung von Schadstoffen in wässrigen Lösungen, durch die Untersuchung der Hemmwirkung der Proben auf die Lichtemission der Leuchtbakterien (Allivibrio fischeri). Nohava (1994) beschreibt die Lichtemission als eine energieverbrauchende Reaktion, bei der die Energie durch den Stoffwechsel der Zelle bereitgestellt wird. Eine Verschlechterung der Lebensbedingungen führt dann durch Verlangsamung des Stoffwechsels zu einer Verringerung der Lichtemission. Die in den Tests verwendeten LUMISTOX Leuchtbakterien (NRRL-B-11177) stammen von der Firma HACH und Dr. Lange und haben eine Haltbarkeit von 12 Monaten nach Produktion. Enthalten sind nicht nur die getrockneten Leuchtbakterien, sondern auch die benötigte auf einen pH von 7,0 gepufferte Reaktivierungslösung aus Glucose / Natriumchlorid (Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2001).

Von den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen dekantierten Überständen wurden je 5 ml entnommen und in ein 14 ml Röhrchen mit rundem Boden (PP) von Greiner bio-one überführt. Die 5 ml wurden mithilfe eines Refraktometers der Marke VWR International (Handheld Refractomer 0-32 % BRIX ATC) auf ihren Salzgehalt überprüft und gegebenenfalls, mit Natriumchlorid (NaCl), auf eine Salinität von 2 – 2,2 % aufgesalzen. Nachfolgend wurde der pH-Wert der Proben gemessen und falls notwendig, mithilfe von Salzsäure (HCl) und/oder Natriumhydroxid (NaOH), auf einen pH-Wert von 6,8 – 7,2 eingestellt. Anschließend wurden die für den Test notwendigen 2 ml Positivkontrolle hergestellt. Hierzu wurden in einem Verhältnis von 1:10 (0,2 ml / 1,8 ml) eine 3,5 Dichlorphenol (DCP) -Stammlösung (100mg/L) mit Artificial-seawater (ASW) in ein 15 ml Röhrchen pipettiert. Danach wurde eine transparente 96-Well-Platte nach folgendem Schema belegt (Abbildung 5):



Abbildung 5 Schema zur Belegung der 96 - Well – Platte (Quelle: Eigene Darstellung)

Jedes Well konnte ein maximales Volumen von 300 μ l aufnehmen. In den Kontrollwells wurden jeweils 300 μ l ASW pipettiert. Sie dienten als Negativkontrolle. Die DCP-Wells wurden mit G1 = 300 μ l Positivkontrolle, G2 = 188 μ l Positivkontrolle und 112 μ l ASW belegt. Der Rest der 96-Well-Platte konnte mit maximal 40 Eluaten belegt werden. Ein Eluat belegte immer zwei nebeneinanderliegende Wells (vgl. Abbildung 6).



Abbildung 6 Beispiel der Eluatbelegung (Quelle: Eigene Darstellung)

Bei Kern 1 – 3 wurden die übrigen nicht benötigten Wells mit ASW gefüllt. Bei Kern 4 - 5 wurden nach dem Pipettieren der Eluate statt ASW erneut die Eluate pipettiert. In diesem Fall wurden für die ersten 10 – 12 Eluate statt zwei Wells, vier Wells befüllt.

Die gefriergetrockneten Leuchtbakterien wurden mithilfe von 500 µl Reaktivierungslösung und 4,5 ml ASW angesetzt und für insgesamt 25 min. bei 15 °C erst inkubiert

und danach akklimatisiert (Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG 2001). Die damit angesetzte Leuchtbakteriensuspension war für ca. 2 h nutzbar. 50 µl der Suspension wurden in jedes Well einer weißen 96-Well-Platte pipettiert und für weitere 15 min. bei 15 °C inkubiert, danach erfolgte die Messung der Ausgangsfluoreszenz der Leuchtbakterien an dem Multimode Reader (Tecan, Infinite® 200). Die Messung wurde durch das Programm i-control[™] mit folgenden Einstellungen ausgeführt-Messmethode: Lumineszenz: 15 s schütteln mit einer Amplitude von 1 mm. Anschließend 1 ms Ruhezeit: Messung über eine Integrationszeit von 1000 ms. Plattendefinition corning 96, flat, white.

Im Anschluss an die Ausgangsmessung wurden je 200 µl aus jedem Well der transparenten 96-Well-Platte in die Wells der weißen 96-Well-Platte pipettiert und 30 min. bei 15 °C inkubiert. Danach folgte die Fluoreszenzmessung der weißen 96-Well-Platte nach 30 min., wie schon bei der Ausgangsmessung beschrieben.

Folgende Kriterien mussten zur Überprüfung der Gültigkeit des Tests berücksichtigt werden (Tabelle 1):

Tabelle 1 Gültigkeitskriterien des Leuchtbakterientests

f_k -Wert	0,6 – 1,3
Abweichung der Kontrolle vom Mittelwert	< 3 %
Abweichung der Probenparallelen vom Mittelwert	< 3
DCP-Hemmung	20 – 80 %

Der in der Tabelle 2 benannte f_k -Wert ist der Korrekturfaktor (f_{k_t}) nach 30 min., der sich aus dem Quotienten der Leuchtintensitäten der Kontrollen bei der Ausgangsmessung (I_0) und der Messung nach 30 min. (I_{k_t}) ergibt (Gleichung (1)):

$$f_{k_t} = \frac{I_{k_t}}{I_0} \tag{1}$$

Aus den acht berechneten Korrekturfaktoren wurden vier Mittelwerte der zusammengehörigen Spalten gebildet (\overline{f}_{k_t}) und daraus die einzelnen Abweichungen vom Mittelwert in Prozent berechnet (2). Die prozentuale Abweichung der Einzelmessun-

gen der Kontrollen vom mittleren Korrekturfaktor wurde nach der Gleichung (2) berechnet und sollte unter drei Prozentpunkten liegen.

$$\frac{\left(\overline{f_{kt}} \pm f_{kt}\right)}{\overline{f_{kt}}} \cdot 100 \tag{2}$$

Der f_k -Wert gibt wieder, wie sich die Bakterienlumineszenz innerhalb von 30 Minuten auf der Platte ohne die Beeinflussung durch Schadstoffe verändert. Die gleiche Tendenz muss auch für die Bakterien in den Testansätzen angenommen und mit der durch die Schadstoffexposition ausgelösten Lumineszenz-Veränderung verrechnet werden. Hierzu wird zunächst betrachtet, welche Leuchtintensität der Testsuspensionen allein durch die Veränderung der Bakterienaktivität (innerhalb der 30 Minuten) zu erwarten wäre (I_{ct}) (Formel (3)):

$$I_{ct} = I_0 \cdot \overline{f_{kt}} \tag{3}$$

Um die Hemmung (H_t) zu berechnen, wird die Reduktion der Leuchtintensität in den Probensätzen nach 30 Minuten (I_t) ins Verhältnis zur berechneten nicht-beeinflussten Intensität nach 30 Minuten (I_{ct}) gesetzt. Aus der Formel (4) ergibt sich die Hemmung in den Probensätzen in % der Kontrolle:

$$H_t = \frac{(I_{ct} - I_t)}{I_{ct}} \cdot 100 \tag{4}$$

Aus der Hemmung der einzelnen Werte musste zusätzlich der Mittelwert der Replikate berechnet werden (5):

$$\overline{H}_{t} = \frac{H_{t_1} + H_{t_2}}{2}$$
(5)

Hieraus ergab sich auch die DCP-Hemmung. Die Abweichung der Probenparallelen errechnete sich aus dem vorher berechneten Mittelwert der Hemmwirkung (\overline{H}_t) und einem der Einzelwerte der errechneten Hemmwirkung (H_{t_i}) (6):

$$\overline{H_t} - H_{t_i} \tag{6}$$

Die oben aufgeführten Rechnungen erfolgten alle in dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel, während für die grafische Darstellung das Programm GraphPad Prism 8 (Version 8.0.0., 01. November 2018) verwendet wurde.

2.3.3 Algenwachstumshemmtest

Der angewendete Algenwachstumshemmtest orientierte sich an der DIN EN ISO 8692 aus dem Jahr 2012. Er untersucht die Schadwirkung auf Primärproduzenten (Feldmann et al. 2010). Primärproduzenten sind Organismen wie Mikroalgen, die aus anorganischen Stoffen organische Substanzen produzieren. Untersucht wurde der einzellige Algenstamm Raphidocelis subcapitata (EPSAG, Uni Göttingen) in einer definierten Konzentration der Untersuchungsproben. Es handelt sich hierbei um eine Grünalge, die als eine einzellige Süßwasseralge im europäischen Raum beheimatet ist. Sie gehört zur Klasse der Chlorophyceae. Frühere Bezeichnungen lauten Pseudokirchneriella subcapitata oder Selenastrum capricornutum (SAG 2018). Sie ist in den OECD Richtlinien für das Testen von Chemikalien von 2002 als geeignete Spezies aufgeführt, da sie in verschiedenen Medien und unter relativ einfachen Bedingungen zu kultivieren ist. Das Prinzip des Tests beruht auf der Messung der Hemmung der exponentiellen Wachstumsrate der Alge (nach DIN 8692) bzw. des Biomassenzuwachses über 72 Stunden. Dies geschieht durch die tägliche Messung der Chlorophyllfluoreszenz, die jeweils mit der vorhandenen Chlorophyllkonzentration korreliert. Diese Konzentration kann als Maß für die Algenmasse genutzt werden (Tunzi et al. 1974). Es werden zwei Endpunkte bestimmt a) Die Verminderung der spezifischen Wachstumsrate im Vergleich zu den Kontrollansätzen und b) die Veränderung der Biomasse im Vergleich zur Kontrolle nach 72 Stunden. Das Labor der Arbeitsgruppe Angewandte aguatische Toxikologie der HAW Hamburg verwendet für die Stammkulturen jeweils 50 ml Kuhl-Lorenzen-Medium (KL-Medium) und überimpft (steril) die Kultur monatlich neu. Die so angesetzten Stammkulturen wurden in einem 100 ml Kolben bei maximal 19,0 °C, in einem Wachstumsschrank (BINDER, No. 240) mit gleichmäßig weißer Beleuchtung (Beleuchtungsstärke zwischen 6.000 lx und 10.000 lx), die in einem 16/8 Hell-Dunkelzyklus eingestellt ist, aufbewahrt. Für den nachfolgend beschriebenen Test wurden mindestens drei Monate alte Stammkulturen verwendet.

Zur Testvorbereitung war nicht nur das Ansetzten der Vorkultur, sondern auch die Herstellung von Wachstumsmedien notwendig. Das Ansetzten der Vorkultur wurde zwei bis vier Tage vor Testbeginn durchgeführt. Einen Tag vor der Herstellung der Vorkultur wurde ein Wachstumsmedium (1 x Medium) wie folgt hergestellt. Es wurden

- 97,2 ml RW,
- 1 ml Makro-Nährstoffe (DIN 1),
- 0,1 ml Fe-EDTA (DIN 2),
- 0,1 ml Spurenelemente (DIN 3),
- 0,6 ml NaHCO3 (DIN 4) und
- 1 ml MOPS Puffer (pH 8,2; 1 M)

miteinander versetzt und mit einem Volumen von insgesamt 100 ml in einem sterilen 250 ml Kolben über Nacht offen in der Cleanbench stehen gelassen. Dies ermöglichte die Einstellung des pH-Wertes über den Carbonatpuffer. Am Tag des Testbeginns wurde der pH-Wert, falls notwendig, mithilfe von HCl oder NaOH auf 7,9 – 8,3 eingestellt. Nach der Einstellung des pH-Wertes wurde unter der Cleanbench 1 ml der Stammkultur in das 1 x Medium überimpft und bei 19–20 °C in demselben Wachstumsschrank wie die Stammkultur auf einem Magnetrührer aufbewahrt. Im Gegensatz zur Stammkultur wurde der Kolben dauerbeleuchtet (6.000 - 10.000 lx). Am Vortag des Tests oder alternativ 2–3 h vor Testbeginn wurde ein zehnfach konzentriertes Wachstumsmedium (10 x Medium) mit einem Volumen von 100 ml hergestellt. Dafür wurden

- 72 ml RW,
- 10 ml Makro-Nährstoffe (DIN 1),
- 1 ml Fe-EDTA (DIN 2),
- 1 ml Spurenelemente (DIN 3),
- 6 ml NaHCO3 (DIN 4) und
- 10 ml MOPS Puffer (pH 8,2; 1 M)

miteinander versetzt und wie schon das 1 x Medium entweder über Nacht in der Cleanbench offen stehen gelassen oder alternativ für 30 Minuten, mithilfe einer sterilen Olive mit Pipette belüftet. Anschließend wurde auch bei dem 10 x Medium der pH-Wert, mithilfe von HCI oder NaOH auf 7,9 - 8,3 eingestellt. Außerdem wurden die pH-Werte der Eluatüberstände gemessen und notiert.

Der Test startete mit der Herstellung der benötigten 16 ml DCP-Positivkontrolle. Dafür wurden in einem Verhältnis von 1:10 (1,6 ml / 14,4 ml) 3,5-Dichlorphenol Stammlösung (100 mg /l) und RW in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben.

Ferner wurde für den Test die Ausgangsfluoreszenz der Algenvorkultur mit einem

Multimode Reader (Tecan, Infinite 200) gemessen und notiert. Das Programm misst mit einer Wellenlänge von Excitation 465 nm und Emission von 680 nm. Die Integrationszeit betrug 40 μ s, bei einer Amplitude von 1. Nach der Ausgangsmessung wurde aus der Algenvorkultur und dem 1 x Medium eine 1:3 (7 ml / 14 ml) Algenvorverdünnung (AVV) angesetzt und diese auf einen Wert von 12400 ± 200 eingestellt.

Aus der AVV und dem 1 x Medium wurde dann eine 1:5 (9 ml / 36 ml) Verdünnung hergestellt, um das benötigte Testvolumen zu erreichen. Die Verdünnung ist notwendig, da das benutze Messgerät die Konzentration von 10⁴ nicht messen kann. Die AVV dient, innerhalb des Tests, als Inokulum und das benötigte Volumen wird normalerweise berechnet oder wie hier durch Erfahrungswerte des Labors eingestellt. Diese wurde dann für die Belegung der Platten weiterverwendet.

Zusätzlich wurden die zu belegenden und für den Test verwendeten 24-Well-Platten (Costar®, No. 3524) beschriftet. Jedes Well konnte ein Volumen von maximal 2 ml aufnehmen.

Danach wurden je eine Kontrollplatte, eine DCP-Platte und die Probenplatten nach folgendem Schema belegt:



Abbildung 7 Belegung der Kontrollplatte (Quelle: Eigene Darstellung)

Jedes Well der Kontrollplatte beinhaltete 1,6 ml RW und 0,2 ml 10 x Medium. Außerdem wurden die Wells A-C von den Reihen eins bis sechs mit 0,2 ml Algen be-

füllt. In Reihe D wurden alle Wells statt mit Algen, mit 1 x Medium befüllt (vgl. Abbildung 7).

Die erste Spalte der DCP- sowie der Probenplatten dienten als Kontrolle und hatten dieselbe Wellbelegung wie die Wells der Kontrollplatte. Die Spalten zwei bis sechs beinhalteten Wells mit abnehmender DCP-Verdünnung. Spalte zwei, Reihen A-C hatten eine Wellbelegung von 0,4 ml RW, 1,2 ml DCP sowie 0,2 ml 10 x Medium und 0,2 ml Algen. Die dritte Spalte hatte einen DCP Anteil von 0,923 ml, anstatt der 1,2 ml. Die Wells der vierten Spalte besaßen 0,71 ml DCP, Spalte fünf 0,546 ml DCP und Spalte sechs 0,42 ml DCP. Der Anteil an RW der Spalten drei bis sechs nahm entsprechend des abnehmenden DCP-Anteiles zu. Spalte drei besaß in jedem Well einen RW-Anteil von 0,677 ml, Spalte vier 0,89 ml, Spalte fünf 1,054 ml und Spalte sechs 1,18 ml. Reihe D der gesamten Platte war statt der 0,2 ml Algen mit 0,2 ml 1 x Medium besetzt (Blindwerte. vgl. Abbildung 8).



Abbildung 8 Belegung der DCP-Platte (Quelle: Eigene Darstellung)

Die Belegung der Probenplatten erfolgte spaltenweise. Die erste Spalte diente als Kontrollspalte. Ab Spalte zwei begannen die Eluatspalten. Die Zusammensetzung der Wells erfolgte wie die der Kontrollplatte, aber die Wells wurden mit je 1,6 ml Eluat statt 1,6 ml RW belegt (vgl. Abbildung 9).

Nach der Belegung der Platten wurde der pH-Wert eines Kontrollwells gemessen und die Ausgangsmessung (t0) an dem Multimode Reader (Tecan, Infinite® 200) durchgeführt. Diese Messung wurde alle 24 h bis t3 (72 \pm 2 h) wiederholt. An die

letzte Messung anschließend sollte der pH-Wert mindestens einer Kontrolle und einer Probe gemessen und notiert werden, da er für die Gültigkeit des Tests relevant ist. Zwischen den Messungen wurden die Platten, entgegen der DIN, mit Parafilm verschlossen, um Verdunstung zu vermeiden. Sie wurden bei 19 °C auf Schüttlern im Wachstumsschrank (BINDER, KB 23 (E3.1)) aufbewahrt und vor der Messung mithilfe von 1 ml Pipetten (Finnpipette®F2) und weiten 1 ml Pipettenspitzen (Thermo Scientific[™] Finntip[™], Cat. No. 9405050) aufgewirbelt.



Abbildung 9 Belegung der Probenplatten (Quelle: Eigene Darstellung)

Die rechnerische Auswertung erfolgte über das Tabellenprogramm Excel und wurde unter den nachfolgenden Kriterien durchgeführt (vgl. Tabelle 2), während die grafische Auswertung über die Software Prism 8 (Version 8.0.0., 01. November 2018) stattfand:

Tabelle 2 Gültigkeitskriterien Algenwachstumshemmtest

Wachstumsrate Kontrolle	≥ 1,4 pro Tag
Variationskoeffizient Kontrolle	< 5 %
pH-Wert der Kontrolle im Verlauf des Tests	< 1,5

Die Kontrollsätze müssen pro Tag zumindest ein Wachstum mit dem Wert 1,4 nachweisen, um den Zelldichtenanstieg innerhalb von 72 h zu gewährleisten. Zusätzlich wird der Variationskoeffizient (auch Abweichungskoeffizient) beobachtet. Dieser muss, um den Test als gültig anzuerkennen, unter 5 Prozentpunkten liegen, um eine

valide Aussage über die Ergebnisse zuzulassen. Er sagt also etwas über die Streuung in den Ergebnissen aus. Je höher er ist, desto größer ist die Streuung. Als letztes entscheidendes Kriterium wird der pH-Wert überprüft. Er darf nicht um mehr als 1,5 ansteigen, da er bei einem höheren Anstieg die Ergebnisse beeinflussen kann. Umso geringer die Abweichung des pH-Werts, umso besser. Die Auswertung bezieht sich auf das Wachstum nach 72 h und beginnt mit der Auftragung der Wachstumsrate und der Wachstumskurven. Diese wurden mithilfe der Steigung der Regressionsgeraden bestimmt. Sie wurde aus dem natürlichen Logarithmus der mittleren Zelldichte errechnet. Die Fluoreszenz der Algen wurde als Maß für die Biomasse der Algen nach 72 h gewählt. Bei der Ermittlung der Wachstumsrate wurde t0 vernachlässigt, da der Beginn der Messungen oft mit einer lag-Phase verbunden war. Aus den ermittelten Wachstumsraten wurde zunächst der Mittelwert (\bar{x}) und danach die Standardabweichung (s) (vgl. Formel 7) errechnet. Der Mittelwert der Wachstumsraten der Kontrollen wurde als Gültigkeitskriterium überprüft.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n_x}} \tag{7}$$

Aus diesen beiden Werten wurde der Variationskoeffizient (%) nach folgender Formel (8) ermittelt:

$$VarK = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \tag{8}$$

Zuletzt wurde die Hemmung (%) der mittleren Wachstumsraten der Proben berechnet (Formel 9). Hierfür wurden sowohl der Mittelwert der Wachstumsraten der Kontrolle ($\overline{x_k}$), als auch die Mittelwerte der Wachstumsraten der Proben benötigt ($\overline{x_p}$). Diese wurden wie oben beschrieben über die Steigung der Regressionsgeraden bestimmt.

$$H = 100 - \frac{\bar{x}_p}{\bar{x}_k} \cdot 100 \tag{9}$$

Für die Bestimmung der Hemmung der Biomasse nach t3, wurde er Mittelwert der drei gemessenen Fluoreszenzwerte der Kontrollen und der Mittelwert der drei gemessenen Fluoreszenzwerte der Probe benötigt und wie nach Formel (9) berechnet.

2.3.4 Sedimentkontakttest

Der durchgeführte Sedimentkontakttest orientierte sich der an DIN 38412-48:2002-09, wurde im Gegensatz zu ihr aber nur in miniaturisierter Form in 96-Well Platten durchgeführt und verwendete das Bakterium Arthrobacter globiformis (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen [DSMZ], Stammnummer 20124). Ein Test mit Organismen die einen direkten Kontakt zum Sediment haben ist ein wichtiger Bestandteil einer Testbatterie, da Tests mit Eluaten den Anteil an bioverfügbaren organischen Schadstoffen unterschätzen können (Rönnpagel et al. 1994). Gemessen wurde die Hemmung der Enzymaktivität (Dehydrogenasenaktivität) der Testorganismen in den Suspensionen. Hierfür wurde die Reduktion von Resazurin (C12H7NO4) zu Resorufin (C12H7NO3) in den Suspensionen, im Vergleich zu einem Kontrollansatz, fluorometrisch gemessen. Resazurin ist ein nicht fluoreszierender, redoxsensitiver Farbstoff, der bei einer stattfindenden Reduktion durch die Dehydrogenasen zu dem pinken, stark fluoreszierenden Farbstoff Resorufin umgewandelt wird (R&D Systems 2007). Die Reduktion erfolgt vorwiegend durch Dehydrogenasen der Bakterienzellen und ist abhängig von dem vorhandenen NADH. Reduktionsprozesse sind von großer Bedeutung für ein ökologisches System, da sie mit den mikrobiologischen Aktivitäten in Sedimenten eng verbunden sind (Tratnyek et al. 2001).

Als Vorbereitung für den Test wurden 2-3 Tage vorher das Trockengewicht (TG) in Prozent der homogenisierten Proben (Mehrzweckbecher) ermittelt.

2.3.4.1 Trockengewicht

Für die Ermittlung des Trockengewichts wurden ca. 2 g jeder homogenisierten Probe in eine nummerierte Aluschale gegeben. Die Aluschale wurde vor Befüllung abgewogen und das Gewicht notiert. Nach Befüllung wurde das Gewicht für die Schale mit Probe gewogen und notiert. Die Aluschälchen mit Probe wurden dann für 48 h in den Trockenschrank gegeben und dort bei 105 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Schälchen nochmals gewogen und das Gewicht notiert. Das Feuchtgewicht ergibt sich aus dem Abziehen des Schalengewichts von dem ermittelten Gewicht der feuchten Probe und dem Aluschälchen (10), analog dazu wird für das TG das Gewicht der Aluschale abgezogen (11).

$$FG = (Alu + FG) - Alu \tag{10}$$

$$TG = (Alu + TG) - Alu \tag{11}$$

Danach wird das TG in Prozent ermittelt. Hierfür wird das ermittelte TG geteilt durch das Feuchtgewicht (FG) und mit dem Wert von 100 multipliziert (12).

$$TG(\%) = \frac{TG}{FG} \cdot 100 \tag{12}$$

2.3.4.2 Testbeginn Sedimentkontakttest

Einen Tag vor Testbeginn wurde die Arthrobacter-Kultur angeimpft. Hierfür wurde 1 ml der aufgetauten Kultur in 50 ml erwärmtes (30 °C) ¹/₃ DSM Medium überführt und bei 30 °C für 14-16 h auf den Horizontalschüttler in einem Brutschrank (BIN-DER), bei 240 rmp inkubiert. Das ¹/₃ DSM-Medium ist zusammengesetzt aus 3,3 g/l Pepton aus Casein (tryptisch verdaut), 1,67 g/l Hefeextrakt, 1,67 g/l D (+) - Glukose und 1,67 g/l Natriumchlorid und hat einen pH-Wert von 7,2 ± 0,2.

Am Tag des Tests sollte die Kultur im Brutschrank innerhalb von 4 Stunden auf eine optische Dichte (O.D.) von genau 0,3 anwachsen. Dafür wurde sie mit $^{1}/_{3}$ DSM Medium (30 °C) neu angeimpft und mithilfe eines Photometers von Amersham Biosciences (Ultroscop 10) die O.D. auf 0,05 eingestellt. Hierzu wurde zunächst eine Einmalküvette aus Polymethylmethacrylat und einem Volumen von 1,5 ml (12,5 x 12,5 x 45 mm) von Brand (Cat.No. 7591 15) nur mit $^{1}/_{3}$ DSM Medium gefüllt und gemessen. Anschließend wurde die Kultur in einer weiteren Küvette gemessen und durch Verdünnung mit $^{1}/_{3}$ DSM Medium eingestellt. Um eine O.D. von genau 0,3 zu erreichen, wurde die auf 0,05 eingestellte Kultur wieder in den Brutschrank gegeben und regelmäßig mithilfe des Photometers gemessen.

Die Suspensionen wurden, nach 48 h überkopfschütteln, bei 80 °C für 10 min. in einem Wasserbad pasteurisiert, um die natürliche Bakterienaktivität in den Proben zu unterdrücken. Anschließend wurden sie in ein Eisbad überführt und dort weitere 10 min. abgekühlt. Bei beiden Vorgängen mussten nach jeweils der Hälfte der Zeit sämtliche Proben geschüttelt werden. Nach der Pasteurisation wurden sowohl der pH-Wert als auch der Redoxwert gemessen. Das Redoxpotential durfte dabei den Wert von 100 mV nicht unterschreiten.

Während des Anwachsens der Bakterien wurden die Kontrollen für den Test hergestellt. Die Negativkontrolle wurde mit 5 g Quarzmehl und 15 ml RW angesetzt und ebenfalls in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben. Für die Positivkontrolle wurden 5 g Quarzmehl (Millisil W 4), 0,5 ml Benzalkoniumchlorid (16-BAC, CAS 122-16-9; 500 mg/L Stammlösung) und 14,5 ml RW in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben. Aus dieser Kontrolle wurden drei Verdünnungsstufen BAC₅₀ (G0 = 50 mg/kg), BAC₂₅ (G1 = 25 mg/kg) und BAC_{12,5} (G2 = 12,5 mg/kg) hergestellt und für den Test eingesetzt. Zur Verdünnung wurde die Negativkontrolle benutzt und die Konzentration immer mit Quarzsandlösung 1:1 verdünnt.

Nach dem Ansetzen der Kontrollen, konnte mit dem pipettieren der grauen 96-Well-Platten von Costar® (Thermo Scientific Nunc. 9502887) begonnen werden. Für die Testplatten wurde folgendes Schema verwendet:

In die Wells der Spalte 1, Reihen A-D wurden je 120 µl der Negativkontrolle pipettiert (1 ml Pipette, Spitze mit weiter Öffnung [Thermo Scientific[™] Finntip[™], Cat. No. 9405050]). In den Spalten 2-4, Reihen A-D wurden in je eine Spalte, 120 µl der Positivkontrollen (BAC₅₀, BAC₂₅, BAC_{12,5}) pipettiert und in jede weitere Spalte, Reihen A-D und E-H wurden je 120 µl der Suspension pipettiert. Vor jedem Pipettieren ist die jeweilige Probe (auch Negativ- und Positivkontrolle) zu vortexen, um die Homogenisierung zu gewährleisten. Zusätzlich wurden in die Reihen B-G 40 µl der Bakterien pipettiert. In die Reihen A und H wurden die Blindwerte angesetzt, dass bedeutet statt 40 µl Bakterien werden 40 µl ¹/₃ DSM Medium pipettiert (vgl. Abbildung 10).



Abbildung 10 Belegung der Probenplatten (Quelle: Eigene Darstellung)

Die so pipettierten Testplatten wurden mit gasdurchlässiger Abdeckfolie für Mikrotiterplatten (Rotilabo Verschlussfilm für Zellkulturen, Roth, EN84.1) verschlossen und bei 30 °C für 2 h in einem Brutschrank (Bühler) geschüttelt und inkubiert.

Währenddessen wurden die, für die Test- und Kalibrierplatten benötigten Resazurin und Resorufin-Lösungen vorbereitet. Hierfür wurden zwei 100 ml Messkolben mit je 0,045 g Resazurin (Redoxindikator, $C_{12}H_6NNaO_4$; Riedel-de Haen, Bestell-Nr.: 33934, CAS: 62758-13-8) und 0,045 g Resorufin ($C_{12}H_6NNaO_3$; Sigma-Aldrich, Bestell-Nr.: R3257, CAS: 34994-50-8) befüllt. Diese wurden vorher mit einer Feinwaage "Sartorius" (MC1 Analytic AC 2010 P) für Spurenanalytik eingewogen. Die Kolben wurden mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt, mit Parafilm verschlossen und in Alufolie gewickelt mit einem Rührfischchen auf zwei Magnetrührer gestellt, bis sich die Resazurin und Resorufin Pulver vollständig gelöst hatten. Anschließend wurde eine 1:10 Verdünnung dieser Lösung angesetzt. Hierfür wurden je 10 ml der Resazurin / Resorufin Lösung in neue 100 ml Kolben überführt und mit 1 ml MOPS-Puffer (41,86 g C7H15NO4S und 200 ml VE-Wasser, pH 8,2; 1 M) und RW aufgefüllt. Diese wurden dann mit Alufolie umwickelt, mit Parafilm verschlossen und wieder auf die Magnetrührer gestellt.

Nach vollständiger Homogenisierung der Lösungen wurden die Kalibrierplatten

nach folgendem Schema belegt und ebenfalls mit gasdurchlässiger Abdeckfolie für Mikrotiterplatten (Rotilabo Verschlussfilm für Zellkulturen, Roth, EN84.1) verschlossen:

In die Kalibrierplatten wurden zuerst in je eine Reihe jeweils 120 μ l einer Probe pipettiert. Die Reihenfolge wurde den Probenplatten angepasst, um Expositionsveränderungen durch Ablagerungen an den Wandungen der Wells zu verhindern. Zusätzlich wurde in jedes Well 40 μ l ¹/₃ DSM Medium pipettiert. In die Spalten 1-3 wurden außerdem 80 μ l Resazurin-Lösung pipettiert, Spalten 4-6 wurden mit 60 μ l Resazurin und 20 μ l Resorufin belegt, Spalten 7-9 mit je 40 μ l Resazurin und Resorufin und die Spalten 10-12 mit 20 μ l Resazurin und 60 μ l Resorufin befüllt (vgl. Abbildung 11).

	80 μl Resazurin		60 μl Resazurin 20 μl Resorufin			40 μl Resazurin 40 μl Resorufin			20 μl Resazurin 60 μl Resorufin			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
В	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
С	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	\bigcirc
D	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
Е	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
F	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	0	\bigcirc	\bigcirc
G	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	\bigcirc
Н	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc

Abbildung 11 Pipettierschema Kalibrierplatten (Proben)

In der letzten Kalibrierplatte wurde in allen Spalten der Reihen E-H nochmals die Negativ- und Positivkontrollen (BW) pipettiert (vgl. Abbildung 12). Nach dem Pipettieren wurden sie, wie die Testplatten zuvor, zum Inkubieren in den Brutschrank (30 °C) auf einem Schüttler gelagert.



Abbildung 12 Belegung letzte Kalibrierplatte (Quelle: Eigene Darstellung)

Nach der zweistündigen Inkubation wurden je 80 µl Resazurin auf die Testplatten pipettiert und sofort mit dem Multimode Reader (Tecan, Infinite® 200) gemessen. Das Programm misst mit einer Wellenlänge von Excitation 530 nm und Emission 590 nm und einer Integrationszeit von 20 µs. Die Messung erfolgt bei 0 Minuten, 15 Minuten, 30 Minuten und 45 Minuten. Zwischen diesen Zeiten wurden die Platten zum inkubieren bei 30 °C im Brutschrank gelagert. Die Kalibrierplatten wurden wie die Testplatten behandelt. Nur werden diese ausschließlich nach 45 Minuten Inkubation gemessen.

Der Test wird als gültig angesehen, wenn der Resazurinumsatz in den Kontrollansätzen 50-70 % beträgt und die Hemmung der BAC-Konzentration im Vergleich bei ca. 25 % liegt. Gemessen wird dieser Umsatz anhand Schwächung der optischen Dichte (Extinktion). Die Auswertung erfolgt über das Tabellenprogramm Excel. Es wurde anhand der Kalibrierung für alle BAC-Verdünnungsstufen, die Negativkontrollen und die Testsuspensionen zuerst der Faktor der Steigung ($F_{Steigung}$) des jeweiligen Achsenabschnitts berechnet. Danach wurde das Resorufin (%) aus der gemessenen Fluoreszenz der bakterienversetzten Wells und der Blindwerte sowie dem vorher genannten Faktor errechnet (13).

$$Reso (\%) = \frac{(Fluoreszenz_{Probe/Ktrl} - Fluoreszenz_{Blindwert})}{F_{Steigung}}$$
(13)

Aus dem so errechneten Resorufin (%) wurde über die Zeit eine Steigung aufgetragen und so der Mittelwert des Resorufin (%) ermittelt. Aus dem Mittelwert und den Steigungspunkten konnte die Standardabweichung (*s*) errechnet werden (Formel 7). Die Hemmung in Prozent ergibt sich aus dem Mittelwert der Kontrollen und dem vorher errechneten Mittelwert des Achsenabschnittes (Formel 14):

$$H(\%) = \frac{(1 - \bar{x}_{Achsenab.})}{\bar{x}_{Ktrl}} \cdot 100$$
⁽¹⁴⁾

Diese Hemmung wird für jeden Achsenabschnitt und jede BAC-Konzentration berechnet, da sie eines der Gültigkeitskriterien ist. Die grafische Auswertung erfolgt über die Prism 8 Software (Version 8.0.0., 01. November 2018).

2.3.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde das DELTA Professional (Olympus, DCC-6000) verwendet. Gemessen wurden die Gehalte anorganischer Elemente in den unterschiedlichen Schichten des Kerns. Das Messprinzip beruht auf dem Moseleyschen Gesetz. Durch die Röntgenstrahlen werden Elektronen einer Inneren (K oder L) Schale des Atoms angeregt und herausgelöst. Die dadurch entstandene Lücke wird durch Elektronen der darüberliegenden Schale (L oder M) ersetzt. Beim Rückfall der Elektronen der darüberliegenden Schale entsteht Strahlung, die von dem Messgerät aufgefangen wird (Innov-X Systems, Inc. 2010). Die Energie zwischen zwei Schalen ist laut Moseley abhängig von der Kernladungszahl des Elements. Dadurch kann das Gerät das jeweilige Element identifizieren. Einerseits erfolgt die XRF-Messung vorteilhafterweise anhand von kleinen Probenvolumina, andererseits können bei dieser Messmethode nicht alle umweltrelevanten Elemente in genauer Konzentration bestimmt werden (Heise 2013).

Das Messgerät wurde in einer Docking Station platziert und mit einer Bleikammer versehen, um die Proben ohne Gefährdung messen zu können (vgl. Abbildung 13). Für die Messungen wurde die vorinstallierte Olympus (Innov-X Delta) NDT Delta Advanced Software verwendet.

Nach Aufbau des XRF und Start der Software wurden für jede Messung eine Folie

als Schutz für den Beamer des Gerätes zugeschnitten und vor jeder neuen Messung auf dem Beamer ausgetauscht (vgl. Abbildung 14).



Abbildung 13 Aufbau des XRF Messgeräts (Foto: Samantha Warmuth)



Abbildung 14 Bleikammer mit Folie und platzierter Probe (Foto: Samantha Warmuth)
Methoden und Material

Vor der Messung der Proben erfolgte eine Kalibrierung des Geräts. Danach wurden zur Sicherstellung der richtigen Ergebnisse und Funktionstüchtigkeit, zwei Standard Referenz Proben (National Institute of standards and technology, No. 2710a und No. 2711a) einmalig gemessen. Anschließend wurde jede Probe 3 x je 90 Sekunden gemessen. Nach jeder der 90-Sekunden-Messungen wurde die Probe bewegt oder gedreht, um verschiedene Areale der Probe zu untersuchen. Das Gerät wurde vorher so eingestellt, dass jede 90-Sekunden-Messung aus drei Beams á 30 Sekunden bestand und so der Mittelwert der drei Messungen für jede Probe errechnet wurde. Beam eins misst dabei As, Sr, Zr, Th, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb. Beam zwei misst Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Au, Pb, Bi, Rb. Beam drei misst P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn. Die so erhaltenen Daten wurden auf einen angeschlossenen Laptop übertragen und dort in das Tabellenprogramm Excel importiert. Diese Daten wurden dann mit der Prism 8 Software (Version 8.0.0., 01. November 2018) ausgewertet und dargestellt. Die Auswertung wurde zur Anpassung der Schichten benötigt.

2.3.6 Ammoniumtest

Die Eluate wurden zusätzlich zu den drei vorangegangenen mikrobiologischen Tests auch auf ihre Ammoniumkonzentration (NH4⁺) hin untersucht. In wässrigen Lösungen geht es dabei vor allem um das Gleichgewicht zwischen Ammoniak (NH₃) und Ammonium, welches von pH-Wert und Temperatur abhängig ist (Pohling 2015). Dabei wurde anhand des pH-Wertes nicht nur überprüft ob eine toxische Belastung vorliegt, sondern die Ammoniumkonzentration sollte auf eine mögliche Korrelation der Hemmungen/Anregungen bei dem durchgeführten Algentest untersucht werden. Hierfür wurden die gemessenen Werte mit dem Toxizitätsprofil der Sedimentkerne verglichen. Für den Ammoniumtest wurde ein Test Kit Reflectoquant® für den Nachweis von Ammonium im Bereich von 0,2 – 7,0 mg/L benutzt (Merck, No. 1.16892.0001). Zusätzlich ist das Messgerät RQflex® plus 10 für die Auswertung notwendig. Das Messgerät misst das entstehende blaue Indophenol-Derivat, das durch die Zusammenführung von den Ammoniumionen der Probe, einem Chlorierungsmittel ("NH4-1") und einer Phenolverbindung ("NH4-2") entsteht.

5 ml jedes Eluates wurden in ein 14 ml Röhrchen mit rundem Boden (PP) von Greiner bio-one gefüllt. Das RQflex® plus 10 wurde gestartet und auf die richtige Testnummer eingestellt. Sie ist auf dem Behälter der Teststreifen notiert. Dann wurden

Methoden und Material

in jedes Röhrchen je 10 Tropfen der, im Test-Kit enthaltenen Reagenzien, NH₄-1 und ein gestrichener Löffel des NH₄-2 gefüllt und solange geschüttelt, bis sich alles aufgelöst hatte. Im Anschluss wurde ein Teststreifen in das Röhrchen eingetaucht. Simultan wurde die Starttaste des Messgerätes gedrückt und die Reaktionszeit von 8 min. gestartet. Nach abgelaufener Reaktionszeit wurde der Teststreifen in das Messgerät eingeführt und der angegebene Wert notiert (vgl. Abbildung 15). Um mehrere Proben gleichzeitig messen zu können, wurden Stoppuhren verwendet und jede neue Probe nach einer halben Minute vorbereitet und nach 60 Sekunden ein Teststreifen eingetaucht. Um den Wert der nachfolgenden Teststreifen messen zu können, wurde nach Einführen des neuen Teststreifens immer erneut die Starttaste betätigt. Die gemessenen Werte wurden notiert und die Werte miteinander verglichen.

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde anhand des statistischen Programms Graph-Pad Prism 8 eine lineare Regression mit den Ergebnissen des Algenwachstumshemmtests und der Ammoniumkonzentrationen durchgeführt um Informationen über einen möglichen Zusammenhang zu erhalten.



Abbildung 15 Aufbau Ammoniummessung

Methoden und Material

Anhand der Formel (15) wurde eine Regressionsgerade und ihre Residuen erstellt:

$$Y = b * x + a \tag{15}$$

Die Formel setzt sich dabei aus dem Parametern Regressionskoeffizient (*b*) und intercept (*a*) zusammen. Der Regressionskoeffizient auch slope genannt wird dabei durch die folgende Formel (16) berechnet, der intercept (*a*) aus Formel (17). Der Koeffizient sagt, abhängig von seinem Wert, ebenfalls etwas über den Zusammenhang der Variablen aus. Je näher er an der 1 liegt, desto größer ist der Zusammenhang. Im gleichen Maße wird angenommen, je näher er an der 0 liegt desto weniger Zusammenhang gibt es.

b =
$$\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$
 (16)

$$a = \bar{x} * b - \bar{y} \tag{17}$$

3 Ergebnisse und Auswertungen

Im Folgenden werden die ausgewerteten Ergebnisse der in Kapitel 2, beschriebenen Tests dargestellt. Der Aufbau der Ergebnisdarstellung erfolgt über die Anordnung der durchgeführten Tests und dem Vergleich der fünf Kerne innerhalb dieser Tests. Die vollständigen Daten und Auswertungstabellen können dem (digitalen) Anhang entnommen werden.

3.1 Übersicht Sedimentkerne

Kern 1 besitzt die Bezeichnungen H34-18 bis zu H60-18 und wurde am 24. September 2018 in Oortkaten gezogen. Er hatte eine Länge von insgesamt 81 cm. Der pH-Wert vor Ort betrug an der Oberfläche 8,46 und 1 m unter der Oberfläche 8,51. Die Leitfähigkeit wurde an der Oberfläche mit 1269 μ S/cm und 1 m unter der Oberfläche mit 1278 μ S/cm gemessen und der Sauerstoffgehalt lag bei 9,34 mg/L an der Oberfläche und bei 9,48 mg/L 1 m unter der Oberfläche. Ab 66 cm war ein erhöhter Sandanteil in Kern 1 zu beobachten.

Probenbezeichung	GPS- Koordinaten	Kern					
H34-18 bis H60-18	24. Sep 18	N53.44768° E10.09605°	81 cm, ab 66-69 cm sandig				
Wasse	erstand	2,80 m					
Messdaten Oberfläche							
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02				
16,5 °C	8,46	1269 µS/cm	9,34 mg/L				
	Mess	daten					
1 m unter der Oberfläche							
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02				
16,5 °C	8,51	1278 µS/cm	9,48 mg/L				

Tabelle 3 Übersicht Probennahme 1

Kern 2 besteht aus den Proben H67-18 bis H91-18 und wurde am 08. Oktober 2018 in Oortkaten gezogen. Der pH-Wert betrug 8,4, die Leitfähigkeit 1291 μ S/cm und die Sauerstoffkonzentration 12,23 mg/L (113 % Sauerstoffsättigung bei 16,5°C) an der Oberfläche und 12,19 mg/L (112,7 % Sauerstoffsättigung bei 16,5°C) 1 m unter der Oberfläche. Der Kern hatte eine Länge von insgesamt 75 cm und die sandige Schicht begann bei 57 cm Tiefe.

Tabelle 4 Übersicht Probennahme 2

Probenbezeichung	Datum	GPS- Koordinaten	Kern					
H67-18 bis H91-18	08. Okt 18	N53.44766° E10.09610°	75 cm, ab 57 cm sehr sandig,					
Wasse	rstand	1,60 m						
Messdaten Oberfläche								
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02					
12,6 °C	8,41	1291 µS/cm	12,23 mg/L 113,3 %					
	Mess	daten						
	1 m unter de	r Oberfläche						
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02					
12,4 °C	8,4	1291 µS/cm	12,19 mg/L 112,7 %					

Kern 3 wurde am 22. Oktober 2018 in Oortkaten gezogen und in die Proben H11-18 bis H128-18 eingeteilt. Der pH-Wert betrug an der Oberfläche 8,18 und 1 m unter der Oberfläche 8,14. Die Leitfähigkeit lag bei 1331 μ S/cm, entsprechend einer Salinität von 0,6 ‰ und die Sauerstoffkonzentration lag bei 10,64 mg/L (99,3 % Sauerstoffsättigung bei 12,6°C) an der Oberfläche und 10,53 mg/L (98,8% Sauerstoffsättigung bei 12,4°C) 1 m unter der Oberfläche. Im Gegensatz zu den vorher gezogenen Kernen, war in Kern 3 ein eingeschlossener Gasanteil in den oberen Sedimentschichten erkennbar. Er wurde ab 55 cm Tiefe sandiger und bestand von 66 bis 69 cm nur noch aus Sand. Bei ca. 72 cm bestand der runde Kern aus einer tonigen Mitte und einer sandigen Außenschicht.

Probenbezeichung	Datum	GPS- Koordinaten	Kern		
H100-18 bis H128-18	22. Okt 18	N53.447724° E10.096061°	86 cm, viel Luft im oberen Teil des Kerns ab 55 cm sandi- ger, ab 66-69 cm nur noch Sand. Bei 72-81 cm tonige Mitte und sandig au- ßen,		
Wasse	rstand	1,47 m			
	Mess	daten			
	Oberf	läche			
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02		
13,3 °C	8,18	1331 µS/cm 0,6 ‰	10,64 mg/L 99,3 %		
	Mess	daten			
	1 m unter de	r Oberfläche			

Tabelle 5 Übersicht Probennahme 3

Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02
13,3 °C	8,14	1331 µS/cm	10,53 mg/L 98,8 %

Der vierte Kern, bestehend aus den Proben H129-18 bis H158-18, wurde am 05. November 2018 gezogen. pH-Werte lagen bei 7,94 an der Oberfläche und 7,97 bei 1 m unter der Oberfläche, die Leitfähigkeit betrug 1246 μ S/cm an der Oberfläche und 1250 μ S/cm unterhalb der Oberfläche (entsprechend einer Salinität von 0,6 ‰). Die Sauerstoffkonzentration betrug 11,26 mg/L (95,6 %) an der Oberfläche und 11,27 mg/L (95,4 %) 1 m unter der Oberfläche. Der Kern hatte insgesamt eine Länge von 90 cm und wies eine leichte Komprimierung auf. Der Kern war im Gegensatz zu den anderen Kernen toniger und hatte nur zwischen 70 – 75 cm eine sandige Schicht.

Tabelle 6 Übersicht Probennahme 4	ł
-----------------------------------	---

Probenbezeichung	Datum	GPS- Koordinaten	Kern						
H129-18 bis H158-18	05. Nov 18	N53.447724° E10.096061°	90 cm, leichte Kompri- mierung, sehr tonig (feste Kon- sistenz), von 70 -75 cm sandig						
Wasse	erstand	1,50 m							
	Messdaten								
	Oberf	iläche							
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02						
8.4 °C	7 94	1246 µS/cm	11,26 mg/L						
0,1 0	.,	0,6 ‰	95,6 %						
	Mess	daten							
1 m unter der Oberfläche									
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02						
8,2 °C	7,97	1250 µS/cm	11,27 mg/L						
		0,0 700	90,4 %						

Der letzte Kern wurde am 19. November 2018 gezogen und wies einen Oberflächen pH-Wert von 7,91, sowie einen pH-Wert unter der Oberfläche von 7,93 auf. Die Leitfähigkeit betrug 1240 μ S/cm an der Oberfläche und 1236 μ S/cm unterhalb der Oberfläche (entsprechend einer Salinität von 0,5 ‰). Die Sauerstoffkonzentration lag bei 11,40 mg/L (92,4 %) an der Oberfläche und 11,48 mg/L (92,9 %) unter der Oberfläche. Kern 5 war 84 cm lang und begann mit der sandigen Schicht bei 72 cm. Ab 80 cm bestand der Kern nur noch aus Sand. Es ließ sich in diesem Kern ein erhöhter Anteil von Steinen und Muscheln beobachten.

Tabelle 7 Übersicht Probennahme 5

Probenbezeichung	Datum	GPS- Koordinaten	Kern					
H159-18 bis H186-18	19. Nov 18	N53.447724° E10.096061°	84 cm, ab 72 - 75 cm sandige Schicht, viele Steine/Mu- scheln im Kern, ab 80 cm nur noch Sand					
Wasse	erstand	2,40 m						
	Mess	daten						
	Oberf	fläche						
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02					
7 °C	7.01	1240 µS/cm	11,40 mg/L					
7 0	7,91	0,5 %	92,4 %					
	Mess	daten						
1 m unter der Oberfläche								
Temperatur	рН	Salinität/ Leitfähigkeit	02					
68 °C	7 03	1236 µS/cm	11,48 mg/L					
0,0 C	7,93	0,5 %	92,9 %					

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Um die Schichten der Sedimente einander zuordnen zu können, wurden über die XRF-Messung Tiefenprofile der Metallverteilungen aufgenommen. Ein besonderer Fokus wurde hierbei auf das Schwermetall Rubidium (Rb) gelegt.

Rb ist Teil des Feinkornanteils, anthropogen wenig beeinflusst und besitzt ein niedriges Redoxpotential. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet es sich gut als Referenzelement, um im Vergleich mit anthropogen eingetragenen Metallen wie Blei (Pb) oder Kupfer (Cu) Anreicherungen, unabhängig vom Tonanteil, im Sediment zu identifizieren und dadurch die Variabilität der Rohdaten zu reduzieren (Grant und Middelton 1990). Entsprechend wurden in dieser Arbeit die Quotienten von Blei zu Rubidium gebildet (Pb/Rb) und die Tiefenprofile der fünf Kerne grafisch miteinander verglichen (vgl. Abbildung 16). Andere Elemente wie Eisen wurden aufgrund ihrer Mobilität während der Diagenese ausgeschlossen (Finney und Huh 1989). Zusätzlich wurden die Rohdaten von Zink grafisch ausgewertet (vgl. Abbildung 17).

Die Abbildungen zeigen nur geringe Abweichungen von max. 10 cm innerhalb der Sedimentation von Kern 1 zu Kern 5. Diese können durch vorhandenen Schiffsverkehr entstanden sein und eine unregelmäßige Sedimentation in den oberen Schichten hervorgerufen haben. Die gemessenen Redoxpotentiale der Kerne 1 – 5 zeigen, diese These unterstützend, höhere Werte an der Oberfläche (vgl. Tabelle 8). Bei Kern 1 wurden die Redoxpotentiale erst bei den Suspensionen des Sedimentkon-

takttests gemessen und weichen daher von den anderen stark ab. Insgesamt lassen sich In Kern 2 bis 5 in den oberen ca. 10 cm höhere Werte als in den tieferen Bereichen feststellen. Besonders Kern 4 und 5 weisen in den oberen 10 cm Redoxpotentiale von 383 mV bei Kern 4 und 428 mV bei Kern 5 feststellen. Es wird innerhalb dieser Ergebnisse nur auf die starken Ausprägungen eingegangen, da nur diese aussagekräftig beurteilt werden können.

 Tabelle 8
 Gemessene Redoxpotentiale der Proben von Kern 1 - 5; (Kern 1 wurde nur bei den SKT Suspensionen gemessen)

Tiefe in cm	Kern 1 (SKT Susp.)	Kern 2	Kern 3	Kern 4	Kern 5
0-3	441	19	347	235	374
3-6	406	105	207	338	428
6-9	371	43	117	364	420
9-12	350	90	221	383	382
12-15	305	98	131	347	214
15-18	222	83	112	205	89
18-21	157	24	109	219	-108
21-24	189	26	155	182	90
24-27	226	27	115	154	80
27-30	228	-47	165	161	43
30-33	248	-52	128	103	42
33-36	241	-83	175	97	-150
36-39	310	-74	116	86	-6
39-42	258	-90	95	75	-24
42-45	279	-76	78	122	-4
45-48	252	-72	15	84	-79
48-51	281	-80	20	78	-42
51-54	297	-110	65	85	-173
54-57	293	-164	69	101	-160
57-60	311	-134	56	90	-218
60-63	322	-230	-27	-100	-200
63-66	337	-269	150	-142	-192
66-69	333	-208	176	-112	-208
69-72	326	-201	188	-45	-187
72-75	319	-171	-62	-197	-74
75-78	323		147	64	-43
78-81	320		11	-81	-6
81-84			147	-91	14
84-87			-90	-22	
87-90				-3	

In Abbildung 16 sind die Quotienten von Pb / Rb dargestellt. Hier ist der erste ausgeprägte Anstieg im Bereich von 40 cm Tiefe zu erkennen. In Kern 2 bis 5 ist dieser Peak deutlich ausgeprägter als in Kern 1. Zusätzlich ist der Anstieg in Kern 2, 4 und 5 um ca. 3 - 5 cm in die Tiefe verschoben. In 60 cm Tiefe ist ein Abfall in allen Kernen zu beobachten. In Kern 1 ist dieser Abfall deutlich geringer ausgeprägt als in den übrigen Kernen. Auch hier kommt es innerhalb von Kern 1 und 4 zu Verschiebungen in einem Bereich von ca. 3 - 5 cm in der Tiefe. Zusätzlich ist zwischen 70 und 80 cm Tiefe ein Peak in allen Kernen, bis auf Kern 5 zu beobachten. Der nicht vorhandene Anstieg in Kern 5 lässt sich möglicherweise auf die Länge des Kerns zurückführen. Es könnte spekuliert werden, dass bei tieferem Probenmaterial besagter Anstieg aufgetreten wäre. Aufgrund dieser Unsicherheit kann Kern 5 in 80 cm Tiefe nicht aussagekräftig beurteilt werden. Allerdings ist der Peak in Kern 1 – 4 zu erkennen und lässt darauf schließen, dass es sich auch in 80 cm Tiefe nur um geringe Verschiebungen von 3 bis 5 cm handelt.



Abbildung 16 Quotient Pb/Rb; Kerne 1 - 5





37

Bei den Rohdaten von Zink (vgl. Abbildung 17) zeigen sich stark vergleichbare Ausprägungen erst in Tiefen von 50 – 60 cm. Ein Anstieg ist in allen Kernen zu erkennen. Bei Kern 2, 3 und 5 befindet sich dieser Peak in ca. 50 cm Tiefe. In Kern 1 und 4 bei ca. 60 cm. Alle Kerne weisen einen vergleichbaren Peak auf und einen folgenden Abfall der Werte auf ca. 0 % Zink. Bei Kern 1 und 5 ist dieser Abfall bei 80 cm Tiefe zu erkennen. Bei den übrigen Kernen ist die gleiche Tendenz bei ca. 70 cm zu beobachten.

Zusammenfassung der Röntgenfluoreszenzanalyse

Da die Quotienten von Blei und Rubidium aussagekräftiger sind als die Rohdaten von Zink, würde eine Anpassung an Ihnen erfolgen, da die Beobachtungen in Abbildung 16 und 17 aber insgesamt darauf schließen lassen das eine Vergleichbarkeit der Schichten auch ohne eine Anpassung möglich ist, wurden die Daten der Kerne direkt anhand der Tiefe miteinander verglichen. In beiden Abbildungen bewegen sich die Verschiebungen in einem Rahmen von maximal 10 cm und können aufgrund der nur geringen Unterschiede und der Ungenauigkeit des Nullpunktes, aufgrund der Verlagerung der oberen Schichten durch möglichen Schiffsverkehr, vernachlässigt werden. Die Kerne wurden daher anhand der Tiefe und ohne Schichtanpassung miteinander verglichen.

3.3 Leuchtbakterientest

Die Ergebnisse des Leuchtbakterientests werden als Hemmung über die Tiefe dargestellt (Abbildung 18). Die Hemmungen und Variationskoeffizienten (VarK) aller Kerne wurden in Excel berechnet und werden in Tabelle 9 verglichen.

Tiefe in	Kerr	า 1	Kerr	า 2	Kern 3		Kern 4		Kern 5	
cm	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK
0-3	22,03	2,16	37,19	0,67	44,52	0,99	42,96	0,00	46,66	2,52
3-6	23,89	1,98	46,35	5,02	34,98	1,27	46,27	1,30	35,14	0,00
6-9	25,46	2,23	35,07	0,18	36,72	1,78	63,79	0,31	54,84	1,23
9-12	27,01	1,57	57,37	0,01	39,18	1,28	60,16	0,86	33,58	1,24
12-15	28,50	1,82	38,76	0,18	64,30	1,42	46,99	0,90	32,34	1,08
15-18	31,62	1,14	25,07	0,24	52,73	0,27	67,76	0,51	35,61	2,17
18-21	34,84	1,03	30,76	0,33	63,07	8,47	47,66	0,84	43,24	2,78
21-24	29,46	0,44	29,14	1,04	74,59	0,40	67,43	1,85	55,36	0,72

Tabelle 9 Leuchtbakterientest Hemmung und VarK in %, Kern 1-5; markiert sind die Replikatwerte "n = 4"

24-27	40,21	0,58	41,55	0,93	69,32	0,35	63,97	2,72	66,28	1,26
27-30	42,53	0,69	48,00	0,19	65,27	0,26	63,84	1,90	63,53	1,86
30-33	60,54	0,01	57,64	0,44	66,25	0,72	81,52	0,77	74,08	1,85
33-36	47,14	0,27	77,54	0,18	65,51	0,13	72,48	0,67	74,96	1,11
36-39	59,50	0,33	80,5	0,36	77,99	0,06	70,97	2,48	76,69	0,96
39-42	62,47	0,42	72,22	0,64	75,46	0,15	70,85	0,71	82,69	0,02
42-45	54,47	0,74	69,9	0,58	77,87	0,40	81,80	0,03	77,77	0,20
45-48	62,36	0,39	77,00	0,33	59,91	0,03	76,93	0,39	80,16	0,35
48-51	65,57	0,33	53,40	0,16	61,66	0,07	85,82	0,11	77,65	0,04
51-54	64,11	0,37	64,71	0,42	89,72	0,06	71,45	0,14	78,28	0,38
54-57	68,95	0,69	92,34	0,16	83,54	0,13	75,43	3,75	73,04	0,29
57-60	83,36	0,06	79,55	0,02	50,69	0,00	84,17	2,32	46,02	1,30
60-63	76,94	0,36	68,06	0,09	64,89	1,70	88,72	1,88	61,91	0,26
63-66	93,93	0,01	82,73	0,06	72,83	0,46	91,61	0,91	75,18	0,34
66-69	84,31	0,29	88,41	0,11	37,48	1,02	59,13	1,29	84,37	0,25
69-72	73,20	0,03	67,36	2,14	35,31	0,50	78,71	0,58	89,02	0,51
72-75	71,53	0,13	77,33	0,72	85,18	0,75	75,37	0,12	58,85	0,36
75-78	71,95	0,52			85,24	0,18	60,77	1,47	39,64	0,75
78-81	73,13	0,26			67,23	0,32	87,45	0,00	34,79	0,26
81-84					46,85	0,10	67,73	0,72	39,03	1,33
84-87					72,24	0,27	79,54	0,32		
87-90							82,96	0,91		

Ergebnisse und Auswertungen

Fehler beim Pipettieren wurden bei den Ergebnissen berücksichtigt und ggf. korrigiert. Ausreißer, falls vorhanden, wurden aus den Ergebnissen ausgeschlossen. Die Originaldaten können dem Anhang entnommen werden. Bei mehr als zwei Replikaten (doppelte Belegung bestimmter Wells bei Kern 4 und 5) wurde der Mittelwert der beiden Replikathemmungen errechnet und der Variationskoeffizient neu ermittelt (vgl. Tabelle 9 und 10). In den folgenden Ausführungen als "n = 4" bezeichnet. Dieser errechnete sich durch die Differenz zwischen dem neuen Mittelwert der Hemmung und einem der Ausgangswerte. Bei Werten, bei denen der über n = 4 ermittelte Variationskoeffizient die Gültigkeitskriterien (< 3 %) überschritt, wurde die Hemmung mit dem geringeren Variationskoeffizienten gewählt. Bei den Proben H129-18 bis H138-18 und den Proben H159-18 bis H170-18 ergeben sich durch dieses Vorgehen die in der Tabelle 10 aufgeführten Werte. Ausnahme bilden die Proben H134-18 und H135-18. Sie sind in Tabelle 10 farblich hervorgehaben. Bei ihnen liegt der "n = 4" Variationskoeffizient über 3 %, daher wurden hier die Hemmungen mit dem geringeren Variationskoeffizienten gewählt. Bei H134-18 entspricht das der Hemmung des 3. & 4. Replikates, also der Hemmung von 67,76 %

und dem Variationskoeffizienten von 0,51 %. Die Probe H135-18 hat damit eine Hemmung von 47,66 % und den Variationskoeffizienten von 0,84 %. Die gesammelten Daten und Auswertungstabellen können dem digitalen Anhang entnommen werden.

Proben No.	Hemmung Replikat 1 & 2	Hemmung Replikat 3 & 4	Neue Hemmung in %	Variations- koeffizient
H129 - 18	42,96	42,96	42,96	0,00
H130 - 18	44,97	47,57	46,27	1,30
H131 - 18	63,49	64,10	63,79	0,31
H132 - 18	61,03	59,30	60,16	0,86
H133 - 18	47,89	46,09	46,99	0,90
H134 - 18	73,99	67,76	70,87	3,11
H135 - 18	59,87	47,66	53,76	6,10
H136 - 18	69,28	65,57	67,43	1,85
H137 - 18	66,69	61,26	63,97	2,72
H138 - 18	65,74	61,93	63,84	1,90
H159 - 18	49,19	44,14	46,66	2,52
H160 - 18	35,14	35,15	35,14	0,00
H161 - 18	56,07	53,61	54,84	1,23
H162 - 18	34,82	32,34	33,58	1,24
H163 - 18	33,42	31,26	32,34	1,08
H164 - 18	37,78	33,44	35,61	2,17
H165 - 18	46,02	40,47	43,24	2,78
H166 - 18	56,09	54,64	55,36	0,72
H167 - 18	67,54	65,03	66,28	1,26
H168 - 18	65,39	61,67	63,53	1,86
H169 - 18	75,93	72,24	74,08	1,85
H170 - 18	76,07	73,85	74,96	1,11

Tabelle 10 Berechnete Hemmungen und VarK in % bei n = 4 Replikaten. Hervorgehoben VarK < 3 %

Die Grafiken aus Abbildung 18 zeigen die prozentuale Hemmung der 5 Sedimentkerne innerhalb des Tests an. Dabei fällt als erstes auf, dass alle Kerne in den oberen Schichten bis 15 cm Tiefe die geringsten Hemmungen aufweisen. Die Hemmungen steigen prozentual in den tieferen Schichten an. Daraus lässt sich schließen, dass die oberen Schichten erst einmal weniger toxisch auf die Leuchtbakterien wirken als die unteren Schichten. Im genauen Vergleich der Kerne lassen sich, anhand der Grafik, wesentliche Merkmale herausarbeiten. Bei Kern 1 kann ein stetiger Anstieg bis zu 65 cm und einer maximalen Hemmung von 93,93 % beobachtet werden. Danach ist ein kleiner Abfall zu erkennen. Bei Kern 2 – 5 ist dieselbe Tendenz zu erfassen. In 15 - 20 cm Tiefe von Kern 2 ist nach der geringsten Hemmung von

25,07 % ein Anstieg zu beobachten, der seine Maximalhemmung von 92,34 % in 55 cm Tiefe erreicht und danach bis zum Ende des Kerns unregelmäßig abfällt. In Kern 3 ist dieser höhere Toxizitätsbereich von 12 – 70 cm zu erkennen. Die maximale Hemmung von 89,72 % befindet sich in ca. 50 cm Tiefe und sinkt bis zu 70 cm auf einen Wert von 35,31 %. In Kern 4 startet der Tiefenbereich der höheren Toxizität bei 15 – 20 cm Tiefe und hat seine maximale Hemmung von 91,61 % bei 63 cm, um danach bis zu ca. 70 cm Tiefe auf eine prozentuale Hemmung von 59,13 zu fallen. Im 5. Sedimentkern beginnt der Anstieg nach der geringsten gemessenen Hemmung von 32,34 % in ca. 15 cm Tiefe und steigt bis auf eine Hemmung von 89,02 % in 69 cm an. Danach gibt es wie bei den anderen Kernen zuvor einen Abfall der Hemmung auf 34,79 % in ca. 80 cm Tiefe. Bei den Kernen 3 und 4 ist zusätzlich nach dem Tiefenbereich der höheren Toxizität ein erneuter Anstieg zu beobachten. Die Hemmung steigt in diesen Kernen bei Kern 3 auf 85,24 % und bei Kern 4 auf 87,45 %. Bei beiden Kernen ist diese neue maximale Hemmung in ca. 78 cm Tiefe zu beobachten. Da die restlichen Kerne 1, 2 und 5 nur bis zu ca. 80 cm reichen, lassen sich keine Aussagen zu einem möglichen erneuten Anstieg treffen. Bei Kern 2, Kern 3, Kern 4 und Kern 5 lassen sich zudem Einbrüche innerhalb des Toxizitätsbereiches erkennen. Bei allen drei Sedimentkernen befinden sich diese Einbrüche ca. 5 cm vor der maximalen Hemmung. Bei Kern 4 ist der Einbruch nicht sehr signifikant, da der Tiefenbereich der hohen Toxizität insgesamt sehr unregelmäßig gegliedert ist. In Kern 2 ist der Einbruch bei 50 cm Tiefe zu beobachten. Kern 3 hat den Einbruch bei ca. 48 cm. Kern 4, wenn auch nicht so ausgeprägt, bei ca. 50 cm und Kern 5 bei ca. 60 cm.





In Abbildung 19 sind die Ergebnisse des Leuchtbakterientests zusätzlich in Boxplots aufgetragen. Bei den Kernen 1 und 5 liegt der Median bei 60 % Hemmung. In den Kernen 2 und 3 ist der Median bei 65 % zu sehen und bei Kern 4 liegt er von allen Kernen am höchsten bei ca. 70 % Hemmung. Der Median liegt in allen Kernen schief. In Kern 1, 2, 3 und 5 neigt er in den oberen Hemmungsbereich hinein. In Kern 4 ist eine leichte Verschiebung in den unteren Bereich zu sehen. Kern 4 hat von allen Kernen die kleinste Streubreite, was bedeutet die Bereiche der Hemmungen schwanken insgesamt weniger als die der anderen Kerne. Bei den Kernen 1, 2, 3 und 5 gibt es höhere Schwankungen in dem niedrigen Hemmungsbereich hinein. Insgesamt ist festzustellen, dass alle Kerne bis auf Kern 4 eine weitere Spanne an Hemmwerten auswiesen. Kern 4 streut am wenigsten und hat den höchsten Median. Kern 4 ist damit von allen Kernen am konstantesten in seiner Hemmung. Die durchschnittliche Toxizität aller Kerne liegt in einem Bereich von 60 - 70 % Hemmung und die Höchstwerte liegen bei allen Kernen zwischen 90 und 100 %. Auftretende Unterschiede lassen sich vor allem in den niedrigen Hemmwertbereichen feststellen. Kern 4 hat seinen niedrigsten Wert bei ca. 40 % Hemmung. Im Gegensatz dazu hat Kern 1 mit der niedrigsten Hemmung um die 20 % die größte Streubreite.



Abbildung 19 Leuchtbakterientest Hemmung Box Plots; Kern 1 - 5

Zusammenfassung der Ergebnisse des Leuchtbakterientests

Insgesamt lassen alle Kerne einen guten Vergleich zu. Trotz ihrer Unterschiede gibt es wesentliche Merkmale: In allen Kernen ist ein Anstieg der Hemmung von den oberen zu den unteren Schichten hin zu erkennen. Zusätzlich ist ein Tiefenbereich von höherer Toxizität in allen Kernen in den Tiefen von ca. 15 bis ca. 70 cm zu beobachten. Die Toxizität in diesem Bereich ist innerhalb der Kerne aber unterschiedlich stark ausgeprägt. Bis auf den ersten Kern sind außerdem in allen Kernen bei ca. 50 cm Einbrüche in den hohen Toxizitätsbereichen, also eine geringere Hemmung in dieser Schicht, erfassbar. Die durchschnittliche Hemmung der Kerne liegt bei 60 – 70 % und die höchsten Hemmwerte sind in allen Kernen zwischen 90 und 100 %. Der größte Unterschied ist die Schwankung der Streubreite innerhalb der Kerne.

3.4 Algenwachstumshemmtest

Der Algenwachstumshemmtest wurde wie der Leuchtbakterientest zuvor mithilfe des Tabellenprogramms Excel ausgewertet. Der Test des ersten Kerns konnte aufgrund eines Fehlers nicht verwendet werden, daher wurden nur die Ergebnisse aus den Kernen 2 bis 5 erläutert. Zusätzlich muss festgehalten werden, dass die Gültigkeitskriterien sowohl in Kern 4 als auch Kern 5 nicht erfüllt wurden. Kern 4 wies eine Wachstumsrate in den Kontrollen von durchschnittlich 1,01 auf, hätte aber laut DIN mindestens 1,4 betragen müssen. In Kern 5 belief sich die durchschnittliche Wachstumsrate der Kontrollen auf 1,3 statt 1,4. Außerdem betrug der durchschnittliche prozentuale Variationskoeffizient in Kern 4 15,42 % statt max. 5 %. In Kern 5 belief er sich durchschnittlich auf 6,96 %. Die Bedingung der pH-Wert Differenz, die zwischen t0 und t3 den Wert von 1,5 nicht überschreiten darf, war in allen Kernen außer Kern 4 gegeben. In Kern 4 betrug die Differenz genau 1,5. Ausgewertet wurden die Hemmungen der Fluoreszenz sowie die Hemmungen der Wachstumsrate in %.

3.4.1 Hemmung der Fluoreszenz nach 72 Stunden

Tabelle 11 zeigt die prozentuale Hemmung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Tiefe. In Abbildung 20 sind die prozentualen Hemmungen der Fluoreszenz in Kern 2 bis 5 grafisch dargestellt. Die Variationskoeffizienten sind wie Standardabweichungen zu bewerten. Je höher der Variationskoeffizient, desto ungenauer das Ergebnis. Wie beim Leuchtbakterientest zuvor lassen sich in allen Kernen wesentliche Tendenzen für einen Vergleich feststellen. In den ersten 3 cm ist in allen Kernen eine erhöhte Stimulation bei ca. 50 % zu erkennen. Bei Kern 4 gibt es eine höhere Stimulation von > 100 %. Anschließend ist in ca. 9 cm Tiefe in Kern 2 und 3 eine sehr geringe Stimulation von 3,03 % in Kern 2 sowie 0,20 % in Kern 3 und eine sehr geringe Hemmung von 1,06 % in Kern 5 zu beobachten. In Kern 4 ist ebenfalls ein Abfall in der Stimulation zu erkennen, allerdings nicht im gleichen Ausmaß wie in den anderen Kernen. Kern 4 hat in 12 cm eine Stimulation von 52,03 %. Bei allen aufgeführten Kernen ist in Abbildung 20 nach diesem Abfall ein Tiefenbereich mit höherer Stimulation zu erkennen, der bei ca. 20 cm Tiefe beginnt und in jedem der Kerne, bis auf Kern 2, in eine Tiefe von ca. 50 cm vordringt. In Kern 2 endet dieser Bereich schon bei ca. 30 cm mit einer Hemmung von 1,60 %. In Kern 3 endet er mit einer Hemmung von 13,31 %, bei Kern 4 mit einer Stimulation von 50,58 % und in Kern 5 mit einer Stimulation von 7,17 %.

Tiefe	Keri	า 2	Kerr	า 3	Kerr	n 4	Kerr	า 5
in cm	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK
0-3	-26,15	1,97	-29,55	12,55	-140,68	6,27	-54,76	4,16
3-6	-17,83	2,77	-17,71	9,39	-84,47	6,00	-5,41	6,29
6-9	-3,70	2,43	-0,20	4,90	-58,37	5,50	-4,75	7,01
9-12	-3,03	5,79	-9,74	5,20	-60,36	7,30	1,06	10,18
12-15	5,59	5,77	-8,84	18,13	-52,03	2,54	-5,96	11,01
15-18	-16,69	3,56	-31,73	4,17	-159,04	12,80	-15,84	4,94
18-21	-15,57	6,40	-25,18	1,22	-120,44	3,84	-11,76	10,11
21-24	-25,16	4,45	-49,35	12,59	-92,38	1,67	-10,45	6,89
24-27	-16,17	12,69	-60,60	3,85	-94,82	5,04	-46,43	4,40
27-30	3,69	3,69	-46,23	6,01	-88,57	0,70	-25,33	8,28
30-33	1,60	2,52	-28,76	13,65	-178,20	4,73	-42,38	13,87
33-36	15,49	4,21	-16,24	10,90	-116,23	11,15	-76,77	14,19
36-39	30,82	6,33	-18,03	3,88	-108,60	5,39	-61,19	11,04
39-42	24,67	6,94	-14,74	6,54	-96,27	9,40	-18,57	14,74
42-45	31,74	7,49	-16,81	19,37	-110,52	11,04	-25,75	4,88
45-48	-32,78	5,74	-26,38	5,34	-153,65	11,68	-21,18	11,62
48-51	-0,33	5,07	-23,10	1,93	-76,96	1,73	-7,17	8,18
51-54	-26,92	7,65	13,31	4,42	-54,95	5,15	-24,65	10,96
54-57	-9,15	2,31	-9,80	0,92	-50,58	5,26	-52,62	18,60
57-60	-45,30	7,29	-63,06	2,57	-89,48	8,03	-69,98	19,67
60-63	-68,94	6,08	-64,32	3,70	-176,67	9,52	-84,50	10,41
63-66	-58,66	8,58	20,99	6,41	-189,50	11,55	-30,07	11,32
66-69	-31,19	11,26	-105,59	4,13	-425,60	8,18	19,53	2,72
69-72	-22,30	3,26	-89,72	5,40	-459,25	9,23	21,10	3,20
72-75	-53,89	9,28	40,17	7,72	-231,57	21,77	-67,48	3,67
75-78			20,40	4,35	-26,86	2,42	-181,71	1,14
78-81			48,50	5,91	-51,88	10,86	-173,16	2,26
81-84			39,44	3,74	-111,11	7,20	-148,87	1,65
84-87			26,30	3,72	-33,65	5,97		
87-90					-7,23	1,16		

Tabelle 11 Hemmung und VarK der Fluoreszenz in %, Kern 2-5

Bei Kern 2 folgt auf eine Zone der Stimulation in der Tiefe eine Zone der Hemmung zwischen 30 und ca. 50 cm, die in keinem der anderen Kerne zu erkennen ist. Bei allen Kernen zeigt sich aber ab einer Tiefe von 50 cm ein erneuter Tiefenbereich erhöhter Stimulationen. In den Kernen 2 und 4 ist dieser Bereich ununterbrochen, während er in Kern 3 und 5 bei ca. 70 cm durch eine 3-5 cm lange Hemmung unterbrochen wird. Bei Kern 3 erkennt man eine Hemmung von 20,99 %, in Kern 5 beobachtet man eine maximale Hemmung von 21,10 %. Nach der Unterbrechung tritt erneut eine Stimulation auf, die wie bei Kern 2 und Kern 4 bis zu ca. 80 - 90 cm

in die Tiefe anhält. In dieser Tiefe sinkt die Stimulation ab und fällt bei Kern 2 auf eine Endstimulation von 53,89 %. Kern 3 zeigt im Gegensatz zu den restlichen Kernen ab ca. 75 cm eine Hemmungstone, der bis zum Ende des Kerns in 86 cm Tiefe zu erkennen ist. Kern 4 sinkt auf eine Stimulation von 7,23 % in 90 cm Tiefe und Kern 5 endet bei 84 cm und einer Stimulation, die absinkt auf 148,87 %. Kern 2 endet schon vor 80 cm Tiefe und lässt keinen Rückschluss auf den weiteren Verlauf der Stimulation oder auch Hemmung zu.





In der Darstellung der Boxplots ist in Kern 2, 3 und 5 der Median um den Nullpunkt herum zu sehen (vgl. Abbildung 21). In den Kernen 2 und 3 ist außerdem eine Normalverteilung der Daten zu vermuten, da der Median mittig liegt. Kern 5 ist nach oben hin verschoben. Kern 4 fällt durch seine starken Schwankungen auf. Die unteren 25 % der Werte liegen bei ihm in einer Streuung von ca. -460 % Hemmung bzw. 460 % Stimulation und 100 % Stimulation. Alle Kerne wurden größtenteils stimuliert, nur die oberen 25 % in Kern 2, 3 und 5 zeigen eine geringe Hemmung an.



Abbildung 21 Hemmung (Flu) des Algentests; Kerne 2 - 5

Zusammenfassung der Ergebnisse des Algentests (Flu)

Auch bei dem durchgeführten Algenwachstumshemmtest lassen sich rotz der Unterschiede der verschiedenen Kerne Tendenzen erkennen, die in allen Kernen wiederzufinden sind: In allen Kernen ist insgesamt mehr Stimulation als Hemmung zu beobachten. Hemmungen treten nur sehr vereinzelt und in unterschiedlichen Tiefenbereichen auf. Kern 2 hat einen Hemmungszone bei 30 bis 40 cm und Kern 3 bei 75 bis 85 cm. Insgesamt sieht man aber bei allen Kernen die gleiche Tendenz sowohl in den oberen (bis zu 30 cm) als auch in den tieferen (ab 60 cm) Schichten. Kern 4 wird hier nur als Unterstützung der Vergleichbarkeit mit einbezogen, da die Gültigkeitskriterien stark von der Norm abweichen. In Kern 5 bewegen sie sich nah

an der Norm, daher kann Kern 5 als erfolgreicher Test mit einbezogen werden. Die Boxplots bestätigen diese Vermutungen noch. Der größten Unterschiede sind in Kern 4 zu beobachten, da die Gültigkeitskriterien hier aber nicht erfüllt wurden, kann er vernachlässigt werden.

3.4.2 Hemmung der Wachstumsrate

Tabelle 12 gibt die prozentuale Hemmung der Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Tiefe wieder. Die Ergebnisse in diesem Kapitel gehören zu denselben Tests wie schon die Hemmungen aus Kapitel 3.3.1. Wie schon erwähnt beziehen sich die Grafiken aus Abbildung 22 aber auf die Hemmungen innerhalb der Wachstumsraten. Kern 4 wird hier wie schon im vorigen Kapitel nur als Information gezeigt, geht aber nicht in die Bewertung ein, da die zu erfüllenden Bedingungen weit außerhalb der Norm lagen.

Tiefe	Kern 2		Kern 3		Kern 4		Kern 5	
in cm	H (%)	VarK						
0-3	3,53	0,77	7,44	3,02	-27,40	1,83	-14,32	3,42
3-6	7,14	1,04	9,02	1,35	-17,71	1,77	3,33	3,08
6-9	10,22	6,93	11,77	2,08	-10,40	3,67	-2,95	1,08
9-12	11,19	0,96	9,44	3,75	-10,57	3,84	9,79	1,59
12-15	11,87	2,28	6,85	0,61	-9,75	1,34	4,22	1,64
15-18	4,76	1,97	1,19	3,18	-10,24	4,33	9,70	1,02
18-21	8,21	2,24	2,88	1,59	-30,29	0,91	5,61	5,87
21-24	5,09	1,15	-0,50	3,04	-2,74	2,85	4,44	3,44
24-27	10,07	6,45	-4,26	1,99	-26,03	1,75	-1,94	2,38
27-30	14,44	2,38	-1,27	1,17	-0,37	1,84	3,77	1,76
30-33	7,09	0,72	5,21	1,71	-27,56	4,55	-1,31	9,49
33-36	10,92	1,12	7,10	3,21	-23,77	1,86	-11,62	6,87
36-39	14,85	3,11	6,29	5,92	-18,83	2,55	-10,10	2,91
39-42	15,17	3,80	10,57	1,73	-18,11	0,78	-4,37	0,99
42-45	16,80	0,67	10,11	5,11	-10,00	7,09	0,32	6,88
45-48	0,66	0,91	3,00	1,83	-33,38	7,78	-1,49	1,06
48-51	5,05	2,15	1,33	4,05	-22,53	4,73	1,36	5,62
51-54	-0,41	1,42	10,87	3,16	-13,90	1,64	-1,12	3,02
54-57	3,61	2,11	5,28	1,73	-13,73	3,00	-6,21	1,98
57-60	16,80	3,09	10,11	1,45	-10,00	1,66	0,32	8,94
60-63	-3,64	1,21	3,53	2,19	-53,11	5,20	-14,15	4,07
63-66	-4,05	2,43	24,79	1,34	-54,99	7,53	3,82	4,37
66-69	0,81	4,22	-2,30	1,49	-62,44	3,57	15,82	2,14
69-72	5,13	3,05	0,41	0,73	-58,52	4,81	16,46	1,19
72-75	-5,04	1,79	28,42	5,48	-52,40	6,77	-6,75	1,34

Tabelle 12	Hemmuna u	nd VarK d	der Wachstumsrate	e in %.	Kern 2-5
	i ionniang a	na vante	ion waomotamorate	,, ,0,	

75-78		15,39	1,61	-14,54	2,67	-25,42	0,80
78-81		33,49	4,02	-25,51	1,48	-24,36	2,13
81-84		32,20	1,95	-34,62	1,61	-21,87	2,96
84-87		21,05	1,54	-13,25	7,69		
87-90				-6,23	3,25		

In Kern 2 und 3 zeigen sich ähnliche Tendenzen. Beide Kerne haben in den oberen 20 cm Tiefe eine Hemmungszone und maximale Hemmungen in ca. 10 cm Tiefe von 11,87 % und 11,77 %. Kern 4 fällt insgesamt durch seine Stimulationen statt Hemmungen auf und unterscheidet sich damit stark von den restlichen Kernen. In Kern 5 ist in den oberen 3 cm Tiefe eine Stimulation von 14,32 % zu beobachten. Der Tiefenbereich höherer Hemmung ist in Kern 5 erst ab ca. 6 cm zu erkennen und hat eine maximale Hemmung von 9,79 %, außerdem endet er in ca. 25 cm Tiefe. In Kern 2 folgt nach der Hemmungszone bis zu ca. 45 cm ein Peak der Hemmung auf einen maximalen Wert von 16,80 %. Dazwischen, von 18 – 24 cm, hält sich die Hemmung bei ungefähr 6 %. Kern 3 lässt, nach einem neutraleren Bereich zwischen 20 und 30 cm, einen weiteren Tiefenbereich hoher Hemmungen erkennen, der bei ca. 45 cm endet und einen maximalen Hemmungswert von 10,57 % besitzt. Kern 5 zeigt von 25 – 33 cm Tiefe ähnlich zu Kern 3 einen neutralen Bereich, in dem sich die Werte der Stimulation oder Hemmung zwischen 1 % und 3 % bewegen. Nach der neutralen Phase folgt hier, im Gegensatz zu Kern 2 und 3, eine Stimulation die bei ca. 43 cm auf 4,37 % abfällt. In Kern 2 ist nach dem Anstieg nur noch eine ausgeprägte Hemmung von 16,80 % in 60 cm Tiefe zu erkennen, die restlichen Werte bewegen sich insgesamt in einem neutraleren Bereich von maximal 5 % Hemmung und 5 % Stimulation. Kern 3 zeigt nach 45 cm Tiefe einen Anstieg der Hemmung bis auf einen maximalen Hemmungswert von 32,20 % in ca. 80 cm Tiefe. Man kann nur eine wesentliche Unterbrechung in diesem Anstieg erfassen. Sie befindet sich bei ca. 70 cm und zeigt eine Stimulation von 2,30 %. In Kern 5 folgt nach der Stimulation ein weiterer neutraler Bereich, der bis ca. 60 cm Tiefe anhält und sich in einem Bereich von 1,5 % Hemmung und 6 % Stimulation bewegt. Bereiche mit wesentlichen Ausprägungen zeigen sich in Kern 5 erst wieder bei ca. 70 cm mit einer Hemmung von 16,46 % und bei ca. 75 cm und einer Stimulation von 25,42 %.





In Abbildung 23 ist die Boxplot-Darstellung der Wachstumsrate dargestellt. Im Gegensatz zur Biomasse, zeigen sich hier insgesamt mehr Hemmungen als Stimulationen. Wie schon bei der Fluoreszenz ist aber bei Kern 2 und 3 ein mittiger Median zu erkennen, während er bei Kern 4 und 5 noch oben verschoben ist. Bei den Kernen 2 und 3 liegt er bei unter 10 % Hemmung. Bei Kern 4 liegt er bei schätzungsweise 13 % und bei Kern 5 liegt er ungefähr auf dem Nullpunkt. Kern 4 fällt wie schon bei den Ergebnissen der Biomasse heraus. Seine obere Grenze liegt bei dem Nullpunkt, Er wurde also nur stimuliert und die untere Grenze liegt bei ca. 60 - 70 % Stimulation. Kern 2 ist von allen Kernen am konstantesten. Kern 3 hat in seinen oberen 25 % eine höhere Streubreite.



Abbildung 23 Hemmung (WR) des Algentests; Kerne 2 - 5

Zusammenfassung der Ergebnisse des Algentests (WR)

Insgesamt lässt die Hemmung der Wachstumsrate nur oberflächliche Vergleiche zu. Die oberen Schichten bis zu 25 cm zeigen bis auf Kern 4 ähnliche Tendenzen. Ein Tiefenbereich der höheren Hemmung und eine nachfolgende neutrale Phase (20 bis 30 cm Tiefe) lassen sich in Kern 2, Kern 3 und Kern 5 beobachten, aber in den unteren Schichten ab 40 cm treten starke Unterschiede auf, die eine Vergleichbarkeit schwierig machen. Besonders in den mittleren Tiefenbereichen (zwischen 40 bis 60 cm) gehen die Daten der Kerne in gegensätzliche Richtungen. Ist in Kern 2

also eine Stimulation zu erkennen, zeigt Kern 5 eine Hemmung in demselben Bereich. In den Boxplots zeigen nur Kern 2 und 3 eine mögliche Vergleichbarkeit. Kern 4 unterscheidet sich stark von den anderen und Kern 5 liegt zwischen den Ergebnissen von 2 bzw. 3 und 4. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Fluoreszenz, gibt es bei den Wachstumsraten keine ausgeprägten Daten. Gab es in den Daten der Fluoreszenz in allen Kernen ähnliche Trends, ist in den Wachstumsraten teilweise das Gegenteil zu beobachten.

3.5 Sedimentkontakttest

Der Sedimentkontakttest wurde anhand seiner prozentualen Hemmungen ausgewertet und die Ergebnisse wurden über die Tiefe in cm aufgetragen (vgl. Abbildung 24). Die Standardabweichung (Tabelle 13) wurde miteinbezogen, um die wesentlichen Ausprägungen einzelner Werte einschätzen zu können. Die Hemmungen aller Kerne wurden in Excel berechnet, sie werden nachfolgend in Tabelle 13 dargestellt.

Tiefe in	Fiefe in Kern 1		Kern 2		Kern 3		Kern 4		Kern 5	
cm	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK	H (%)	VarK
0-3	49,49	1,20	65,09	1,90	75,45	2,21	63,52	2,71	56,06	9,49
3-6	52,09	6,53	48,61	0,71	57,83	13,54	74,57	1,31	38,13	9,57
6-9	55,05	3,86	38,63	7,12	64,37	2,60	69,87	3,34	58,77	4,61
9-12	58,78	1,23	66,53	0,86	58,96	1,13	41,29	9,24	51,15	7,55
12-15	64,70	2,04	60,42	3,78	52,58	0,82	49,67	21,01	58,03	7,39
15-18	48,06	1,09	67,11	2,56	46,69	9,65	79,39	9,45	50,52	3,31
18-21	77,12	0,42	71,80	6,52	60,24	1,96	55,45	8,90	58,27	1,22
21-24	59,09	3,51	68,29	1,08	53,29	11,67	56,60	9,15	53,83	5,34
24-27	69,53	3,43	81,68	0,73	80,79	0,39	80,85	1,57	60,95	0,84
27-30	75,19	0,25	80,44	2,82	76,75	2,18	72,71	1,16	68,99	4,96
30-33	64,76	2,68	76,18	1,68	78,01	0,94	74,94	0,83	57,71	2,20
33-36	64,18	6,34	76,97	0,15	73,41	9,13	75,13	2,82	63,02	1,17
36-39	36,94	5,12	72,41	2,82	68,58	1,79	68,94	2,79	62,93	2,11
39-42	83,67	2,32	58,12	5,50	74,73	0,57	73,66	4,00	62,99	0,73
42-45	53,06	7,33	71,43	6,16	70,54	14,65	46,01	6,99	53,79	6,74
45-48	60,26	3,61	70,89	0,02	72,87	4,86	74,29	3,95	48,47	10,49
48-51	60,25	10,39	69,10	1,55	87,00	5,27	72,67	5,61	58,52	2,18
51-54	48,19	6,86	55,63	8,10	73,61	10,58	64,01	12,39	55,26	3,82
54-57	41,70	6,42	67,59	1,51	91,68	2,25	63,45	5,33	62,20	7,06
57-60	61,18	3,51	82,86	0,80	88,42	0,73	74,22	3,03	82,97	4,05
60-63	72,22	17,42	58,39	4,23	85,41	0,32	76,86	3,03	74,58	9,01
63-66	74,90	4,57	59,83	11,30	77,88	0,70	84,92	4,70	75,98	0,68
66-69	72,73	6,64	79,30	1,25	62,14	1,12	80,86	5,91	77,92	0,59
69-72	81,83	0,44	63,77	2,52	57,89	1,84	87,08	6,00	65,19	0,39

Tabelle 13 Sedimentkontakttest Hemmung und Standardabw. in %; Kerne 1-5

72-75	87,34	0,68	81,10	0,50	85,17	0,67	86,87	1,43	64,03	2,65
75-78	87,75	0,13			90,74	1,20	83,03	0,34	50,05	3,30
78-81	83,88	1,25			80,42	1,32	86,77	1,25	52,46	1,01
81-84					77,72	0,21	89,37	2,07	47,54	1,59
84-87					91,88	0,88	94,75	0,40		
87-90							86,98	4,58		

Alle Kerne beginnen bei ca. 60 % Hemmung und fallen in den oberen Schichten bei ca. 15 cm Tiefe auf Werte von durchschnittlich 42 %. Bei Kern 2 ist bei ca. 7 cm sowie bei ca. 19 cm eine erhöhte Standardabweichung zu sehen. Bei Kern 3 ist bei ca. 6 cm sowie bei 20 cm eine hohe Standardabweichung zu erkennen. Bei Kern 4 und 5 haben die Hemmwerte zwischen 9 bis 15 cm eine erhöhte Standardabweichung, was auf eine Ungenauigkeit der einzelnen Werte schließen lässt. In allen Kernen lässt sich die Tendenz beobachten, dass die Hemmungen von durchschnittlich 60 – 80 % auf maximale Hemmwerte in den unteren Schichten von 90 % ansteigen. Bei genauerer Betrachtung lassen sich wesentliche Tendenzen erkennen. Alle Kerne zeigen in den mittleren Sedimentschichten einen unterschiedlich stark ausgeprägten Bereich hoher Toxizität. In Kern 1 ist diese Ausprägung mit einer maximalen Hemmung von 77,12 % in 18 – 40 cm Tiefe zu beobachten. In Kern 2 ist der hohe Toxizitätsbereich in 9 – 40 cm Tiefe zu erkennen und hat einen maximalen Hemmungswert von 81,68 %. Die Ausprägung des erhöhten Toxizitätsbereichs ist in Kern 2 also langezogen und variiert vor allem in den oberen Schichten. In Kern 3 ist dieser Bereich in 15 – 40 cm Tiefe und mit einem maximalen Hemmungswert von 80,79 % zu erfassen. Gerade zwischen 15 und 20 cm Tiefe sind hohe Standardabweichungen zu beobachten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Genauigkeit der Hemmwerte hier in Frage gestellt werden muss. Der Beginn des erhöhten Toxizitätsbereichs könnte aufgrund der hohen Standardabweichung auch zwischen 12 – 15 cm angesiedelt sein. In Kern 4 beginnt diese hohe toxische Ausprägung bei ca. 9 cm Tiefe und endet bei ca. 42 cm Tiefe. Die maximale Hemmung beläuft sich auf 80,85 %. Ähnlich zu Kern 3 ist zwischen 9 cm und 18 cm Tiefe eine hohe Standardabweichung zu beobachten. Der Anfang dieses Bereichs könnte dadurch wie auch schon bei Kern 3 um ca. 3-6 cm in die Tiefe verschoben werden. Kern 5 lässt nur eine Tendenz zu einem erhöhten Toxizitätsbereich erkennen. Der Anfang würde bei ca. 6 cm Tiefe starten und bis ca. 42 cm Tiefe vordringen. Der maximale Hemmungswert wäre 68,99 % und damit deutlich abweichend von den

anderen Kernen. Ähnlich zu Kern 3 und Kern 4 vorher lassen sich im Bereich der oberen Schichten höhere Standardabweichungen beobachten, die eine Verschiebung des Anfanges auf 9 – 12 cm Tiefe zulassen. In den unteren Schichten lassen sich keine ausgeprägten Merkmale aus allen Kernen herausarbeiten. Wie oben schon erwähnt ist die einzige weitere vergleichbare Tendenz der Anstieg der Hemmung in den untersten Schichten. Von Kern 1 bis Kern 4 ist ein Anstieg um 80 cm Tiefe zu erkennen. Kern 5 fällt heraus, da die maximale Hemmung in ca. 60 cm Tiefe liegt und die Hemmung danach bis zum Ende des Kerns wieder abfällt.





Die Boxplots in Abbildung 25 lassen wie schon die Abbildung davor nur Tendenzen erkennen. Alle Kerne haben relativ konstante Streubereiche um den Median zwischen ca. 80 und 50 % Hemmung. Der Median liegt zwischen 60 – 75 %. Kern 5 hat dabei den niedrigsten Median, Kern 3 und 4 den Höchsten. Am ähnlichsten sind Kern 3 und 4. Bei allen Kernen liegt, bis auf Kern 3 liegt der Median mittig in der Box, was auf eine Normalverteilung schließen lässt. Die Trends sind also auch hier ähnlich, aber nicht identisch.



Abbildung 25 Hemmung Sedimentkontakttest, Boxplots Kerne 1 - 5

Zusammenfassung Sedimentkontaktest

Insgesamt lassen sich ähnliche Tendenzen in allen Kernen erkennen. Kern 2, Kern 3 und Kern 4 sind sehr gut vergleichbar, während Kern 1 und Kern 5 größere Unterschiede aufweisen. Trotz der Unterschiede sind, vor allem in den mittleren Schichten (von 20 bis 60 cm), ähnliche Profile zu erkennen, die trotz kleinerer Verschiebungen in den oberen Schichten ähnliche Hemmwerte aufweisen. Die Boxplots zeigen insgesamt ein ähnliches Ergebnis. Kern 1 bis 4 lassen einen Vergleich zu. Kern 5 fällt durch seine Unterschiede auf, da er von allen Kernen am konstantesten ist und die wenigsten Schwankungen innerhalb der Toxizität aufweist.

3.6 Ammoniumtest

Um eine mögliche Beeinflussung der Toxizität der Eluate im Algenwachstumshemmtest durch eine erhöhte Ammoniumkonzentration zu hinterfragen, wurden die gemessenen Ammoniumkonzentrationen (vgl. Tabelle 14, 15 & 16) den Hemmungen der Algenwachstumshemmtests von Kern 3, Kern 4 und Kern 5 gegenübergestellt. Die Daten des dritten und vierten Kerns wurden trotz der nicht erfüllten Gültigkeitskriterien miteinbezogen um weitere Informationen gewinnen zu können.

Beim Vergleich der Ammoniumkonzentrationen untereinander (vgl. Tabellen 14, 15 und 16) ist festzustellen, dass die Konzentrationen in allen Kernen in der Tiefe absinken. In Kern 5 ist außerdem in den Tiefen von 24 cm – 45 cm ein Tief zu erkennen. In Kern 3 ist dieses Tief von 18 cm – 33 cm erkennbar und bei Kern 4 ist kein deutliches Tief erkennbar. Kern 3 weist minimale Ammoniumkonzentrationen von unter 0,2 mg/L in 84 – 87 cm Tiefe und eine maximale Konzentration von 16 mg/L in 45 – 48 cm auf. Kern 4 hat insgesamt höhere Ammoniumkonzentrationen. Der minimale Wert liegt bei 4,5 mg/L in 81 – 84 cm Tiefe, der maximale Wert liegt bei 36 mg/L in 18 – 21 cm Tiefe. Kern 5 weist einen minimalen Konzentrationswert von 0,8 mg/L in 87 – 90 cm Tiefe und einen maximalen Wert von 18 mg/L in 9 – 12 cm Tiefe auf. Der Höchstwert der Ammoniumkonzentration in den vorhandenen Tests liegt bei 36 mg/L in Kern 4.

Kern 3		Messspektrum: 0,2 - 7 mg/L		
Proben No.	Tiefe in cm	NH4+		
H100	0-3	10		
H101	3-6	13		
H102	6-9	15		
H103	9-12	13		
H104	12-15	14		
H105	15-18	15		
H106	18-21	14		
H107	21-24	11		
H108	24-27	10		
H109	27-30	12		
H110	30-33	11		
H111	33-36	11		
H112	36-39	15		
H113	39-42	14		

Tabelle 14 Gemessene	Ammoniumwerte	Kern	3
			-

H114	42-45	14
H115	45-48	16
H116	48-51	11
H117	51-54	14
H118	54-57	14
H119	57-60	6
H120	60-63	6
H121	63-66	3
H122	66-69	0,9
H123	69-72	0,5
H124	72-75	0,8
H125	75-78	1,0
H126	78-81	1,4
H127	81-84	1,0
H128	84-87	< 0,2

Tabelle 15 Gemessene Ammoniumwerte Kern 4

Kern 4		Messspektrum: 0,2 - 7 mg/L		
Proben No.	Tiefe in cm	NH4+		
H129	0-3	14		
H130	3-6	21		
H131	6-9	25		
H132	9-12	24		
H133	12-15	28		
H134	15-18	28		
H135	18-21	36		
H136	21-24	25		
H137	24-27	30		
H138	27-30	28		
H139	30-33	32		
H140	33-36	28		
H141	36-39	25		
H142	39-42	30		
H143	42-45	30		
H144	45-48	29		
H145	48-51	26		
H146	51-54	24		
H147	54-57	29		
H148	57-60	24		
H149	60-63	23		
H150	63-66	19		
H151	66-69	18		
H152	69-72	9		
H153	72-75	6,8		
H154	75-78	5,0		

H155	78-81	6,1
H156	81-84	4,5
H157	84-87	5,9
H158	87-90	0,8

Tabelle 16 Gemessene Ammoniumwerte Kern 5

Kern 5		Messspektrum: 0,2 - 7 mg/L
Proben No.	Tiefe in cm	NH4+
H159	0-3	11
H160	3-6	15
H161	6-9	13
H162	9-12	18
H163	12-15	12
H164	15-18	15
H165	18-21	13
H166	21-24	9
H167	24-27	9
H168	27-30	7
H169	30-33	9
H170	33-36	7
H171	36-39	8
H172	39-42	8
H173	42-45	8
H174	45-48	11
H175	48-51	11
H176	51-54	11
H177	54-57	10
H178	57-60	7
H179	60-63	4
H180	63-66	2
H181	66-69	2
H182	69-72	2
H183	72-75	1,0
H184	75-78	1,1
H185	78-81	0,9
H186	81-84	1,2

Um einen möglichen Einfluss des Ammoniums auf die Toxizität erkennen zu können, wurden außerdem die Toxizitätsdaten der Algentests der Kerne 3, 4 und 5 in den Zusammenhang mit den vorhandenen Ammoniumdaten gebracht. Die Daten beider Tests wurden zuerst auf ihre Korrelation hin überprüft und danach anhand einer linearen Regression aufgetragen (vgl. Abbildung 26, 27, 28 und 29).

In Abbildung 26 ist die lineare Regression der Toxizität (Fluoreszenz [links]; Wachs-

tumsrate [rechts]) des dritten Kerns gegen die vorhandenen Ammoniumkonzentrationen abgebildet. Die Grafiken zeigen eine negative Regressionsgerade, was ohne die Einbeziehung der einzelnen Residuen auf einen negativen Zusammenhang schließen ließe. Da diese aber eine weite und nicht lineare Streuung (nicht entlang der Geraden verlaufend) aufweisen und der Regressionskoeffizient bei -0,01998 (links) und -0,2930 (rechts) nahe an 0 liegt, ist kein Zusammenhang zwischen Toxizität und Ammoniumkonzentration erkennbar.



Abbildung 26 Lineare Regression von NH4+ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten (%); Kern 3

Abbildung 27 zeigt in der linken Grafik (Graph der Fluoreszenz) eine fast horizontal verlaufende Regressionsgerade und wie schon bei Kern 3 ist die Streuung der Residuen nicht linear verlaufend. Bei den Daten der Toxizität der Wachstumsrate ist die Regressionsgerade stärker geneigt, also positiv zusammenhängend. Die Streuung des rechten Graphen ist, wie bei dem linken zuvor, stark ausgeprägt. Die errechneten Regressionskoeffizienten liegen bei 0,007475 (links) und 0,1360 (rechts). Es lässt sich also auch bei Kern 4 kein Zusammenhang zwischen Toxizität und Ammonium erkennen.


Abbildung 27 Lineare Regression von NH4+ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten (%); Kern 4

Betrachtet man Kern 5 (Abbildung 28) ist eine lineare Regression im Ansatz erkennbar. Die positiv verlaufende Regressionsgerade wird im linken Graphen gesäumt von einer fast linearen Streuung eines Großteils der Datenpunkte. Aber auch in Abbildung 28 verlaufen nicht alle Punkte linear zur Geraden, sondern streuen um den Nullpunkt der Toxizität stark. Im rechten Graphen ist diese Streuung noch stärker zu sehen. Die Regressionskoeffizienten liegen bei Werten von 0,05150 (links) und 0,1783 (rechts). Trotz der positiv verlaufenden Regressionsgeraden ist also keine Korrelation zwischen Ammonium und der Toxizität des Algentests zu erkennen.



Abbildung 28 Lineare Regression von NH4⁺ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten (%); Kern 5

Der Vergleich der Ergebnisse der linearen Regression untereinander (vgl. Abbildung 29) bestätigt die vorher schon im Detail beobachteten Ergebnisse. Es zeigt sich, dass es insgesamt keinen möglichen Zusammenhang zwischen Toxizität und der Ammoniumkonzentration in den Proben gibt. Außer Kern 5 weist keiner der Kerne einen Ansatz für einen linearen Zusammenhang auf. Die Regressionsgera-

Ergebnisse und Auswertungen

den verlaufen von Kern 3 negativ zu Kern 4 fast schon horizontal und Kern 5 positiv, während die Streuung in allen drei Kernen stark ausgeprägt ist. Ein Zusammenhang kann also ausgeschlossen werden.



Abbildung 29 Lineare Regression von NH4+ (mg/L) und Algentoxizitätsdaten (%); Kern 3, Kern 4 & Kern 5

Um eine erhöhte Toxizität durch die Bildung von Ammoniak auszuschließen, wurden die pH-Werte des Algentests zusätzlich hinzugezogen. Die gemessenen pH-Werte der Eluate des Algentests (Tabelle 17) stehen in einem wesentlichen Zusammenhang zur Toxizität und bewegen sich zwischen 6,86 als niedrigsten Wert in Kern 5 und 8,50 als höchstens pH-Wert ebenfalls in Kern 5. Es ist insgesamt in allen aufgeführten Kernen ein Anstieg von niedrigeren pH-Werten an der Oberfläche zu höheren pH-Werten in der Tiefe zu erkennen. Keiner der pH-Werte steigt aber in einen toxischen Bereich von über 9. Es sind also in der Gegenüberstellung der Ammoniumkonzentrationen und der pH-Werte keine Auffälligkeiten im Hinblick auf die Toxizität festzustellen.

		pH-Wei	te		
Proben No.	Kern 3	Proben No.	Kern 4	Proben No.	Kern 5
H100-18	7,23	H129-18	7,22	H159-18	7,08
H101-18	7,10	H130-18	7,29	H160-18	6,98
H102-18	7,12	H131-18	7,30	H161-18	7,01
H103-18	7,17	H132-18	7,38	H162-18	6,94
H104-18	7,33	H133-18	7,23	H163-18	7,18
H105-18	7,24	H134-18	7,43	H164-18	7,00
H106-18	7,45	H135-18	7,32	H165-18	6,98
H107-18	7,45	H136-18	7,46	H166-18	6,86
H108-18	7,46	H137-18	7,35	H167-18	7,14
H109-18	7,42	H138-18	7,31	H168-18	7,10
H110-18	7,35	H139-18	7,49	H169-18	7,19

Tabelle 17 pH-Werte Algenwachstumshemmtest Eluate

Ergebnisse und	Auswertungen
----------------	--------------

H111-18	7,29	H140-18	7,49	H170-18	7,31
H112-18	7,48	H141-18	7,50	H171-18	7,20
H113-18	7,56	H142-18	7,43	H172-18	7,05
H114-18	7,62	H143-18	7,49	H173-18	7,11
H115-18	7,64	H144-18	7,49	H174-18	7,10
H116-18	7,93	H145-18	7,58	H175-18	6,96
H117-18	8,10	H146-18	7,47	H176-18	7,03
H118-18	8,19	H147-18	7,45	H177-18	7,47
H119-18	7,88	H148-18	7,67	H178-18	7,70
H120-18	8,04	H149-18	8,08	H179-18	8,18
H121-18	8,23	H150-18	8,08	H180-18	8,50
H122-18	8,24	H151-18	8,02	H181-18	8,36
H123-18	8,23	H152-18	7,95	H182-18	7,98
H124-18	8,24	H153-18	8,02	H183-18	8,05
H125-18	8,43	H154-18	8,04	H184-18	8,21
H126-18	8,19	H155-18	8,26	H185-18	8,31
H127-18	8,15	H156-18	8,30	H186-18	8,46
H128-18	8,36	H157-18	8,32		
		H158-18	8,29		

Zusammenfassung der Ergebnisse des Ammoniumtests

Insgesamt lassen weder die Ammoniumkonzentrationen selbst, noch die pH-Werte oder der Vergleich der Toxizitätsdaten und der Ammoniumkonzentrationen auf einen Zusammenhang schließen. Die gemessenen Ammoniumkonzentrationen sind niedrig und haben einen maximalen Wert von 36 mg/L in Kern 4. Die pH-Werte steigen in der Tiefe zwar an, bleiben aber mit einem maximalen Wert von 8,50 in einem normalen bis zu leicht erhöhtem Bereich. Die Ergebnisse der linearen Regression zeigen keinen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Variablen Ammoniumkonzentration und Toxizität, da die Streuung der Datenpunkte nicht linear zu erkennen ist und auch die Regressionskoeffizienten nahe bei 0 liegen.

4 Diskussion und Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Nachweisbarkeit der Vergleichbarkeit von drei Biotests unabhängig von räumlichen und zeitlichen Schwankungen. Kritiker beziehen sich dabei nicht nur auf unterschiedliche Ergebnisse durch verschiedene Labore bei gleichem Probenmaterial (Kramer HPA, mündliche Mitteilung), sondern auch auf mehrfach beprobte Standorte, die verschiedene Ergebnisse, vor allem hinsichtlich des Algentests, lieferten (Hamburg Port Authority 2017, Claus et al. 2009). Zusätzlich wurde Kritik über mögliche Umweltfaktoren geäußert. Diese führen laut Hamburg Port Authority (2015, 2017 und 2018) und Claus et al. (2009) zu höheren Toxizitätsdaten, vor allem beim durchgeführten Algenwachstumshemmtest. Als äußere Faktoren wurden von unter anderem Lichtintensität oder pH-Wert, aber insbesondere auch Ammonium genannt. Um einen Großteil an Unsicherheiten bezüglich mikrobiologischer Tests auszuschließen, ist es wichtig, dass standardisierte Methoden und Testverfahren vorhanden sind. Schon Nyholm und Källqvuist (1989) zeigen eine mögliche Reproduzierbarkeit des Algentests, wenn die Testparameter entweder standardisiert wurden oder zumindest ein Verständnis für den Einfluss von Labor- und Experimentfaktoren vorhanden sind. Gartiser et al. (2017) bestätigten in einer Testbatterie, in der unter anderem der Algentest (nach ISO 8692 (2012)) als auch der Leuchtbakterientest (nach ISO 11348-2 (2007)) durchgeführt wurden, die Robustheit und Reproduzierbarkeit beider Testverfahren. Ihnen ging es dabei vor allem um einen möglichen Ansatz für die Kombination aus verschiedenen Testverfahren zur ökotoxikologischen Evaluation. Sie akzeptierten weiterhin eine Variabilität der Ergebnisse durch verschiedene Labore (vgl. Abbildung 30) und begründeten dies mit der Summierung der Unterschiede in der Probenpräparation und den Fehlversuchen der durchgeführten Testverfahren.

Year Product		Algae		Bacteria	
		2013	2014	2013	2014
		LID _A	LID _A	LID _{1b}	LID _{lb}
HSR-2	EPDM panel	12	6	128	64
HSR-3	FKS liquid sealant	512	≤192	12	8
BAM-22	Bitumen thick film	4	>6	6	8
BAM-G1	EPDM resin	192	192	1536	1024
BAM-G2	TPES resin	16	4	64	48
Blank	DSLT	>1	1	≤2	≤2
Blank	Batch test	>1	≤ 2	≤ 2	≤ 2

Table 5

Intra-laboratory repeatability of ecotoxicity tests.

Abbildung 30 Intra-Laboratory repeatability of ecotoxicity tests (Quelle: Gartiser et al. 2017, bearbeitet)

Pattard und Moser (2009) verweisen auf den Leuchtbakterientest als einen Standardtest für ökotoxikologische Verfahren. Die Ergebnisse ihrer Studie zeigte eine statistische Verwertbarkeit von 138 aus 140 Testergebnissen, die aus verschiedenen Laboratorien aber unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Innerhalb derselben Studie, die verschiedene mikrobiologische Tests untersuchte, gab es außerdem eine Empfehlung des Algentests aufgrund seiner Robustheit und Reliabilität (Weltens 2009) und des Arthrobacter Tests aufgrund seiner Praktikabilität und Empfindlichkeit (Römbke et al. 2009). Weltens (2009) empfiehlt den Algentest innerhalb eines Sets an verschiedenen mikrobiologischen Tests auch, da seine ökologische Relevanz, aufgrund der Rolle von Algen als Primärproduzenten, wichtig ist.

Ziel der Arbeit war eine nähere Untersuchung von Sedimentkernen, um die bemängelten Kriterien näher zu beleuchten und eine Bewertung dieser durchzuführen. Hierfür wurden Analysen an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg im ökotoxikologischen Labor durchgeführt. Die Tests umfassten fünf Probennahmen und jeweils die Durchführung eines Leuchtbakterientests, eines Algenwachstumshemmtests und eines Sedimentkontakttests an 28 bis 30 Proben der gezogenen Sedimentkerne. Um auf die Einflüsse der Umweltfaktoren einzugehen wurden außerdem Ergebnisse eines durchgeführten Ammoniumtests und Ergebnisse des Algenwachstumshemmtests auf ihren Zusammenhang hin überprüft und ausgewertet.

Die zuerst durchgeführte XRF-Analyse sollte Aufschluss über die verschiedenen Schichten und eine mögliche Zuordnung dieser in allen Kernen geben. Ausgewählt wurde hierfür der Quotient von Blei zu Rubidium. Blei wurde aufgrund seiner anthropogenen Quellen gewählt. Es kommt zwar auch natürlich in der Umwelt vor, aber schon seit dem Anfang der industriellen Ära steigen die Konzentrationen durch Abgase und Industrie (Kelly et al. 2009). Sediment dient als Depot für Bleipartikel in Gewässern (Rusiecka et al. 2018). Aufgrund seines natürlichen Vorkommens und des zusätzlichen anthropogenen Eintrags des Probengebiets, konnten Schwankungen innerhalb der Bleikonzentrationen erwartet werden. Es wurden möglichst starke Schwankungen gesucht um einen aussagekräftigen Vergleich zu ermöglichen. Die Auswertung der Ergebnisse dieser Analyse ließen auf eine Vergleichbarkeit auch ohne direkte Schichtanpassung schließen, denn die in Kapitel 4.2 beschriebenen Unterschiede in der Sedimentation der Kerne könnten unter anderem durch Einflüsse wie die Abstände der versetzten Probennahmen oder Schiffverkehr in dem

Gebiet aufgetreten sein. Die Abstände der Koordinaten sind wie in Kapitel 2 erläutert gering (bis ca. 3 m). Trotzdem kann es innerhalb dieses kleinen Umkreises zu unterschieden in der Sedimentation kommen. Die Unterschiede könnten auf den regelmäßigen Schiffsverkehr der Slipanlage im direkten Umfeld der Probenahmestelle zurückzuführen sein (vgl. Abbildung 3) oder aber auf den Binnenschifffahrtsverkehr. Vor allem für eine Verschiebung / Verlagerung der oberen Schichten könnte die Nutzung der Slipanlage verantwortlich sein. In Tabelle 8 wurde der Schiffverkehr in den Tagen der Probenahmen dokumentiert. Von der ersten bis zur dritten Probennahme kam es auf der Slipanlage zu keinen Schiffsbewegungen. Zwei Schiffsbewegungen fanden fünf Tage vor der vierten Probennahme statt. Zusätzlich zu den direkten Bewegungen auf der Slipanlage, kommt es laut dem Marine Service Brandt (Persönliche Korrespondenz vom 04. Februar 2019) zu einer täglichen Ein- und Ausfahrt von Binnenschiffen. Diese Bewegungen finden aber nicht im direkten Umfeld der Probennahmestelle statt, sondern bewegen sich in einem weiter entfernten Abschnitt des Hafens. Diese Bewegungen könnten aber zu Aufwirbelungen oder Sandeinträgen vor allem in den oberen Schichten geführt haben und stehen so in direkten Zusammenhang mit den Unterschieden der Sedimentation der Kerne.

Datum	Uhrzeit	Anzahl der Schiffsbewegun-
		gen
03.09.	10:30:00	
04.09.	10:30:00	
13.09.	08:00:00	
14.09.	09:00:00	
20.09.	12:30:00	
20.09.	14:00:00	
26.09.	06:30:00	
28.09.	08:00:00	
05.10.	13:00:00	
15.10.	09:00:00	
15.10.	09:30:00	
18.10.	11:30:00	
22.10.	16:00:00	
31.10.	09:00:00	2 Schiffsbewegungen

Tabelle 18 Schiffsbewegungen Slipanlage (Quelle: Persönliche Korrespondenz Axel Brandt, 04. Februar2019)

07.11.	15:30:00	
08.11.	15:30:00	
27.11.	07:00:00	
27.11.	07:30:00	2 Schiffsbewegungen

Wären in den Ergebnissen starke Abweichungen oder auch starke Verschiebungen von mehr als 10 cm zu erkennen gewesen, hätte es zu einer gesonderten Normierung der Schichten, anhand der Schwermetallanalyse, kommen müssen. Da es sich bei den vorhandenen Ergebnissen aber um kleinere Verschiebungen (max. 10 cm) handelte, wurden die Kerne wie in Kapitel 3 beschrieben ohne die Normierung miteinander verglichen. Weiterführende Analysen zur Klassifizierung der Korngröße (Siebdurchmesser oder Sinkgeschwindigkeitsdurchmesser / Geschwindigkeitsverteilung) und damit zur Bestimmung des Feinkornanteils (Malcherek et al. 2005), wurden aufgrund des Umfanges dieser Arbeit nicht durchgeführt. Sie hätten aber zur weiteren Aufschlüsselung der Sedimentation und der Fraktionierung der Schichten innerhalb der Kerne beitragen können.

Bei den Ergebnissen des Leuchtbakterientests ist insgesamt ein ähnlicher Trend der Verläufe in allen Kernen erkennbar. Die Verläufe lassen einen Tiefenbereich höherer Toxizität erkennen, der nur in Kern 1 nicht abgeschlossen zu sein scheint. Zusätzlich lässt sich in allen Kernen eine Hemmung von bis zu 80 – 100 % im maximalen Peak der erhöhten Toxizitätsbereiche, also in 40 - 60 cm Tiefe, beobachten. Die Unterschiede innerhalb der Kerne sind relativ gering. Alle Kerne besitzen ihren maximalen Hemmungspeak zwischen 50 und 70 cm Tiefe. Die Bereiche der höheren Toxizität beginnen bei allen Kernen zwischen 10 bis 20 cm und enden bei 60 - 70 cm Tiefe. Bei beiden Merkmalen fällt Kern 3 heraus, denn er beginnt jeweils früher. Kern 3 hat seine maximale Hemmung schon bei 50 cm und sein Toxizitätsbereich beginnt schon bei 10 cm, während er bei den anderen bei 15 cm startet. Insgesamt sind als Unterschiede vor allem die verschiedenen Ausprägungen der erhöhten Toxizitätsbereiche zu sehen. Sie liegen von Kern 1 mit 50 cm Weite bis zu Kern 5 mit 40 cm Weite. Zieht man die Redoxpotentiale hinzu, weisen sie bei Kern 3 bis 5 höhere Werte als bei den anderen Kernen auf. Erhöhte Redoxpotentiale können auf frisch sedimentiertes Material hinweisen. Die Schiffsbewegungen miteinbezogen zeigen aber vor der dritten Probennahme keine direkten vor Ort Bewegungen an. Das lässt darauf schließen, dass zumindest die Schiffsbewegungen der Slipanlage nichts mit den Unterschieden innerhalb der Kerne zu tun hatten. Unter

Umständen könnten sie aber auch durch die tägliche Binnenschifffahrtsbewegung und die unterschiedlichen Wasserstände am jeweiligen Probentag (bei Kern 3 war der niedrigste Wasserstand von 1,47 m zu beobachten) zurückführen sein. Diese Faktoren könnten zu einem Aufwirbeln des Sediments geführt haben und somit verantwortlich für die Unterschiede in den Hemmungen und Ausprägungen der Toxizitätsbereiche aller Kerne sein. Die erhöhten Hemmungen an der Oberfläche (bei 0 bis 3 cm) in Kern 3 und Kern 5 könnten auch auf diese Faktoren zurückzuführen sein, denn durch die Aufwirbelung von Schadstoffen der unteren Schichten und einer Ablagerung dieser auf der Oberfläche kann es zu Unterschieden in der Toxizität kommen (Wittig 2017). Die Ergebnisse der Boxplots bestätigen zusätzlich eine Vergleichbarkeit. Alle Kerne weisen gleiche Merkmale auf. Der Median liegt bei allen Kernen im Bereich von 60 % Hemmung. Zusätzlich ist in allen Kernen, bis auf Kern 4 eine Verschiebung in den Bereich der höheren Hemmung zu beobachten. Insgesamt weist Kern 4 eine geringe Schwankung auf, was auf die Länge des Kerns zurückgeführt werden könnte. Kern 4 war mit 90 cm Länge der Längste Kern und bot damit das meiste Probenmaterial an. Die Unterschiede in der Streubreite und den Schwankungen könnten also bei den anderen Kernen durch das geringere Probenmaterial verursacht worden sein. Besser wäre eine gleichmäßige Länge in allen Kernen zur besseren Vergleichbarkeit gewesen. Die Unterschiede in den Schichten, vor allem in der unterschiedlichen Ausprägung und Dicke, könnten durch eine Aufschlüsselung der Schichten durch erwähnte Korngrößenbestimmung detaillierter erfasst und untersucht werden.

Bei den angewandten Algentests lassen sich in der Fluoreszenz bei jedem der aufgeführten Kerne größtenteils Stimulationen erkennen, während in den Wachstumsraten Hemmungen zu beobachten sind. Trotz der kaum vorhandenen Hemmungen in der Fluoreszenz, sind ähnliche Trends erkennbar. Kern 4 und 5 erfüllten im Hinblick auf die Wachstumsrate und die Variationskoeffizienten nicht die Gültigkeitskriterien. In Kern 4 sind die Wachstumsraten mit einem minimalen prozentualen Wert von 0,84 % so groß, dass die Ergebnisse vor allem in den Hemmungen der Wachstumsraten nicht vergleichbar sind. Vergleicht man aber die Boxplot-Darstellungen beider Tests miteinander (vgl. Abbildung 31), sieht man ähnliche Muster. Kern 4 hatte das meiste Probenmaterial und erfüllte in beiden Tests nicht die Gültigkeitskriterien. Das lässt sich hier gut beobachten. Die Kerne 2, 3 und 5 zeigen ähnliche Tendenzen. Am besten vergleichbar miteinander sind Kern 2 und 3 in der Biomas-

senmessung. Leider sind die Ausprägungen nicht sehr stark, was die Aussagekraft der Tests beeinflusst, er diskriminiert nur wenig durch die geringe Streubreite. Sie sind konstant und haben keine größeren Schwankungen. Bei der Wachstumsrate sind vor allem in Kern 3 größere Schwankungen in den oberen 25 % der Daten zu erkennen. Kern 4 ausgeschlossen, zeigen alle Kerne gleiche Trends, die für eine Reproduzierbarkeit sprechen würden. Kern 5 erfüllte nur sehr knapp die Gültigkeitskriterien. Es ließe sich spekulieren, ob eine mögliche Verschiebung des Boxplots stattgefunden hätte, wären die Gültigkeitskriterien erfüllt gewesen. Aber auch so ist der Trend erkennbar. Der Median liegt bei allen drei Kernen (2, 3 und 5) um den Nullpunkt herum. Die größeren Schwankungen bei Kern 4 könnten auch durch das größere Probenmaterial zustande gekommen sein. Dann hätte ein gegenteiliger Effekt als beim Leuchtbakterientest stattgefunden. Da die Schwankungen der Boxplots aber stark von der Probenzahl (n) abhängt ist das möglich. Die Aussagekraft der Tests ist aber durch nur kleine Schwankungsbereiche beeinträchtigt.



Abbildung 31 Vergleich Boxplots Algentests Flu und WR

Um eine Beeinflussung von Ammonium oder Ammoniak in den Proben ausschließen zu können, wurden zusätzlich die Ammoniumdaten zurate gezogen und mit den Ergebnissen der Algenwachstumshemmtests verglichen. Ammonium selbst kommt in Gewässern und Sedimenten in ionisierter Form (NH₄+-N) und in un-ionisierter Form (NH₃-N) vor (Mummert et al. 2003). Der Zustand hängt vor allem von Faktoren wie Temperatur und pH-Wert ab. Während ionisiertes Ammonium relativ ungefährlich ist, wirkt die un-ionisierte Form, sobald ein bestimmter pH-Wert und / oder Temperatur erreicht wurde, auf viele Lebewesen toxisch, da das Ammonium zu Ammoniak umgewandelt wird (Formel (18)).

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \tag{18}$$

Das bedeutet der Anteil an NH₃ verändert sich abhängig von Temperatur und pH-Wert. Erhöhte Ammoniak-Werte können Effekte auf die Organismen ausüben (Mummert et al., 2003). In Tabelle 19 ist der prozentuale Anteil von un-ionisiertem Ammonium abhängig von pH-Wert und Temperatur (nach Thurston et al. 1979) dargestellt.

Temp. (°C)	pH 7.0	pH 7.5	рН 8.0	рН 8.5	рН 9.0	рН 9.5
18	0.34	1.07	3.31	9.78	25.50	52.00
20	0.40	1.24	3.82	11.16	28.40	55.70
22	0.46	1.43	4.39	12.70	31.50	59.20
24	0.53	1.65	5.03	14.40	34.60	62.60
26	0.61	1.89	5.75	16.20	37.90	65.90
28	0.70	2.17	6.56	18.20	41.20	68.90
30	0.80	2.48	7.45	20.30	44.60	71.80

 Tabelle 19
 Wässriges Ammoniumgleichgewicht: Un-ionisiertes Ammonium (in % vom Gesamtammonium) ab

 hängig von Temperatur und pH-Wert; (nach Thurston et al. 1979; eigene Darstellung)

Schon Abeliovich und Azov (1975) testeten Algenwachstum und die Beeinflussung durch Ammonium und stellten fest, dass der pH-Wert eine entscheidende Rolle spielt. Bei pH-Werten von über 8 fingen sie an Effekte auf das Wachstum der Algen festzustellen. Bei einem pH-Wert von über 9 kam es zu bis zu 30 % Hemmungen in den Algenstämmen. Die Ergebnisse des in dieser Arbeit durchgeführten Ammoniumtests zeigten einen maximalen Wert von 36 mg/L. Im Vergleich zu anderen Studien, sind das geringe Konzentrationen an Ammonium. Van Sprang et al. (1996) stellte in verschiedenen Porenwasser-Proben des untersuchten (kontaminierten) Sediments aus Belgien Konzentrationen von 175,7 bis zu 337,1 mg/L fest. Mackin und Aller (1984) setzten sich mit der Adsorption von Ammonium in marinen Sedimenten auseinander und stellten fest, dass die Konzentration je nach Probenort schwankte. Sie nannten Werte von 1,8 - 7,2 mg/L in Tiefseeproben und 72 -108 mg/L in Proben von Küstengegenden. Die pH-Werte von max. 8,50 weisen auch auf eine geringe Konzentration von un-ionisiertem Ammonium hin und lassen den Schluss zu, dass die Ammoniumkonzentration in diesem Fall keinen Einfluss auf die Toxizität ausgeübt hat. Auch im Vergleich der Ergebnisse von Algentest und Ammoniumtest konnte keine Korrelation festgestellt werden. Die Residuen zeigen bei allen Kernen eine weite Streuung, was für einen nicht vorhandenen Zusammen-

hang spricht. Die Behauptung, dass natürliche Einflüsse wie Ammonium Effekte auf einen Algentest ausüben, können innerhalb dieser Arbeit für den gemessenen Ammonium-Konzentrationsbereich nicht bestätigt werden. Nicht auszuschließen ist aber, dass bei erhöhten Temperaturen, erhöhte Ammonium- und pH-Werten auftreten können. Diese Kriterien waren bei den durchgeführten Tests aber nicht gegeben. Die Kontrolle dieser beiden Einflussfaktoren ist aber unbedingt zu beachten. Die Ergebnisse des Sedimentkontakttests weisen, wie die Ergebnisse der vorangegangenen Biotests auf eine mögliche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hin. Genauso wie die Hemmung der Wachstumsrate der Algentests sind in den Sedimentkontakttestkernen vor allem in den oberen und tieferen Schichten Unterschiede zu beobachten. Vor allem die Unterschiede an der Oberfläche sind auf den schon erklärten möglichen Schiffsverkehr zurückzuführen. In allen Kernen ist eine ähnliche Hemmung von durchschnittlich ca. 80 % zu erkennen. Auch bei dem Sedimentkontakttest wäre eine Schichtdickenaufschlüsselung durch z.B. Kerngrößenbestimmung interessant gewesen um eine detaillierte Auswertung möglich zu machen. Insgesamt lassen sich die Kerne aber auch, mit einbeziehen der Standardabwei-

chung und der Boxplots, gut miteinander vergleichen. Die Boxplots zeigen noch einmal gut, dass die Ergebnisse insgesamt bei allen Kernen im gleichen Streubereich von 40 – 90 % liegen. Die Reproduzierbarkeit ist anhand der Verläufe in allen Kernen in Form von Tendenzen nachweisbar.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass der Leuchtbakterientest die höchste Vergleichbarkeit zuließ. Der Algentest lässt auf eine ähnlich gute Vergleichbarkeit schließen, ist aber aufgrund der Schwankungen in nur kleinen Streubereichen schwierig zu bewerten, da eine kleine Bandbreite der Ergebnisse auch nur wenig diskriminiert (Ahlf und Heise 2005). Die Schwankungen, die auftraten, waren im Zusammenhang mit der Biomasse besser reproduzierbar als die der Wachstumsrate, da prägnantere Charakteristika innerhalb der Profile auftraten. Der Sedimentkontakttest zeigte eine höhere Variabilität der Ergebnisse als die Tests mit den Eluaten. Drei der Kerne waren gut miteinander vergleichbar, aber die anderen beiden unterschieden sich vor allem in den oberen und sehr tiefen Schichten voneinander. Ähnlich zu den Algentests, gab es auch hier nur kleine Ausprägungen wodurch die Vergleichbarkeit eingeschränkter war als bei dem Leuchtbakterientest. Insgesamt lässt sich aber festhalten, dass die Kritik von Claus et al. (2009) und der Hamburg Port Authority (2015, 2017 und 2018) über die räumlichen und zeitlichen Schwankungen

nicht bestätigt werden kann. Diese Faktoren haben nur eine geringe Auswirkung auf die Testergebnisse. Die Vergleichbarkeit ist trotz gegebener Unterschiede vorhanden. Sie ist aber nur durch Trends und Tendenzen, nicht durch eine exakte Kopie von Werten gegeben. Gerade in den oberflächlichen Schichten kann es, durch äußere Faktoren wie Schiffsbewegungen, zu leichten Abweichungen kommen.

Auf die Kritik der Hamburg Port Authority (2015, 2017 und 2018) und Claus et al. (2009) bezogen lassen sich folgende Aussagen festhalten:

- (1) In Hinsicht auf die Variabilität der Ergebnisse bezüglich verschiedener Labore, sollte dringend auf standardisierte Methoden und Laborbedingungen geachtet werden. Ohne die Kontrolle dieser Faktoren ist eine Variabilität nicht auszuschließen, da unter Umständen andere Bedingungen von Labor zu Labor herrschen. Wird mit verschiedenen Laboren gearbeitet, müssen annehmbare Unterschiede innerhalb der Ergebnisse einkalkuliert werden.
- (2) Testverfahren sind zumindest in Trends reproduzierbar. Ausgeprägte und vergleichbare Merkmale waren in allen Kernen nachweisbar, unabhängig vom Test. Der Algentest zeigte aber die größten Unsicherheiten, da keine starken Ausprägungen in den Ergebnissen vorhanden waren und so nur eine geringe Aussagekraft der Ergebnisse möglich ist.
- (3) Es konnte nachgewiesen werden, dass das Ammonium keinen Einfluss auf die Toxizität der Algen bei den vorliegenden Proben ausübte. Die Algen zeigten insgesamt keine großen Hemmungen, sondern wurden im Gegenteil stimuliert. Auch die pH-Werte ließen auf keinen Toxizitätsbeeinflussung schließen. Umweltfaktoren wie pH-Wert und Temperatur müssen aber kontrolliert werden um eine Bildung von Ammoniak auszuschließen.
- (4) Eine detailliertere Aufschlüsselung der Sedimentschichten durch Korngrößenbestimmung, hätte weitere Informationen über die Vergleichbarkeit von Sedimentkernen liefern können.

Zusammenfassung

5 Zusammenfassung

In den letzten Jahren hat sich der ökologische Zustand der Gewässer verschlechtert. Schuld daran sind unter anderem anthropogene Einflüsse wie Industrie und Schifffahrt. Die WRRL der Europäischen Union sieht vor bis zum Jahr 2027 alle Gewässer in einen "guten" Zustand zu bringen. Die Sedimente zu analysieren ist ein wichtiger Schritt und ein notwendiger Prozess zur Kontrolle, da sich unter anderem Schwermetallbelastungen in Sedimenten ablagern und so nachhaltig die Gewässergualität beeinflussen. Die Analyse erfolgte bis in die 1990er Jahre nur auf chemischer Basis, aber die ökotoxikologische Bewertung durch mikrobiologische Tests notwendig, um ein ganzheitliches Bild des ökologischen Zustands der Gewässer zu erfassen. Die Ergebnisse dieser Biotests stehen oft in der Kritik Unsicherheiten zu unterliegen und durch räumliche und zeitliche Variablen beeinflusst zu werden. Ziel dieser Arbeit war es, durch einen Vergleich von fünf gezogenen Sedimentkernen, zu beweisen, dass durch Biotests gewonnene Ergebnisse reproduzierbar sind. Die Kerne mussten hierfür an derselben Probenahmestelle entnommen und die Tests unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Der Leuchtbakterien- und Algenwachstumshemmtest wurde mithilfe von Eluaten durchgeführt, der Sedimentkontakttest mit Suspensionen. Zusätzlich wurden die Eluate auf ihre Ammoniumkonzentration hin überprüft, um eine Toxizitätsbeeinflussung durch die Bildung von Ammoniak auszuschließen. Die Sedimentkerne zeigen wiederkehrende Trends innerhalb der einzeln durchgeführten Tests. Im durchgeführten Leuchtbakterientest ist ein allgemeiner Anstieg der Hemmung von der obersten bis in die unterste Schicht zu beobachten, zusätzlich ist in vier von fünf Kernen ein Peak der Hemmung in der Mitte der Kerne zu beobachten. Der Algentest muss unterschieden werden zwischen Fluoreszenz und Wachstumsrate. Er lässt in dem Vergleich der Hemmung der Fluoreszenz vor allem zwischen 10 – 60 cm gleiche Tendenzen erkennen, während bei der Hemmung er Wachstumsrate kein ausreichender Vergleich möglich ist. Insgesamt hatte er durch wenige Ausprägungen in der Toxizität am wenigsten Aussagekraft. Der Sedimentkontakttest, zeigt wie schon der Leuchtbakterientest zuvor, einen allgemeinen Anstieg der Hemmung in den unteren Schichten und vergleichbare Trends in dem Bereich von 10 – 50 cm. Anders als Kritiker behaupten, sind die Ergebnisse überwiegend vergleichbar. Schwankungen durch räumliche oder zeitliche Variablen können nicht bestätigt werden. Aufgetre-

Zusammenfassung

tene Unterschiede können auf äußere Einflüsse zurückgeführt werden. Sie beeinflussen aber nicht die Aussagekraft der gewonnen Ergebnisse. Die drei durchgeführten Tests sind, bis auf den Algentest in der Wachstumsrate, reproduzierbar, wenn unter gleichen Labor- und Feldbedingungen gearbeitet wurde und können daher als eine Grundlage zur Bewertung der Sedimentqualität herangezogen werden.

Literaturverzeichnis

Abeliovich, A. und Azov, Y. (1975). Toxicity of Ammonia to Algae in Sewage Oxidation Ponds. *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 31(6), S. 801 -806.

Ahlf, W. (1995). Ökotoxikologische Sedimentbewertung. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Volume 7(2), S. 84 - 91.

Ahlf, W., Hollert, H., Neumann-Hensel, H. und Ricking, M. (2002). A Guidance for the Assessment and Evaluation of Sediment Quality: A German Approach Based on Ecotoxicological and Chemical Measurements. *JSS – J Soils & Sediments*, Volume 2(1), S. 39 - 42.

Ahlf, W. und Heise, S. (2005). Sediment Toxicity Assessment. *J Soils & Sediments*, Volume 5(1), S. 16 - 20.

Ahlf, W., Flemming, H.-C., Leuchs, H., Lorch, D., Remde, A. und Traunspurger, W. (2013). Sedimente als Lebensraum: I.2.1 Biologie. In: Calmano, W. (Hrsg). *Untersuchung und Bewertung von Sedimenten: Ökotoxikologische und chemische Testmethoden*. Heidelberg: Springer Verlag. Kapitel I.2, S. 7 - 26.

Baumann, P., Baumann, L., Woolkalins, M. J. und Bank, S. S. (1983). Evolutionary relationships in Vibrio and Photobacterium: A basis for a natural classification. *Annual Review of Microbiology*, Volume 37, S. 369 - 98.

Brack, W., Bandow, N., Schwab, K., Schulze, T. und Streck, G. (2009). Identifizierung toxischer Verbindungen in Sedimenten: Ansätze zur Integration von Wirkung und Bioverfügbarkeit. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Volume 21, S. 240 - 244.

Brandt, Axel (2019). *Unser Unternehmen*. [online]. Hamburg. Verfügbar unter http://www.marineservicebrandt.de/#about [Zugriff am 12. April 2019].

Brils, J. (2008). Sediment monitoring and the European Water Framework Directive. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita*, Volume 44(3), S. 218 - 223.

Calmano, W. (1996). Notwendigkeit einer ökotoxikologischen Beurteilung von Sedimenten: Positionspapier des Fachausschusses "Gewässersedimente" der Fach-

gruppe Wasserchemie in der GDCh. Acta hydrochimica et hydrobiologica, Volume 24(2), S. 101 - 103.

Chapman P., Anderson B., Carr S., Engle V., Green R., Hameedi J., Harmon M., Haverland P., Hyland J., Ingersoll C., Long E., Rodgers Jr J., Salazar M., Sibley P. K., Smith P. J., Swartz R. C., Thompson B., Windom H. (1997). General guidelines for using the sediment quality triad. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 34(6), S. 368 - 372.

Claus E., Neumann-Hensel H., Heiniger P. und Schwarzbauer J. (2009). Effektorientierte Untersuchungen zur Algentoxiziztät fraktionierter Porenwässer und Eluate aus Elbsedienten. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Volume 21(3), S. 267 - 271.

Conn, H. J. und Dimmick, I. (1947). Soil Bacteria similar in morphology to Mycobacterium and Corynebacterium. *Journal of Bacteriology*, Volume 54(3), S. 291 - 303.

Eijelkamp (2018). Multisampler Gebrauchsanweisung. [PDF]. Giesbeek. Verfügbar unter https://de.eijkelkamp.com/produkte/sediment-probennehmer/multi-sampler.html [Zugriff am 12.April 2019].

Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG (2001). Leuchtbakterientest nach DIN EN ISO 11348 Teil 2: LCK 482. [PDF]. Düsseldorf. Verfügbar unter https://de.hach.com/lumistox-leuchtbakterien-test/product-downloads?id=26370284985 [Zugriff am 12.April 2019].

Feiler, U., Ahlf, W., Hoess, S., Seiler, T., Hollert, H., Melbye, K., Neumann-Hensel, H., Meller, M., Weber, J. und Heiniger, P. (2005). Das SeKT Verbundprojekt: Definition von Referenzbedingungen, Kontrollsedimenten und Toxizitätsschwellenwerten für limnische Sedimentkontakttests*. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Volume 17(4), S. 250 - 251.

Feldmann, M.-A., Von der Gönna, S. und Stahlschmidt-Allner, P. (2010). Experimentelle ökotoxikologische Bewertung von Altlasten. In: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG; Hrsg). *Jahresbericht 2009 des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie*. Wiesbaden: HLUG. S. 140

Finney, B. und Huh, C. A. (1989). High resolution sedimentary records of heavy metals from the Santa Monica and San Pedro Basins, California. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 20(4), S. 181 - 187.

Gartiser, S., Heisterkamp, I., Schoknecht, U., Bandow, N., Burkhardt, N.M., Ratte, M. und Ilvonen, O. (2017). Recommendation for a test battery for the ecotoxicological evaluation of the environmental safety of construction products. *Chemo-sphere*, Volume 171(2017), S. 580 - 587.

Grant, A. und Middleton, R. (1990). An Assessment of metal Conatmination of sediments in the Humber Estuary, U.K.. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 31(1), S. 71 - 85.

Hamburg Port Authority (2015). Umgang mit Baggergut aus dem Hamburger Hafen: Teilbericht: Umlagerung von Baggergut nach Neßsand 2014. [PDF]. Hamburg. Verfügbar unter https://www.hamburg-port-authority.de/fileadmin/user_upload/Jahresbericht_2014_Nesssand.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Hamburg Port Authority (2017). Umgang mit Baggergut aus dem Hamburger Hafen: Teilbericht: Umlagerung von Baggergut nach Neßsand. Bericht über den Zeitraum 1.1 bis 31.12.2016 [PDF]. Hamburg. Verfügbar unter https://www.hamburg-port-authority.de/fileadmin/user_upload/Jahresbericht_2016_Nesssand.pdf [Zugriff am 29. April 2019].

Hamburg Port Authority (2018). Umgang mit Baggergut aus dem Hamburger Hafen: Teilbericht: Umlagerung von Baggergut nach Neßsand 2017. [PDF]. Hamburg. Verfügbar unter https://www.hamburg-port-authority.de/fileadmin/user_upload/Jahresbericht_2017_Nesssand.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Heise, S., Krüger, F., Förstner, U., Baborowski, M., Götz, R. und Stachel, B. (2008). Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbeeinzugsgebiet. [PDF]. Hamburg. Verfügbar unter http://elsa-elbe.de/assets/pdf/literatur/Bewertung%20von%20Risiken%20im%20Elbeeinzugsgebiet.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Heise, S. (2013). Durchführung einer Sondierungsuntersuchung zum Risiko durch eine Schadstoffremobilisierung aus Seitenstrukturen der Elbe. [PDF]. Hamburg.

Verfügbar unter http://elsa-elbe.de/assets/download/fachstudien/Fachstudie_Seitenstrukturen_ELSA_Heise.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Hollert, H., Ernst, M., Ahlf, W., Dürr, M., Erdinger, L., Grund, S., Keiter, S., Kosmehl, T., Seiler, T.-B., Wölz, J. und Braunbeck, T. (2009). Strategien zur Sedimentbewertung – ein Überblick. *Environmental Sciences Europe*, Volume 21(2), S. 160 - 176.

Innov-X Systems, Inc, 2010. User Manual: Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers. [PDF]. Hamburg. Verfügbar unter https://www.911metallurgist.com/C/DELTA_Family--User-Manual-Canadian.pdf (Letzter Zugriff 25.01.2019)

Kaplan, H. B. und Greenberg, E. P. (1985). Diffusion of Autoinducer Is Involved in Regulation of the Vibrio fischeri Luminescence System. *Journal of Bacteriology*, Volume 163(3), S. 1210.

Kelly, A.E., Ruer, M.R., Goodkin, N.F. und Boyle, E.A. (2009). Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780–2000. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 283(1-4), S. 93 - 100.

Koike, I. und Hattori, A. (1978). Dentrification and Ammonia Formation in Anaerobic Coastel Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 35(2), S. 278 - 282.

Mackin, J.E. und Aller, R.C. (1984). Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, Volume 29(2), S. 250 - 257.

Malcherek, A., Piechotta, F. und Knoch, D. (2005). Technical Report. Mathematical Module SediMorph. Validation Document – Version 1.1 –. [PDF]. Hamburg: The federal Waterways Engineering and Research Institute (BAW). S. 3 - 10. Verfügbar unter http://wiki.baw.de/downloads/wasserbau/mathematische_verfahren/pdf/vd-sedimorph.pdf [Zugriff am 29. April 2019].

Mummert, A.K., Neves, R.J., Newcomb, T.J. und Cherry, D.S. (2003). Sensitivity of juvenile Freshwater mussels (*Lampsilis Fasciola*, *Villosa Iris*) to a total and unionized Ammonia. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 22(11), S. 2545 - 2553.

Nohava, M. (1994). Der Leuchtbakterientest in der Umweltkontrolle. [PDF]. Wien: Umweltbundesamt. Verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/R090.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

OECD (2002). OECD Guidelines for the testing of chemicals: Proposal for updating Guidline 201. [PDF]. o.O.. Verfügbar unter http://www.oecd.org/Chemicalsafety/testing/1946914.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Pattard, M. und Moser, H. (2009). Luminescent Bacteria Test. In: Moser, H. und Römbke, J. (Hrsg). *Ecotoxicological Characterization of Waste: Results and Experiences of an International Ring test*. New York: Springer-Verlag. Kapitel 9, S. 105 - 115.

Pohling, Rolf (2015). Ammonium. In: Springer Spektrum (Hrsg). *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*. Berlin: Springer-Verlag. Kapitel 2, S. 7 - 14.

R&D Systems (2007). Resazurin:Specifications and Use. [PDF]. o.O.. Verfügbar unter https://resources.rndsystems.com/pdfs/datasheets/ar002.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Reynoldson, T. B. und Zarull, M. A. (1989). The biological assessment of contaminated sediments — the Detroit River example. *Hydrobiologia*, Volume 188(1), S. 463 - 476.

Römbke, J., Moser, H. und Moser, T. (2009). Overview on the Results of the Ring Test. In: Moser, H. und Römbke, J. (Hrsg). *Ecotoxicological Characterization of Waste: Results and Experiences of an International Ring test*. New York: Springer-Verlag. Kapitel 1, S. 3 - 26.

Rönnpagel, K., Liß, W. und Ahlf, W. (1994). Microbial Bioassays to Assess the Toxicity of Solid-Associated Contaminants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 31(2), S. 99 - 103.

Rusiecka, D., Gledhill, M., Milne, A., Achterberg, E.P., Annett, L.A., Atkinson, S., Birchill, A., Karstensen, J., Lohan, M., Mariez, C., Middag, R., Rolison, J.M., Tanhua, T., Ussher, S. und Connelly, D. (2018). Anthropogenic signatures of lead in the Northeast Atlantic. *Geophysical Research Letters*, Volume 45(6), S. 2734 -2743.

SAG (2013). Medium Recipe: Vers. 05.2013. [PDF]. Göttingen. Verfügbar unter http://sagdb.uni-goettingen.de/culture_media/12%20Unicellular%20Green%20Al-gae%20Medium.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

SAG (2018). SAG 61.81 Raphidocelis subcapitata. [online]. Hamburg. Verfügbar unter https://sagdb.uni-goettingen.de/detailedList.php?str_number=61.81 [Zugriff am 10.Dezember 2018].

Simpson, S. L., Batley, G. E., Chariton, A. A., Stauber, J. L., King, C. K., Chapman, J. C., Hyne, R. V., Gale, A. A., Roach, A. C. und Maher, W. A. (2005). Sediment Ecotoxicology. In: Centre for Environmental Contaminants Research (Hrsg). *Handbook for Sediment Quality Assessment*. Bangor: CSIRO. S. 30 - 45.

Thurston, R.V., Russo, R.C. und Emerson, K. (1979). Aqueous Ammonia Equilibrium – Tabulation of percent un-ionized Ammonia. [PDF]. Minnesota: U.S. Environmental Protection Agency. Verfügbar unter https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30000I7U.PDF?Dockey=30000I7U.PDF [Zugriff am 30. April 2019].

Tratnyek, P. G., Reilkoff, T. E., Lemon, W., Scherer, M. M., Balko, B. A., Feik, L. M. und Henegar, B. D. (2001). Visualizing Redox Chemistry: Probing Environmental Oxidation-Reduction Reactions with Indicator Dyes. *The Chemical Educator*, Volume 6(3), S. 172 - 179.

Traunspruger, W. und Höss, S. (2009). Grundlagen aus der allgemeinen Limnologie: Sedimente als Lebensraum. In: Hupfer, M., Calmano, W., Fischer, H. und Klapper, H. (Hrsg). *Handbuch Angewandte Limnologie*. o.O.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Tunzi, M. G, Chu, M. Y. und Bain, R. C. (1974). In vivo fluorescence, extracted fluorescence, and chlorophyll concentrations in algal mass measurements. *Water Research*, Volume 8(9), S. 623 - 624.

Umweltbundesamt (2017). Indikatorenbericht Daten zur Umwelt 2017. [PDF]. Dessau-Roßlau. S. 68 - 69. Verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/daten_zur_umwelt_2017_indikatorenbericht.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

USEPA / USACE (1998). Evaluation of dredged Material proposed for discharge in waters of the U.S. – Testing Manual. [PDF]. Washington, D.C. S. 10 - 3. Verfügbar unter https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/inland_testing_manual_0.pdf [Zugriff am 12. April 2019].

Van Sprang, P.A., Janssen, C.R., Sabayasachi, M., Benijts, F. und Persoone, G. (1996). Assessment of ammonia toxicity in contaminated sediments of the upper Scheldt (Belgium): The development and application of toxicity identification evaluation procedures. *Chemosphere*, Volume 33(10), S. 1967 - 1974.

Velasco-Schön, C. (2003). Ökotoxikologische Spurenuntersuchungen mehrerer nordbayerischer Fließgewässer. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth.

Weiß, C. (2018). Die Elbe-Kilometrierung von Torgau bis Wittenberge. [online]. Hamburg. Verfügbar unter http://www.blaues-band.de/elbe/elbe-kilometrierung.php [Zugriff am 18.12.2018].

Weltens, R. (2009). Algae Tests. In: Moser, H. und Römbke, J. (Hrsg). *Ecotoxicological Characterization of Waste: Results and Experiences of an International Ring test*. New York: Springer-Verlag. Kapitel 7, S. 81 - 96.

Wittig, N. (2017). Untersuchung zur Reproduzierbarkeit von Sedimenttoxizitätsdaten unter Anwendung mikrobiologischer Testverfahren. Bachelorarbeit der Fakultät Life Sciences der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg.

Anhang

Anhang I	Testprotokoll Leuchtbakterientest H34 – H60-18	85
Anhang II	Testprotokoll Sedimentkontakttest H34 – H60-18	86
Anhang III	Testprotokoll Leuchtbakterientest H67 – H91-18	87
Anhang IV	Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H67 – H91-18	88
Anhang V	Testprotokoll Sedimentkontakttest H67 – H91-18	89
Anhang VI	Testprotokoll Leuchtbakterientest H100 – H128-18	90
Anhang VII	Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H100 – H128-18	91
Anhang VIII	Testprotokoll Sedimentkontakttest H100 – H128-18	92
Anhang IX	Testprotokoll Leuchtbakterientest H129 – H158-18	93
Anhang X	Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H129 – H158-18	94
Anhang XI	Testprotokoll Sedimentkontakttest H129 – H158-18	95
Anhang XII	Testprotokoll Leuchtbakterientest H159 – H186-18	96
Anhang XIII	Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H159 – H186-18	97
Anhang XIV	Testprotokoll Sedimentkontakttest H159 – H186-18	98
Anhang XV	Übersicht: pH-Werte, Redoxpotentiale, Trockengewichte	99

Testprotokoll Leuchtbakter	rientest ELI	JATE SW							
Angaben zur Probenahme, Probe, Elu	uat-Herstellung	+ Eigenschaft	en siehe Extrap	rotokoll					
Institut:	HAW								
Gültigkeitskriterien:									
Ausgangsleuchten (> 500)	904892,625								
fK-Wert (0,6-1,3)	,74								
DCP G2 20-80%	49,87								
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	1,56								
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel									
[Prozentpunkte](<3)	2,23	1,1	4 0,74	0,69	0,52	0,30	47,29	2,09	0,44
Ergebnis									
Mittelwert H30 [%] in:	H34-H38-18	H39 - H43-18	8 H44 -H48-18	H49 - H52, H54	H55-59-18	H60, H53, ASW, H60 A	MSV	ASW	
G1	22,03	31,6	2 60,54	1 62,36	93,93	73,13	2,42	-0,15	98,19
62	23,89	34,8	4 47,12	1 65,57	84,31	83,36	-3,36	1,83	49,87
63	25,46	29,4	6 59,50	64,11	73,20	-3,25	-4,25	2,95	
G4	27,01	40,2	1 62,47	68,95	71,53	73,50	-3,10	0,32	
G6	28,50	42,5	3 54,47	76,94	71,95	2,81	-2,70	-0'02	
EC-50-Wert				165,28	14,42	#ZAHL!			56,85

Anhang I Testprotokoll Leuchtbakterientest H34 – H60-18

Anhang

85

Tootaratalall Cilducate	Angaben zur Probenahme. P	Institut:	BearbeiterIn:	Testabkürzung (Datei):	Datum:	DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)	Arthrobacter globiformis:	Stocks Datum:	OD Übernachtkultur	Eigestellt auf OD	OD Testkultur	Referenzsubstanz: BAC	RefSubstanz angesetzt in:	<pre><onz. [mg="" l];<="" pre="" stammlösung=""></onz.></pre>	Konzentration RefSubstanz [mg/]:	-lemmungen [%] 40-60 %	<pre>{onzentration RefSubstanz [mg/];</pre>	Hemmungen [%]	Konzentration RefSubstanz [mg/]:	Hemmungen [%]	<pre><ontrolle <50%<="" [%]="" pre="" resorutin=""></ontrolle></pre>	Ergebnis		Mittelwert %Resorufin [%] in:	30	32	34	38	Mittelinent Hemminer F0/1 in.		05	32	34	38	EC-50-Wert
r Kontolettaat mit	robe. Eluat-Herstellun	HAW	SF		13.10.2017			16.11.2016	0,7		0,3			100	10		5		2,5				H34, H37, H40, H45,		0,26	0,16	0,16	0,27			49,49	69,48	68,85	48,24	
Authoritor allohis	a + Eigenschaften sieh	0																					H46, H51, H52, H35		0,2	0,5	0,1	0,2		1140, 1131, 1132, 1133	3'0C	42,5	67,2	47,7	
	e Extraprotokoll															97,01		84,39		75,97	0,52		H38, H41, H44, H47,		22 0,13	30 0,13	0,18	27 0,19		1130, 114 1, 1144, 1147,	00,07	31 74,60	24 64,76	76 63,87	
																							H50, H53, H36, H39		0,30	0,07	0,30	0,22		при, прр, про, пре 10.07	42,87	85,92	41,48	57,59	
																							H42, H43, H48, H49,		0,23	0,23	0,24	0,22			22,24	55,14	52,88	57,98	
																98,17		84,40		52,24	0,54		H54, H55, H56, H57		0,15	0,14	0,15	0,10			12,22	74,90	72,73	81,83	
																							458, H59, H60		0,07	0,07	0,09	0,00			81,34	87,75	83,88		

Anhang II Testprotokoll Sedimentkontakttest H34 – H60-18

Testprotokoll Leuchtbakteri	ientest ELU/	ATE SW							
Angaben zur Probenahme, Probe, Elu	at-Herstellung +	Eigenschaften sid	ehe Extraprotokoll						
Institut:	HAW								
Gültigkeitskriterien:									
Ausgangsleuchten (> 500)	767783,375								
fK-Wert (0,6-1,3)	,93								
DCP G2 20-80%	33,41								
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	0,61								
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel	5,02	1,04	0,64	0,42	2,14	0,80	1,01	1,87	1,27
Referenzsubstanz: DCP									
RefSubstanz angesetzt in:									
Konz. Stammlösung [mg/]:									
Konzentration RefSubstanz [mg/]:									
Ergebnis									
Mittelwert H30 [%] in:	H67-H71	H72-H76	H77-H81	H82-H86	H87-H91	ASW	ASW	ASW	
G1	37,19	25,07	57,64	177,00	68,06	0,48	0,66	2,41	67,11
G2	46,35	30,76	77,54	53,40	82,73	1,01	1,29	2,56	33,41
G3	35,07	29,14	80,50	64,71	88,41	1,13	1,01	-1,76	
G4	57,37	41,55	72,22	92,34	67,36	2,14	1,85	-0,67	
G6	38,76	48,00	69,90	79,55	77,33	3,49	2,10	1,68	
EC-50-Wert			65,58	55,80	46,42				71,59
95% Vertrauensbereich (50)									

Anhang III Testprotokoll Leuchtbakterientest H67 – H91-18

Testprotokoll Algenwachstumshemmtest Eluat	: Süßwasser					
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eiç	genschaften siehe	Extraprotokoll				
Institut:	HAW					
Proben-Nr. extern:	DCP 10mg/L					
Proben-Nr. intern:	DCP-Platte 2	H67-H71 - Platte 3	H72-H76 - Platte 4	H77-H81 - Platte 5	H82-H86 - Platte 6	H87-H91 - Platte 7
Gültigkeitskriterien:						
Kontrolle pH-Wert T0 (1 ml MOPS 1M/100 ml)	7,96					
Kontrolle pH-Wert T3	8,82					
pH-Unterschied (<1,5)	0,84					
5mg/I DCP EC50: 1,7 (1,4-2,2) gleich 34% (28-44%) Eluat						
Wachstumsrate Kontrolle (>1,4)	1,65	1,56	1,45	1,63	1,54	1,53
Variationskoeffizient Kontrolle (< 5 %)	1,10	2,40	4,13	1,67	2,93	2,10
Ergebnis						
Fluoreszenz am T3	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0
Mittelwert Fluoreszenz Hemmung [%] in:	DCP-Platte 2	H67-H71 - Platte 3	H72-H76 - Platte 4	H77-H81 - Platte 5	H82-H86 - Platte 6	H87-H91 - Platte 7
61	99,25	-26,15	-16,69	1,60	-32,78	-68,94
G2	89,91	-17,83	-15,57	15,49	-0,33	-58,66
G4	47,10	-3,70	-25,16	30,82	-26,92	-31,19
G8	26,53	-3,03	-16,17	24,67	-9,15	-22,30
G16	20,25	5,59	3,69	31,74	-45,30	-53,89
EC-50-Wert	17.00					
VarK % (< 5 %) am T3 in:	DCP-Platte 2	H67-H71 - Platte 3	H72-H76 - Platte 4	H77-H81 - Platte 5	H82-H86 - Platte 6	H87-H91 - Platte 7
G1	2,68	1,97	3,56	2,52	5,74	6,08
G2	6,42	2,77	6,40	4,21	5,07	8,58
G4	6,73	2,43	4,45	6,33	7,65	11,26
G8	18,28	5,79	12,69	6'94	2,31	3,26
G16	3,74	. 5,77	3,69	7,49	7,29	9,28
Wachstumsrate in expn. Phase						
	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0
Mittelwert Hemmung [%] WR am T3 in:	DCP-Platte 2	H67-H71 - Platte 3	H72-H76 - Platte 4	H77-H81 - Platte 5	H82-H86 - Platte 6	H87-H91 - Platte 7
G1	128,77	3,53	4,76	2,09	0,66	-3,64
62	55,11	7,14	8,21	10,92	5,05	-4,05
G4	10,13	10,22	5,09	14,85	-0,41	0,81
G8	1,56	11,19	10,07	15,17	3,61	5,13
G16	0,86	11,87	14,44	16,80	16,80	-5,04
EC-50-Wert						
VarK % (< 5 %) in:	DCP-Platte 2	H67-H71 - Platte 3	H72-H76 - Platte 4	H77-H81 - Platte 5	H82-H86 - Platte 6	H87-H91 - Platte 7
<u>G1</u>	-6,46	0,77	1,97	0,72	0,91	1,21
G2	8,05	1,04	2,24	1,12	2,15	2,43
G4	1,90	6,93	1,15	3,11	1,42	4,22
G8	4,10	0,96	6,45	3,80	2,11	3,05
G16	2.17	2,28	2,38	0,67	3'08	1.79

Anhang IV Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H67 – H91-18

				.						
Testprotokoll Süßwasser-	-Kontakttes	st mit A <i>rthr</i>	obacter glu	obiformis						
Angaben zur Probenahme, Pro	obe, Eluat-Hei	stellung + Eic	Jenschaften	siehe Extrapr	otokoll					
Institut:	HAW									
Datum:	13.10.2017									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Arthrobacter globiformis:										
Stocks Datum:	16.11.2016									
OD Übernachtkultur	0,7									
Eigestellt auf OD										
OD Testkultur	0,3									
Sediment										
TG (%)										
Hd										
Redox										
Referenzsubstanz: BAC										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/l]:	500									
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:	50									
Hemmungen [%] 40-60 %			84,05					95,5	9	
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:	25,5									
Hemmungen [%]			80,45					81,4		
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:	12,5									
Hemmungen [%]			68,57					64,1	2	
Kontrolle Resorutin [%] <50%			0,73					0,74	_	
Ergebnis										
	H67-H70	H71-H74	H75-H78	H79-H82	H83-H86	Н87-Н90	H91			
Mittelwert %Resorufin [%] in:										
GO	0,26	0,29	0,13	3 0,20	0,23	0,3	0,1	14	0,00	
G2	0,38	0,24	0,14	1 0,31	0,33	0,3(0,0	00	0,00	
G4	0,45	0,21	0,15	3 0,21	0,24	0,1	0,0	8	0,00	
C8	0,25	0,23	0,17	7 0,21	0,13	0,2	2 0,0	00	0,00	
Mittelwert Hemmung [%] in:	02H-79H	H71-H74	H75-H78	H79-H82	H83-H86	H87-H90	H91			
GO	65,09	60,42	81,65	3 72,41	69,10	58,33	9 81,	10 1	00'00	
G2	48,61	67,11	80,44	1 58,12	55,63	59,83	3	-	00,64	
G4	38,63	71,80	76,15	3 71,43	3 67,59	79,3(C	1	00,27	
G8	66,53	68,29	76,97	7 70,89	982,86	63,7	7	-	00'00	
EC-50-Wert								#	ZAHLI	

Anhang V Testprotokoll Sedimentkontakttest H67 – H91-18

Testprotokoll Leuchtbakteri	ientest ELUA	TE SW							
Angaben zur Probenahme, Probe, Elu	at-Herstellung + E	igenschaften sie	she Extraprotokoll						
Institut:	HAW								
Gültigkeitskriterien:									
Ausgangsleuchten (> 500)	846897,5								
fK-Wert (0,6-1,3)	,95								
DCP G2 20-80%	43,31								
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	0,58								
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel	1,78	8,47	0,72	0,13	1,70	0,32	1,98	2,89	1,66
Ergebnis									
Mittelwert H30 [%] in:	H100-H104	H105-H109	H110-H114	H115-H119	H120-H124	H125-H128	#BEZUG!	#BEZUG!	#BEZUG!
G1	44,52	52,73	66,25	59,91	64,89	85,24	-0,38	-1,79	76,73
G2	34,98	63,07	65,51	61,66	72,83	67,23	0,77	-5,20	43,31
G3	36,72	74,59	66'22	89,72	37,48	46,85	-1,44	-1,11	
G4	39,18	69,32	75,46	83,54	35,31	72,24	-1,29	0,27	
G6	64,30	65,27	78,77	50,69	85,18	-2,20	1,29	1,29	
EC-50-Wert		79,14	209,56	42,86	41,28	#ZAHL!			61,95
95% Vertrauensbereich (50)									

Anhang VI Testprotokoll Leuchtbakterientest H100 – H128-18

Testprotokoll Algenwachstumshemmtest Eluat	Süßwasser						
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eig	enschaften sie	ehe Extraprotokol	_				
Institut:	HAW						
Proben-Nr. extern:	DCP 10mg/L						
Proben-Nr. intern:	DCP	H100-104	H105-109	H110-114	H115-119	H120-124	H125-128
Gültigkeitskriterien:							
Kontrolle pH-Wert T0 (1 ml MOPS 1M/100 ml)	8,08						
Kontrolle pH-Wert T3	8,77						
pH-Unterschied (<1,5)	0,69						
5mg/I DCP EC50: 1,7 (1,4-2,2) gleich 34% (28-44%) Eluat							
Wachstumsrate Kontrolle (>1,4)	1,70	1,70	1,60	1,57	1,63	1,67	1,69
Variationskoeffizient Kontrolle (< 5 %)	3,81	2,98	1,58	4,72	3,22	2,78	3,78
Ergebnis							
Fluoreszenz am T3	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Fluoreszenz Hemmung [%] in:	DCP	H100-104	H105-109	H110-114	H115-119	H120-124	H125-128
61	96,81	-29,55	-31,73	-28,76	-26,38	-64,32	20,40
G2	69,51	-17,71	-25,18	-16,24	-23,10	20,99	48,50
G4	11,96	-0,20	-49,35	-18,03	13,31	-105,59	39,44
G8	-2,59	-9,74	-60,60	-14,74	-9,80	-89,72	26,30
G16	-1,31	-8,84	-46,23	-16,81	-63,06	40,17	100,01
EC-50-Wert							
VarK % (< 5 %) am T3 in:	DCP	H100-104	H105-109	H110-114	H115-119	H120-124	H125-128
G1	2,19	12,55	4,17	13,65	5,34	3,70	4,35
G2	9,12	9,39	1,22	10,90	1,93	6,41	5,91
G4	4,80	4,90	12,59	3,86	4,42	4,13	3,74
G8	8,47	5,20	3,85	6,54	0,92	5,40	3,72
G16	8,07	18,13	6,01	19,37	2,57	7,72	1,68
Wachstumsrate in expn. Phase							
	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Hemmung [%] WR am T3 in:	DCP	H100-104	H105-109	H110-114	H115-119	H120-124	H125-128
G1	87,72	7,44	1,19	5,21	3,00	3,53	15,39
G2	25,90	9,02	2,88	7,10	1,33	24,79	33,49
G4	-0,09	11,77	-0,50	6,25	10,87	-2,30	32,20
G8	-4,11	9,44	-4,26	10,57	5,28	0,41	21,05
G16	-3,34	6,85	-1,27	10,11	10,11	28,42	#ZAHL!
EC-50-Wert							
VarK % (< 5 %) in:	DCP	H100-104	H105-109	H110-114	H115-119	H120-124	H125-128
G1	27,97	3,02	3,18	1,71	1,83	2,19	1,61
G2	6,48	1,35	1,59	3,21	4,05	1,34	4,02
G4	1,20	2,08	3,04	5,92	3,16	1,49	1,95
G8	1,51	3,75	1,99	1,73	1,73	0,73	1,54
G16	0,38	0,61	1,17	5,11	1,45	5,48	#ZAHL!

Anhang VII Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H100 – H128-18

Anhang VIII Testprotokoll Sedimentkontakttest H100 – H128-18

Testprotokoll Leuchtbakteri	ientest ELUA	TE SW							
Angaben zur Probenahme, Probe, Elu	at-Herstellung + E	igenschaften sie	he Extraprotokoll						
Institut:	HAW								
Gültigkeitskriterien:									
Ausgangsleuchten (> 500)	765576,25								
fK-Wert (0,6-1,3)	1,00								
DCP G2 20-80%	44,23								
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	1,38								
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel	2,54	5,77	2,48	3,75	1,88	1,47	1,06	2,42	0,89
Ergebnis									
Mittelwert H30 [%] in:	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158	H129-H133	H134-H138	
G1	42,96	73,99	81,52	26'92	88,72	60,77	42,96	67,76	76,68
G2	44,97	59,87	72,48	85,82	91,61	87,45	47,57	47,66	44,23
G3	63,49	69,28	70,97	71,45	59,13	67,73	64,10	65,57	
G4	61,03	69'99	70,85	75,43	78,71	79,54	59,30	61,26	
G6	47,89	65,74	81,80	21,12	75,37	82,96	46,09	61,93	
EC-50-Wert		20,39	34,81	50,92	20,50	69,46			61,34
95% Vertrauensbereich (50)									

Anhang IX Testprotokoll Leuchtbakterientest H129 – H158-18

Anhang

93

Testprotokoll Algenwachstumshemmtest Eluat	Süßwasser						
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eig	enschaften sie	he Extraprotokol	_				
Institut:	HAW						
Proben-Nr. extern:	DCP 10mg/L						
Proben-Nr. intern:	DCP	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158
Gültigkeitskriterien:							
Kontrolle pH-Wert T0 (1 ml MOPS 1M/100 ml)	7,08						
Kontrolle pH-Wert T3	8,53						
pH-Unterschied (<1,5)	1,5						
5mg/I DCP EC50: 1,7 (1,4-2,2) gleich 34% (28-44%) Eluat							
Wachstumsrate Kontrolle (>1,4)	0,88	1,07	1,19	1,10	0,89	0,84	1,06
Variationskoeffizient Kontrolle (< 5 %)	8,32	16,76	14,68	4,49	25,77	17,35	20,58
Ergebnis							
Fluoreszenz am T3	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Fluoreszenz Hemmung [%] in:	DCP	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158
61	94,09	-140,68	-159,04	-178,20	-153,65	-176,67	-26,86
G2	63,94	-84,47	-120,44	-116,23	-76,96	-189,50	-51,88
G4	13,72	-58,37	-92,38	-108,60	-54,95	-425,60	-111,11
G8	23,30	-60,36	-94,82	-96,27	-50,58	-459,25	-33,65
G16	16,55	-52,03	-88,57	-110,52	-89,48	-231,57	-7,23
EC-50-Wert		#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!
VarK % (< 5 %) am T3 in:	DCP	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158
G1 G1	5,71	6,27	12,80	4,73	11,68	9,52	2,42
G2	17,03	6,00	3,84	11,15	1,73	11,55	10,86
G4	7,86	5,50	1,67	5,39	5,15	8,18	7,20
G8	5,53	7,30	5,04	9,40	5,26	9,23	5,97
G16	11,34	2,54	0,70	11,04	8,03	21,77	1,16
Wachstumsrate in expn. Phase							
	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Hemmung [%] WR am T3 in:	DCP	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158
61	111,28	-27,40	-10,24	-27,56	-33,38	-53,11	-14,54
62	38,95	-17,71	-30,29	-23,77	-22,53	-54,99	-25,51
64	-2,24	-10,40	-2,74	-18,83	-13,90	-62,44	-34,62
G8	8,46	-10,57	-26,03	-18,11	-13,73	-58,52	-13,25
G16	0,08	-9,75	-0,37	-10,00	-10,00	-52,40	-6,23
EC-50-Wert							
VarK % (< 5 %) in:	DCP	H129-H133	H134-H138	H139-H143	H144-H148	H149-H153	H154-H158
61	-60,40	1,83	4,33	4,55	7,78	5,20	2,67
62	14,11	1,77	0,91	1,86	4,73	7,53	1,48
G4	7,03	3,67	2,85	2,55	1,64	. 3,57	1,61
G8	5,14	3,84	1,75	0,78	3,00	4,81	7,69
G16	6,75	1,34	1,84	2,09	1,66	6,77	3,25

Anhang X Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H129 – H158-18

Anhang XI	Testprotokoll Sedimentkontakttest H129 – H158-18
-----------	--



Testprotokoll Leuchtbakter	ientest ELU	ATE SW							
Angaben zur Probenahme, Probe, Elu	at-Herstellung +	Eigenschaften sie	he Extraprotokoll						
Institut:	HAW								
DIN EN ISO 11348-1/2 0. 3 (1999)									
Gültigkeitskriterien:									
Ausgangsleuchten (> 500)	562668,75								
fK-Wert (0,6-1,3)	.90								
DCP G2 20-80%	42,16								
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	2,05								
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel	2,47	1,51	0,96	1,30	0,51	1,33	68'0	4,40	0,63
Ergebnis									
Mittelwert H30 [%] in:	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186 (H1	H161-H165	H166-H170	#BEZUG!
G1	49,15	37,78	75,93	80,16	61,91	39,64	53,61	54,64	76,46
G2	35,14	46,02	76,07	77,65	75,18	34,79	32,34	65,03	42,16
G3	56,07	56,09	76,69	78,28	84,37	39,03	31,26	61,67	
G4	34,82	67,54	82,69	73,04	89,02	44,14	33,44	72,24	
G6	33,42	65,39	77,77	46,02	58,85	35,15	40,47	73,85	
EC-50-Wert			417,03	19,21	47,34			113,51	62,76
95% Vertrauensbereich (50)									

Anhang XII Testprotokoll Leuchtbakterientest H159 – H186-18

Testprotokoll Algenwachstumshemmtest Eluat	Süßwasser						
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eig	enschaften sie	she Extraprotokol					
Institut:	HAW						
Proben-Nr. extern:	DCP 10mg/L						
Proben-Nr. intern:	DCP	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186
Gültigkeitskriterien:							
Kontrolle pH-Wert T0 (1 ml MOPS 1M/100 ml)							
Kontrolle pH-Wert T3							
pH-Unterschied (<1,5)	0						
5mg/I DCP EC50: 1,7 (1,4-2,2) gleich 34% (28-44%) Eluat							
Wachstumsrate Kontrolle (>1,4)	1,44	1,18	1,36	1,22	1,26	1,36	1,27
Variationskoeffizient Kontrolle (< 5 %)	4,21	1,25	9,84	13,01	4,16	4,15	12,12
Ergebnis							
Fluoreszenz am T3	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Fluoreszenz Hemmung [%] in:	DCP	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186
61	91,58	-54,76	-15,84	-42,38	-21,18	-84,50	-181,71
62	55,25	-5,41	-11,76	-76,77	-7,17	-30,07	-173,16
G4	32,89	-4,75	-10,45	-61,19	-24,65	19,53	-148,87
G8	19,02	1,06	-46,43	-18,57	-52,62	21,10	100,02
G16	11,26	-5,96	-25,33	-25,75	-69,98	-67,48	100,05
EC-50-Wert	29,78						
VarK % (< 5 %) am T3 in:	DCP	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186
61	6,18	15,42	5,71	20,01	2,03	4,33	6,97
G2	9,21	5,87	5,59	13,51	9,02	10,23	4,06
G4	3,27	31,81	13,15	18,90	12,99	06'8	7,93
G8	2,81	16,54	69'6	14,00	1,60	2,41	2,29
G16	2,51	10,86	8,96	13,03	7,65	1,54	0,43
Wachstumsrate in expn. Phase							
	DCP 10mg/L	0	0	0	0	0	0
Mittelwert Hemmung [%] WR am T3 in:	DCP	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186
G1	77,98	-14,32	02'6	-1,31	-1,49	-14,15	-25,42
G2	26,50	3,33	5,61	-11,62	1,36	3,82	-24,36
G4	11,99	-2,95	4,44	-10,10	-1,12	15,82	-21,87
G8	7,98	9,79	-1,94	-4,37	-6,21	16,46	
G16	5,15	4,22	3,77	0,32	0,32	-6,75	
EC-50-Wert							
VarK % (< 5 %) in:	DCP	H159-H163	H164-H168	H169-H173	H174-H178	H179-H183	H184-H186
G1	25,08	3,42	1,02	9,49	1,06	4,07	0,80
G2	5,54	3,08	5,87	6,87	5,62	4,37	2,13
G4	7,18	1,08	3,44	2,91	3,02	2,14	2,96
G8	4,27	1,59	2,38	0,99	1,98	1,19	
G16	4,23	1,64	1,76	6,88	8,94	1,34	

Anhang XIII Testprotokoll Algenwachstumshemmtest H159 – H186-18

Testprotokoll Süßwass	er-Kontaktt	est mit A <i>rt</i>	hrobacter g	ylobiformis											
Angaben zur Probenahme, I	Probe, Eluat-H	erstellung +	Eigenschafte	n siehe Extra	Iprotokoll										
Institut:	HAW														
BearbeiterIn:	Susanne														
Testabkürzung (Datei):	30 - SKT														
Datum:	09.11 2018														
D N EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)															
Arthrobacter globiformis															
Stocks Datum:	23.02 2018														
Referenzsubstanz BAC															
RefSubstanz angesetzt in:															
Konz. Stammlösung [mg/l]:	500														
Konzentration RefSubstanz [mg/l]	50														
Hemmungen [%]			83,52					86,76							
Stabw			9,50					10,10							
Konzentration RefSubstanz [mg/l]	25														
Hemmungen [%]: 60 - 80%			69.59					67.53							
Stabw			1,55					0,32							
Konzentration RefSubstanz [mg/l]	12,5														
Hemmungen [%]			40,47					14,82							
Stabw			10 02					5 54							
Kontrolle Resorufin [%] <50%			0 91					0 88							
Ergebnis															
	H159-H162		H163-H166		H167-H170		H171-H174		H175-H178	Ŧ	79-H182	_	4183-H186		
Mittelwert %Resorufin [%] in															
G0	0,40		0,38		0,35		0,34		0,38		0,22		0,32		0,00
G2	0,56		0,45		0,28		0,34		0,41		0,21		0,44		0,00
G4	0,37		0,38		0,38		0,42		0,34	_	0,19		0,42		00'0
G8	0 44		0 42		0 34		0 47		0 15		0 31		0 46		000
Mittelwert Hemmuna [%] in	H159-H162		H163-H166		H167-H170		H171-H174		H175-H178	H	79-H182	_	4183-H186		
G0	56,06	9,49	58,03	7,39	60,95	0,82	4 62,93	2,11	58,52	2,18	74,58	9,01	64,03	2,65	
G2	38,13	9,57	50,52	3,31	68'33	4,96	62,99	0,73	55,26	3,82	75,98	0,68	50,05	3,30	
G4	58,77	4,61	58,27	1,22	57,71	2,20	53,79	6,74	62,20	7,06	77,92	0,59	52,46	1,01	
G8	51,15	7,55	53,83	5,34	63,02	1,17	7 48,47	10,49	82,97	4,05	65,19	0,39	47,54	1,59	
EC-50-Wert															

Anhang XIV Testprotokoll Sedimentkontakttest H159 – H186-18
32

33

34

35

36

37

38

12-15

15-18

18-21

21-24

24-27

27-30

30-33

Anhong VV	Übaraiahti nH Warta	Dedevretentiale	Trackongowiehte
Annany Av	Obersicht, pri-weite,	Reduxpotentiale,	Trockengewichte

ID	Tiefe in cm	Interne Nummer	рН	Redox- Potential (mV)	Salinity	dry weight (%)
(Kern 1)	0-3	H34-18	7,19	441	0-0 1	Nicht
1	0.5	1134 10	(Eluate)	111	0 0,1	genommen
2	3-6	H35-18	7,19	406	0-0,1	
3	6-9	H36-18	7,14	371	0-0,1	
4	9-12	H37-18	7,13	350	0-0,1	
5	12-15	H38-18	7,02	305	0-0,1	
6	15-18	H39-18	7,06	222	0-0,1	
7	18-21	H40-18	7,19	157	0-0,1	
8	21-24	H41-18	7,23	189	0-0,1	
9	24-27	H42-18	7,16	226	0-0,1	
10	27-30	H43-18	7,31	228	0-0,1	
11	30-33	H44-18	7,13	248	0-0,1	
12	33-36	H45-18	7,14	241	0-0,1	
13	36-39	H46-18	7,12	310	0-0,1	
14	39-42	H47-18	6,61	258	0-0,1	
15	42-45	H48-18	7,04	279	0-0,1	
16	45-48	H49-18	7,04	252	0-0,1	
17	48-51	H50-18	7,16	281	0-0,1	
18	51-54	H51-18	7,13	297	0-0,1	
19	54-57	H52-18	6,97	293	0-0,1	
20	57-60	H53-18	7,35	311	0-0,1	
21	60-63	H54-18	7,12	322	0-0,1	
22	63-66	H55-18	7,49	337	0-0,1	
23	66-69	H56-18	7,48	333	0-0,1	
24	69-72	H57-18	7,66	326	0-0,1	
25	72-75	H58-18	7,41	319	0-0,1	
26	75-78	H59-18	7,44	323	0-0,1	
27	78-81	H60-18	7,19	320	0-0,1	
	L		II			
(Kern 2) 28	0-3	H67-18	7,11	19	0-0,1	29,9
29	3-6	H68-18	7,02	105	0-0,1	28,4
30	6-9	H69-18	6,98	43	0-0,1	29,9
31	9-12	H70-18	7	90	0-0,1	29,9

6,94

6,95

7,02

6,94

6,92

6,93

7,05

H71-18

H72-18

H73-18

H74-18

H75-18

H76-18

H77-18

98

83

24

26

27

-47

-52

0-0,1

0-0,1

0-0,1

0-0,1

0-0,1

0-0,1

0-0,1

31,8

33,3

31,6

32,7

34,5

36,9

34,6

39	33-36	H78-18	7,16	-83	0-0,1	36,2
40	36-39	H79-18	7	-74	0-0,1	33,2
41	39-42	H80-18	7,21	-90	0-0,1	35,0
42	42-45	H81-18	7,12	-76	0-0,1	40,5
43	45-48	H82-18	7	-72	0-0,1	43,3
44	48-51	H83-18	6,55	-80	0-0,1	32,8
45	51-54	H84-18	7,27	-110	0-0,1	35,1
46	54-57	H85-18	7,3	-164	0-0,1	33,8
47	57-60	H86-18	7,41	-134	0-0,1	66,5
48	60-63	H87-18	7,32	-230	0-0,1	62,7
49	63-66	H88-18	7,4	-269	0-0,1	59,9
50	66-69	H89-18	6,38	-208	0-0,1	52,2
51	69-72	H90-18	6,94	-201	0-0,1	56,1
52	72-75	H91-18	7,61	-171	0-0,1	62,7
(Kern 3) 53	0-3	H100-18	7,01	347	0-0,1	29,4
54	3-6	H101-18	7,02	207	0-0,1	31,3
55	6-9	H102-18	7,02	117	0-0,1	34,7
56	9-12	H103-18	7,04	221	0-0,1	37,1
57	12-15	H104-18	6,96	131	0-0,1	35,8
58	15-18	H105-18	7,06	112	0-0,1	34,7
59	18-21	H106-18	7,08	109	0-0,1	35,4
60	21-24	H107-18	7,18	155	0-0,1	37,1
61	24-27	H108-18	7,18	115	0-0,1	51,0
62	27-30	H109-18	7,15	165	0-0,1	36,2
63	30-33	H110-18	7,14	128	0-0,1	35,1
64	33-36	H111-18	7,13	175	0-0,1	42,0
65	36-39	H112-18	7,19	116	0-0,1	43,0
66	39-42	H113-18	7,24	95	0-0,1	34,7
67	42-45	H114-18	7,21	78	0-0,1	39,4
68	45-48	H115-18	7,58	15	0-0,1	44,7
69	48-51	H116-18	7,59	20	0-0,1	43,6
70	51-54	H117-18	7,35	65	0-0,1	35,2
71	54-57	H118-18	7,6	69	0-0,1	46,7
72	57-60	H119-18	7,41	56	0-0,1	69,0
73	60-63	H120-18	7,44	-27	0-0,1	67,6
74	63-66	H121-18	7,5	150	0-0,1	76,7
75	66-69	H122-18	7,71	176	0-0,1	82,2
76	69-72	H123-18	7,84	188	0-0,1	84,1
77	72-75	H124-18	7,9	-62	0-0,1	76,5
78	75-78	H125-18	7,84	147	0-0,1	70,3
79	78-81	H126-18	7,87	11	0-0,1	75,7
80	81-84	H127-18	7,91	147	0-0,1	80,5
81	84-86	H128-18	7,98	-90	0-0,1	70,1

(Kern	0.2	LI120 19			0.0.1	
4)82	0-5	H129-10	7,04	235	0-0,1	30,99
83	3-6	H130-18	7,08	338	0-0,1	32,56
84	6-9	H131-18	7,1	364	0-0,1	34,09
85	9-12	H132-18	6,93	383	0-0,1	31,78
86	12-15	H133-18	7,05	347	0-0,1	32,41
87	15-18	H134-18	7,08	205	0-0,1	33,56
88	18-21	H135-18	7,05	219	0-0,1	33,78
89	21-24	H136-18	7,02	182	0-0,1	33,58
90	24-27	H137-18	7,05	154	0-0,1	39,11
91	27-30	H138-18	7,07	161	0-0,1	37,50
92	30-33	H139-18	7	103	0-0,1	39,01
93	33-36	H140-18	7,15	97	0-0,1	37,04
94	36-39	H141-18	7,28	86	0-0,1	32,41
95	39-42	H142-18	6,99	75	0-0,1	33,33
96	42-45	H143-18	7,36	122	0-0,1	39,84
97	45-48	H144-18	7,29	84	0-0,1	44,44
98	48-51	H145-18	7,24	78	0-0,1	40,69
99	51-54	H146-18	7,3	85	0-0,1	34,01
100	54-57	H147-18	7,38	101	0-0,1	34,51
101	57-60	H148-18	7,36	90	0-0,1	31,14
102	60-63	H149-18	7,56	-100	0-0,1	32,00
103	63-66	H150-18	7,34	-142	0-0,1	38,10
104	66-69	H151-18	7,39	-112	0-0,1	47,97
105	69-72	H152-18	7,07	-45	0-0,1	69,57
106	72-75	H153-18	7,25	-197	0-0,1	70,00
107	75-78	H154-18	7,07	64	0-0,1	75,59
108	78-81	H155-18	7,63	-81	0-0,1	58,11
109	81-84	H156-18	7,95	-91	0-0,1	68,62
110	84-87	H157-18	7,57	-22	0-0,1	70,37
111	87-90	H158-18	7,43	-3	0-0,1	71,97
(Kern	0_3	H150-18			0_0 1	
5)112	0-3	11139-18	6,98	374	0-0,1	26,82
113	3-6	H160-18	6,95	428	0-0,1	29,72
114	6-9	H161-18	7,06	420	0-0,1	30,62
115	9-12	H162-18	6,98	382	0-0,1	32,08
116	12-15	H163-18	7,01	214	0-0,1	34,21
117	15-18	H164-18	7,03	89	0-0,1	34,51
118	18-21	H165-18	7,09	-108	0-0,1	36,75
119	21-24	H166-18	7,03	90	0-0,1	36,24
120	24-27	H167-18	7,16	80	0-0,1	34,80
121	27-30	H168-18	7,13	43	0-0,1	32,34
122	30-33	H169-18	7,24	42	0-0,1	41,26
123	33-36	H170-18	7,26	-150	0-0,1	61,68
124	36-39	H171-18	7,18	-6	0-0,1	36,12
125	39-42	H172-18	7,17	-24	0-0,1	33,33

						-
126	42-45	H173-18	7,08	-4	0-0,1	36,99
127	45-48	H174-18	7,09	-79	0-0,1	40,39
128	48-51	H175-18	7,17	-42	0-0,1	46,34
129	51-54	H176-18	7,08	-173	0-0,1	41,35
130	54-57	H177-18	7,08	-160	0-0,1	35,41
131	57-60	H178-18	7,12	-218	0-0,1	51,47
132	60-63	H179-18	7,11	-200	0-0,1	58,74
133	63-66	H180-18	7,51	-192	0-0,1	76,11
134	66-69	H181-18	7,43	-208	0-0,1	74,77
135	69-72	H182-18	7,34	-187	0-0,1	76,74
136	72-75	H183-18	7,46	-74	0-0,1	82,71
137	75-78	H184-18	7,55	-43	0-0,1	80,26
138	78-81	H185-18	7,56	-6	0-0,1	83,18
139	81-84	H186-18	7,38	14	0-0,1	84,68

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Hamburg, 7. Mai 2019

Samantha Warmuth