

# **Methylierte Arsen- und Antimonspezies in Böden und Sedimenten**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

von  
Lars Düster  
geboren in Velbert

Essen, März 2007

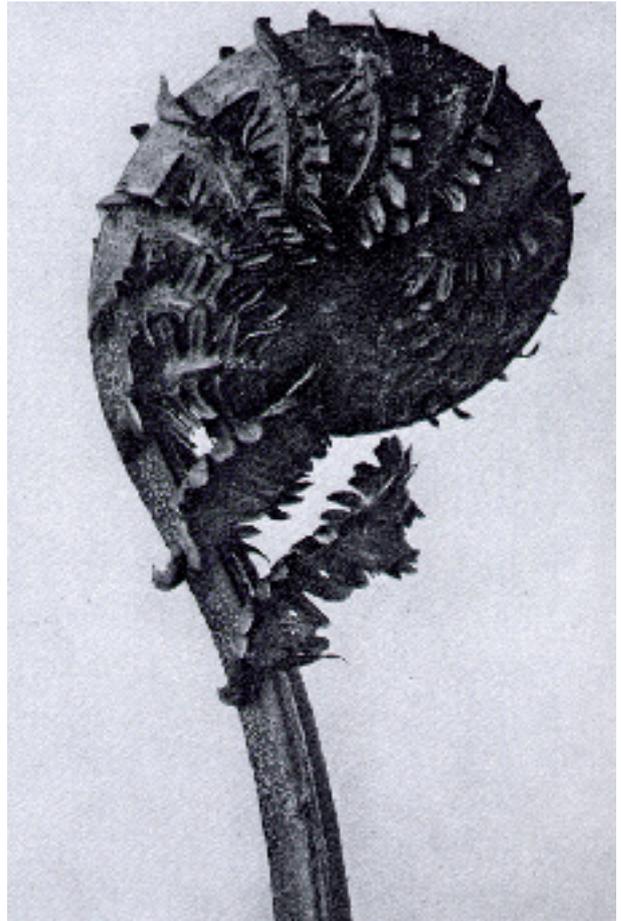
Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. T. Schrader

1. Gutachter: Prof. Dr. A. V. Hirner

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Shotyk

Tag der Abgabe: 13.3.2007

Tag der Disputation: 15.5.2007



*Matteucia struthiopteris*,  
von Karl Blossfeldt.

Für die Familie.



# Inhaltsübersicht

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Vorbemerkung zur Angabe und der Darstellung der Daten.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil.....</b>	<b>3</b>
<b>3 Methodisch-Experimenteller Teil.....</b>	<b>26</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>49</b>
<b>5 Ausblick.....</b>	<b>120</b>
<b>6 Zusammenfassung.....</b>	<b>121</b>
<b>7 Summary .....</b>	<b>126</b>
<b>8 Literatur.....</b>	<b>129</b>
<b>9 Anhang.....</b>	<b>145</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>191</b>



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil.....</b>	<b>3</b>
2.1 Anorganische Arsen- und Antimonspezies in der Umwelt.....	5
2.1.1 Anorganische Arsenspezies in der Umwelt.....	6
2.1.2 Anorganische Antimonspezies in der Umwelt.....	13
2.2 Organische Arsen- und Antimonspezies in der Umwelt.....	17
2.2.1 Organische Arsenspezies in der Umwelt.....	17
2.2.2 Organische Antimonspezies in der Umwelt.....	19
2.3 Analytik von Arsen und Antimon.....	20
2.3.1 Gesamtmetallanalytik.....	20
2.3.2 Speziesanalytik.....	21
2.4 Umwelttoxizität organischer und anorganischer Arsen- und Antimon-Spezies.....	23
<b>3 Methodisch-Experimenteller Teil.....</b>	<b>26</b>
3.1 Probenentnahmen, Probenaufbereitungen und Probenlagerung...	26
3.1.1 Probenentnahmen.....	26
3.1.2. Probenaufbereitung und Lagerung von Böden, Sedimenten, Schlämmen und Pflanzen für die Gesamtmetallanalytik.....	26
3.1.3 Probenaufbereitung und Lagerung für die Speziesanalytik	28
3.2 Laborversuche.....	29
3.2.1 Inkubationsversuch 1, einfacher Inkubationsversuch.....	29
3.2.2 Inkubationsversuch 2, Schüttelversuche.....	31
3.2.3 Inkubationsversuch 3, SOFIE®.....	33
3.2.3.1 SOFIE Aufbau und Technik.....	33
3.2.3.2 SOFIE Probenentnahme und Versuchdurchführung.....	36

---

3.3 Analytik.....	39
3.3.1 Gesamtmetall- und Pseudogesamtmetallanalytik.....	39
3.3.2 pH-Gradient Hydridgenerierung GC-ICP-MS.....	40
3.3.3 As und Sb III/V Speziierung.....	42
3.3.4 pH.....	43
3.3.5 Redox.....	43
3.3.6 Leitfähigkeit.....	43
3.3.7 Sauerstoffsättigung.....	43
3.3.8 Bestimmung des Glühverlustes.....	44
3.3.9 Boden- und Sedimentansprache.....	44
3.3.10 Bestimmung von Organismen.....	44
3.4 Toxizitätstests.....	44
3.4.1 Bestimmung der Toxizität von methylierten und anorganischen Arsen- und Antimonspezies auf die Grünalge <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	45
3.4.2 Bestimmung der Toxizität methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf <i>Lemna minor</i> (Kleine Wasserlinse) und <i>Wolffia arrhiza</i> (Zwerglinse).....	47
3.5 Bestimmung des Bestimmtheitsmaßes und der Irrtumswahrscheinlichkeit.....	48
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>49</b>
4.1 Methodenentwicklung.....	49
4.1.1 Probenaufbereitung und Lagerung.....	49
4.1.2 Entwicklung einer HG Methode für die simultane Bestimmung von As(III) und Sb(III) in flüssigen Matrices..	53
4.2 Screening.....	56
4.2.1 Böden und Sediment im Einzugsgebiet des Veybachs, Mechernich.....	57
4.2.2 Böden des Ruhrgebietes, Äcker und Gartenböden.....	60

---

4.2.3 Altstandorte.....	64
4.2.4 Schwebstoffe der Ruhr.....	65
4.2.5 Sedimente des Ruhrgebietes.....	73
4.2.6 Kanalisation.....	73
4.2.7 Böden und Sediment, ländliche Bereiche.....	74
4.2.7.1 Biebrza Nationalpark Polen.....	74
4.2.7.2 Normandie Contentin.....	74
4.2.8 Zusammenfassende Diskussion Screening.....	75
4.3 Laborversuche.....	77
4.3.1 Inkubationsversuch 1, Reaktorversuch.....	77
4.3.2 Inkubationsversuch 2, Schüttelversuch.....	79
4.3.3 Inkubationsversuch 3, SOFIE®.....	83
4.3.3.1 Veränderung der Mesofauna über die Versuchsdauer.....	84
4.3.3.2 Voruntersuchung des Probenentnahme- standortes.....	90
4.3.3.3 SOFIE Zelle1, Refernzzelle.....	90
4.3.3.4 SOFIE Zelle2a, anorganische Belastung.....	93
4.3.3.5 SOFIE Zelle2b, anorganische Belastung, Eutrophierung und Ansäuerung.....	97
4.3.3.6 SOFIE Zelle3a, anorganische Belastung und Ansäuerung.....	100
4.3.3.7 SOFIE Zelle 3b, anorganische Belastung und Eutrophierung.....	101
4.3.3.8 As und Sb III/V Spezies im auf 0,1 µm filtrierten Porenwasser der SOFIE Zelle 2b.....	102
4.3.3.9 MAs und MSb Gehalte im Feststoff vor und nach dem Versuch.....	106
4.3.3.10 Zusammenfassende Diskussion, SOFIE.....	106

---

4.4 Phytotoxizitätstests.....	108
4.4.1 Ergebnisse der ICP-MS Analytik.....	108
4.4.1.1 Überprüfung der Speziation im Verlauf der Toxizitätstests mit <i>Lemna minor</i> .....	108
4.4.1.2 Anreicherung von As und Sb durch <i>Lemna minor</i>	110
4.4.2 Ergebnisse der Toxizitätstests.....	112
4.4.2.1 Toxische Wirkung methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf die Grünalge <i>Selenastrum capricornutum</i> ....	112
4.4.2.2 Toxische Wirkung methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf die Wasserlinsen <i>Wolffia arrhiza</i> und <i>Lemna minor</i> .....	113
4.4.3 Zusammenfassende Diskussion der Toxizitätstests.....	118
<b>5 Ausblick.....</b>	<b>120</b>
<b>6 Zusammenfassung.....</b>	<b>121</b>
<b>7 Summary.....</b>	<b>126</b>
<b>8 Literatur.....</b>	<b>129</b>
<b>9 Anhang.....</b>	<b>145</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>191</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Gebiete mit erhöhten Arsenkonzentrationen. Links im Kasten steht jeweils die maximal gefundene Arsenkonzentration in mg/l, der nachfolgende Buchstabe zeigt das Umfeld der Quelle (n = natürlich, m = Erzabbau, a = landwirtschaftlich), die Zahl rechts gibt die Zahl der betroffenen Menschen an (Hug 2001).....	3
Abb. 3-1: Ehemalige Schießanlage.....	30
Abb. 3-2: Schemazeichnung SOFIE, oben: Querschnitt vertikal, unten: Verteilung der Porenwasserprobeentnahmestellen in der Wandung einer 1 Kompartiment Zelle, aus Vink (2002).....	33
Abb. 3-3: Miniaturesedimentkern SOFIE1.....	38
Abb. 3-4: Schema des Purge&Trap Systems mit GC, aus Diaz-Bone (2006).	40
Abb. 3-5: Größenvergleich <i>Lemna minor</i> und <i>Wolffia arrhiza</i> (Fotos und Bearbeitung, Dr. K. Küppers).....	46
Abb. 4-1: Vergleich der Konzentrationen verschiedener As und Sb Spezies bei unterschiedlicher Aufbereitung einer Bodenprobe.....	49
Abb. 4-2: Vergleich der Konzentration an MMAs und DMAs einer Bodenprobe bei unterschiedlicher Lagerung.....	51
Abb. 4-3: Vergleich der Konzentration an MMSb und DMSb einer Bodenprobe bei unterschiedlicher Lagerung.....	52
Abb. 4-4: Schema der Methodenentwicklung einer simultanen As(III) und Sb(III) Bestimmung, mittels HG-purge&trap-ICP-MS in wässriger Lösung.....	54
Abb. 4-5: Lage des Sandspülteiches Buchholzweiher zum Schacht Virginia und der Stadt Bergkamen.....	58
Abb. 4-6: Tiefenverlauf der MAs Spezies im Sediment des Buchholzweihers.	59
Abb. 4-7: Tiefenverlauf der MSb Spezies im Sediment des Buchholzweihers.	59
Abb. 4-8: MAs- und MSb-Spezieskonzentrationen in Äckern.....	61
Abb. 4-9: Jahrgang MAs- und MSb-Spezies Acker DU Friemersheim.....	62

---

Abb. 4-10: Verkürztes Gartenbodenprofil, Herten.....	63
Abb. 4-11: MAs-Spezies Konzentrationen eines Schießanlagenbodens.....	64
Abb. 4-12: MSb-Spezies Konzentrationen eines Schießanlagenbodens.....	64
Abb. 4-13: Schnittzeichnung Durchlaufzentrifuge Z61 CEPA, Ruhrverband 2002.....	65
Abb. 4-14 Sedimentationsbecken der Ruhr-Überwachungsstation-Hattingen.	67
Abb. 4-15: Gesamtabflussmengen (oben links) und Gesamt-MAs- sowie -MSb-Spezies in g Schwebstoffe (0,04-200 µm) pro Monat der Ruhr bei Hattingen.....	68
Abb. 4-16: Tagesmittelwerte Chlorophyll a Gehalt in µg/l und Trübung in FNU des Ruhrwassers zwischen 04.04 und 05.05, Überwachungsstation Hattingen Ruhr.....	69
Abb. 4-17: Mineralischer Schwebstoffanteil aufgetragen gegen den Abfluss am Pegel Hattingen Ruhr, Ruhrverband 2002.....	70
Abb. 4-18: Gesamtgehalte As und Sb Schwebstoffe Sedimentationsbecken Hattingen.....	72
Abb. 4-19: MOV Spezies im Sediment einer Regenwasserüberlauf- retentionsstrecke, mitaufgeführt methylierte Sn- und Te-Verbindungen sowie Mono- und Dibuthylzinn.....	73
Abb. 4-20: MAs Konzentrationen im zeitlichen Verlauf bei Inkubation eines Auenbodens manipuliert mit 10 µg/l As als $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ; Oben: Referenzversuch ohne Zusätze, Mitte: Konzentrationen Feststoffe, Unten: Konzentrationen Wasserphase.....	80
Abb. 4-21: MSb Konzentrationen im zeitlichen Verlauf bei Inkubation eines Auenbodens manipuliert mit 10 µg/l As als $\text{KSb}(\text{OH})_6$ ; Oben: Referenzversuch ohne Zusätze, Mitte: Konzentrationen Feststoffe, Unten: Konzentrationen Wasserphase.....	81
Abb. 4-22: Tiefenverläufe MMAs SOFIE 1-3b.....	84
Abb. 4-23: Tiefenverläufe DMAs SOFIE 1-3b.....	85

Abb. 4-24: Tiefenverläufe MMSb SOFIE 1-3b.....	86
Abb. 4-25: Tiefenverläufe DMSb SOFIE 2a-3b; SOFIE 1 Konzentrationen <NWG.....	87
Abb. 4-26: Dreifach methylierte Spezies von As und Sb SOFIE 2a-3b; nicht dargestellte Zellen Konzentrationen <NWG.....	88
Abb. 4-27: Tiefenverläufe As SOFIE 1-3b.....	89
Abb. 4-28: Tiefenverläufe Sb SOFIE 1-3b.....	91
Abb. 4-29: MOV Konzentrationen SOFIE2a dargestellt nach Tiefe und Zeit in $\mu\text{g/l}$ .....	93
Abb. 4-31: Tiefenverläufe Leitfähigkeit SOFIE 1-3b.....	94
Abb. 4-32: Tiefenverläufe pH SOFIE 1-3b.....	95
Abb. 4-33: Tiefenverläufe Redox SOFIE Zellen 1-3b.....	96
Abb. 4-30: MOV Konzentrationen SOFIE2b dargestellt nach Tiefe und Zeit in $\mu\text{g/l}$ .....	97
Abb. 4-34: Prozentuale Sauerstoffsättigung in der Wassersäule der SOFIE Zellen 1-3b.....	98
Abb. 4-35: MOV Konzentrationen SOFIE3a dargestellt nach Tiefe und Zeit in $\mu\text{g/l}$ .....	99
Abb. 4-36: MOV Konzentrationen SOFIE3b dargestellt nach Tiefe und Zeit in $\mu\text{g/l}$ .....	100
Abb. 4-37: Prozentualer Anteil As(III) an $\text{As}_{\text{tot}}$ im Porenwasser SOFIE Zelle 2b.....	102
Abb. 4-38: As(III) und $\text{As}_{\text{tot}}$ im Porenwasser der SOFIE Zelle 2b, nach Tiefen geordnet.....	103
Abb. 4-39: Veränderung der MMAs(III)-, As(III) und Sb(III)-Spezies- konzentration im Steinbergmedium bei Inkubation unter Versuchsbedingungen des Lemnatoxizitätstests.....	109

---

Abb. 4-40: Anreicherung von As und Sb durch <i>Lemna minor</i> im Lemna-toxizitätstest, rot = 3 mg/l MMAs(III); hell grün = 3 mg/l As(III); blau = 30 mg/l As(V); gelb = 100 mg/l Sb(III); dunkel grün = 100 mg/l Sb(V).....	111
Abb. 4-41: Maximale photochemische Ausbeute der Grünalge <i>Selenastrum capricornutum</i> , ausgedrückte als prozentualer Anteil zur korrespondierenden Kontrolle, nach 15 min (Quadrate), 24 h (Kreise) und 4 Tage (Dreiecke), n = 8 (nach Mölleken 2007).	113
Abb. 4-42: Auf der Zunahme der Anzahl der Fronds basierende Wachstumsrate von <i>Lemna minor</i> nach 4 (Kreise) und 7 Tagen (Vierecke), n = 3 pro Konzentration (nach Mölleken 2007).....	117
Abb. 4-43: Nekrosenbildung bei <i>Lemna minor</i> nach 7 Tagen bei A = Kontrolle; B = 0,1; C = 0,5; D = 1; E = 2; F = 4; G = 6 mg/l MMAs(III).....	119
Abb. 6-1: Die wichtigsten Arsen- und Antimonquellen in der Umwelt (rot) sowie die zentralen Ergebnisse (gelb) dieser und drei weiterer Studien.....	125
Abb. 9-1: Prozentuale Verteilung der Korngrößen der Schwebstoffe Sedimentationsbecken Hattingen, Ruhrverband.....	164
Abb. 9-2: Versuchsaufbau einfacher Inkubationsversuch mit Reaktor.....	166
Abb. 9-3: Reaktor mit Schwebstofffalle und Redoxelektrode, Detail.....	166
Abb. 9-4: Lage der Kläranlage Ölbachtal mit Teilen des Einzugsgebietes.....	167
Abb. 9-5: Kläranlage Ölbachtal, Detail.....	167
Abb. 9-6: Schönungsteichsediment, beprobt mit dem Russischen Moorbohrer (ARI, USA).....	169
Abb. 9-7: SOFIE Zellen und Zubehör im Laborabzug.....	169

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Durchschnittliche Konzentrationen von As und Sb in verschiedenen Umweltkompartimenten in mg/kg.....	6
Tab. 2-2: Anthropogene Quellen von As und Sb.....	11
Tab. 2-3: Häufig in der Literatur belegte Spezies der Elemente Arsen und Antimon in terrestrischen Ökosystemen (Gasphase, Feststoffphase und Wasserphase).....	18
Tab. 3-1: Mikrowellenprogramm für den uKW Aufschluss.....	27
Tab. 3-2: Einwaagen und Mischungsverhältnisse Inkubationsversuch 2, Schüttelversuch.....	32
Tab. 3-3: Manipulation der SOFIE Zellen.....	36
Tab. 3-4: Zeitlicher Verlauf der SOFIE Versuche.....	37
Tab. 3-5: Exakte Spezifizierung der As- und Sb-Verbindungen und die Abkürzungen, welche im toxikologischen Teil der Arbeit benutzt werden.....	45
Tab. 4-1: Prozentualer Anteil methylierter Spezies am Gesamtgehalt der schwebstoffbürtigen Sedimente.....	71
Tab. 4-2: Begleitparameter Inkubationsversuch 1.....	77
Tab. 4-3: Konzentrationen MAs- und MSb-Spezies Inkubationsversuch 1.....	78
Tab. 4-4: Ergebnisse der Voruntersuchung des Sedimentationsbereiches Kläranlage Ölbachtal.....	83
Tab. 4-5: Linearkorrelation As, Fe, Mn und Sb Gesamtgehalte SOFIE 1 und 2b.....	92
Tab. 4-6: Prozentualer Anteil der MAs- und MSb-Spezies am Gesamtgehalt des mikrofiltrierten Porenwassers der SOFIE Versuche, Anteile > 10 % sind gelb, Anteile > 1-10 % sind grün hervorgehoben.	105
Tab. 4-7 Lineare Korrelation MOV gegen den Gesamtgehalt des Elementes, zeitgleich und zeitversetzt (MOV Konz. des nachfolgenden Probenentnahmetages).....	106

---

Tab. 4-8: Bestimmtheitsmaß und Irrtumswahrscheinlichkeit Konzentration MAs und MSb gegen Begleitparameter (Alpha = 0,05).....	106
Tab. 4-9: Prozentuale Reduktion der maximalen photochemischen PSII Ausbeute der Grünalge <i>Selenastrum capricornutum</i> im Vergleich zur korrespondierenden Kontrolle bei der höchsten eingesetzten Spezieskonzentration (nach Mölleken 2007).....	114
Tab. 4-10: EC <sub>50</sub> -Werte der Grünalge <i>Selenastrum capricornutum</i> auf Basis der prozentualen Minderung der PSII Ausbeute zur korrespondierenden Kontrolle nach unterschiedlichen Belastungszeiten (nach Mölleken 2007).....	114
Tab. 4-11: EC <sub>50</sub> -Werte von <i>Wolffia arrhiza</i> , basierend auf der Wachstums- rate/Anzahl Fronds (nach Mölleken 2007).....	115
Tab. 4-12: EC <sub>50</sub> -Werte von <i>Lemna minor</i> , basierend auf der Wachstums- rate/Anzahl Fronds (nach Mölleken 2007).....	116
Tab. 9-1: Ergebnisse MAs Spezies des Aufbereitungsversuchs.....	145
Tab. 9-2: Ergebnisse MSb Spezies des Aufbereitungsversuchs.....	145
Tab. 9-3: Ergebnisse MAs Spezies Lagerung.....	146
Tab. 9-4: Ergebnisse MSb Spezies Lagerung.....	146
Tab. 9-5: Makronährelemente Woods Hole Medium.....	147
Tab. 9-6: Mikronährelemente Woods Hole Medium.....	147
Tab. 9-7: Weitere Lösungen Woods Hole Medium.....	148
Tab. 9-8: Zusammensetzung des modifizierten Steinbergmediums.....	148
Tab. 9-9: Screening, Äcker.....	149
Tab. 9-10: Screening, Gartenböden.....	150
Tab. 9-12: Screening, Böden Biebrza Nationalpark.....	150
Tab. 9-11: Screening, Altstandorte.....	151
Tab. 9-13: Screening, Böden der Halbinsel Contentin Frankreich.....	152
Tab. 9-14: Screening, Mechernich Buchholzweiher und Einzugsbereich Veybach/Burgveyerstollen.....	152

Tab. 9-15: Screening, Gehalte MOV Zentrifugenmaterial Baldeneysee	
Einlauf/Auslauf.....	154
Tab. 9-16: Screening, Sedimente Bereich Ruhrgebiet inkl. Gesamtgehalt.....	155
Tab. 9-17: Screening, Kanalisationsproben.....	158
Tab. 9-18: Screening, weitere Standorte Rhein- und Ruhreinzugsgebiet.....	159
Tab. 9-19: Screening, Sedimente Biebrza Nationalpark.....	159
Tab. 9-20: Screening, Jahresgang MAs und MSb Ackerboden	
DU Friemersheim.....	160
Tab. 9-21: Screening, Jahresgang MAs und MSb schwebstoffbürtige	
Sedimente, Sedimentationsanlage Hattingen, Ruhr.....	161
Tab. 9-22 Abfluss und Sedimentationsdaten (April 2004 - Mai 2005)	
Messstation Hattingen Ruhr, Ruhrverband.....	162
Tab. 9-23: MOV in Schwebstoffen (0,04 - 200 µm, April 2004 - Mai 2005)	
Messstation Hattingen Ruhr, Ruhrverband.....	162
Tab. 9-24: Korngrößenmessungen CILAS 1180 Nass, Schwebstoffe	
Sedimentationsbecken Hattingen, Ruhrverband.....	163
Tab. 9-25: MOV im zentrifugierbaren Schwebstoffanteil der Ruhr	
vor dem Durchfließen des Baldeneysees und danach.....	164
Tab. 9-26: Gesamtmetal(loid)gehalte Schwebstoffe im Jahresgang.....	165
Tab. 9-27: Ergebnisse Inkubationsversuch 2.....	168
Tab. 9-28: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 1.....	170
Tab. 9-29: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 2a.....	171
Tab. 9-30: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 2b.....	172
Tab. 9-31: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 3a.....	173
Tab. 9-32: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 3b.....	174
Tab. 9-33: Linearkorrelation Gesamtgehalte und Parameter SOFIE 1-3b.....	175
Tab. 9-34: Parameter SOFIE Experiment.....	176
Tab. 9-35: Gesamtmetallergebnisse SOFIE1.....	178
Tab. 9-36: Gesamtmetallergebnisse SOFIE 2a.....	180

Tab. 9-37: Gesamtgehalt SOFIE 2b.....	182
Tab. 9-38: Gesamtgehalt SOFIE 3a.....	184
Tab. 9-39: Gesamtgehalt SOFIE 3b.....	186
Tab. 9-40: $As_{tot}$ , As(III) und der prozentuale Anteil As(III) an $As_{tot}$ , As(V) [aus $As_{tot}-(MAs+As(III))$ ] und MAs, SOFIE Zelle 2b.....	188
Tab. 9-41: MAs- und MSb-Spezies Konzentrationen im Feststoffanteil der Zellen 1, 3a und 3b nach Ende des Versuches.....	189

---

## Abkürzungsverzeichnis

1w	1 Woche
2w	2 Wochen
abs. Stabw.	Absolute Standardabweichung
AFS	Atomfluoreszenz-Spektrometrie
As	Arsen
As <sub>tot</sub>	Arsengesamtgehalt
ATO	Antimony Trioxid
bzw.	beziehungsweise
DMAs	Dimethylarsen
DMSb	Dimethylantimon
DMX	Zweifach methylierte Metalloidspezies
EC <sub>50</sub>	Effektkonzentration 50 %
EI	Elektronenstoßionisation
ES	Elektronenspray
FEP	Perfluorethylenpropylen-Kopolymer
Fg	Feuchtgewicht
FNU	Formazine Nephelometric Einheit
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HDPE	Hochdichtes Polyethylenterephthalat
HG	Hydridgeneration
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
IAOIA	Internationale Antimonoxid Industrieassoziation
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit MS
ICP-CE-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Kollisionszelle und Linsensatz zur Analytik von Umweltmatrices mit MS
IIK	Interelement-Interaggregat-Kalibration
IS	Interner Standard

## XIV

---

Lf	Leitfähigkeit
LUA	Landesumweltamt
MAs	Methylierte Arsenspezies
MSb	Methylierte Antimonspezies
MX	Methylierte Metalloidspezies
MMA	Monomethylarsen
MMSb	Monomethylantimon
MMX	Einfach methylierte Metalloidspezies
min	Minute
MOV	Metalloidorganische Verbindungen
MS	Massenspektrometer
MTP	Mikrotiterplatte
MS/MS	Tandem Massenspektrometer
n	Anzahl von Wiederholungen oder Daten
NRW	Nordrheinwestfalen
NWG	Nachweisgrenze
P/A	Puls- zu Analogmodus
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PES	Polyethersulfon
PP	Polypropylen
RIZA	Rijkswaterstaat
rpm	Runden pro Minute
Sb	Antimon
Sb <sub>tot</sub>	Antimongesamtgehalt
SE	Größenausschluss
sek	Sekunde
s.h.	siehe
SOFIE	Soil Or Fauna Incubation Experiment

---

Tg	Trockengewicht
TMA <sub>s</sub>	Trimethylarsen
TMS <sub>b</sub>	Trimethylantimon
TMX	Dreifach methylierte Metalloidspezies
vgl.	Vergleiche
Wf	Wiederfindung
z.B.	zum Beispiel

Die Organometalloide werden nach dem folgenden Schema abgekürzt:

Der erste Buchstabe steht für die Anzahl der Alkylgruppen:

M = Mono; D = Di; T = Tri; Te = Tetra.

Der zweite Buchstabe steht für die Art der Alkylgruppe:

M = Methyl; E = Ethyl; B = Butyl.

MMA<sub>s</sub> = Monomethylarsen.

## **Vorbemerkung zur Angabe und der Darstellung der Daten**

Alle Angaben zu in dieser Arbeit verwendeten Mengen- und Konzentrationen sind auf die Masse des Metalloids bezogen.

Werte für Feststoffumweltproben sind auf das Trockengewicht bezogen, außer es wird ausdrücklich erwähnt. Die Darstellung der Daten des Screeningteils sind der Übersichtlichkeit und besseren Vergleichbarkeit halber im Anhang eine Nachkommastelle genau angegeben. Alle anderen Daten wie folgt dargestellt: X000; X00,0; X0,00; X,000; 0,X00; 0,0X0; 0,00X. Die Darstellung von Zahlen kleiner 0,000X erfolgt in der Exponentialschreibweise.

# 1 Einleitung

In der vorgelegten Arbeit wird das Auftreten, die Entstehung, die Verteilung sowie die Toxizität von methylierten und anorganischen Spezies der Metalloide Arsen und Antimon beschrieben. Das Studium metalloidorganischer Verbindungen (MOV) in Böden und Sedimenten wird, nach dem aktuellen Wissensstand, eindeutig dem Forschungsbereich der Biogeochemie zugeordnet. Das Thema schließt die biologische Umwandlung anorganischer Spezies, die eine Änderung des umweltrelevanten Verhaltens der Elemente, im Hinblick auf ihre Mobilität und Toxizität zur Folge hat, ein.

C. A. Cutter, nennt in seinem Artikel: „Biogeochemistry: now and into future.“ (Cutter, 2005) das Erscheinen des Kluwer Journals “Biogeochemistry” vor 20 Jahren als das erste offizielle „Lebenszeichen“ dieser, somit noch recht jungen, wissenschaftlichen Disziplin. Allein 2003 wurden „600 peer-reviewed articles“ mit den Schlagworten „biogeochemistry“ und „biogeochemical“ veröffentlicht. Dies unterstreicht die aktuelle Vitalität dieser Forschungsrichtung. Gleichzeitig bemängelt der Autor: “However closer examinations of this practice shows the studies are largely BIOgeochemistry, bioGEOchemistry, or biogeoCHEMISTRY; a balanced approach is seldom part of these studies“. Eines der vorrangigen Ziele dieser Arbeit ist einen Ausgleich zwischen den einzelnen Disziplinen, für ein besseres Verständnis der Biomethylierung in der Umwelt, zu verwirklichen.

Den Roten Faden der Arbeit bilden die Elemente Arsen und Antimon. Die Arbeit gliedert sich in drei Hauptthemen (1) Auftreten und Verteilung im Screeningteil, (2) Entstehung und Verlagerung im Laborversuchsteil und (3) Toxizität bezüglich umweltrelevanter Expositionsszenarien. Isoliert betrachtet werden die einzelnen Unterpunkte dem zuvor von Cutter genannten Anspruch nicht gerecht, jedoch in ihrem Zusammenspiel decken sie sicherlich einen weiten Bereich der Biogeochemie der beiden Elemente ab.

Im ersten Jahr der Arbeit wurde ein detaillierter Einblick in die in der Umwelt vorkommenden Konzentrationen erarbeitet, um mögliche Hotspots und Gefährdungsszenarien für Organismen abzuleiten (Duester et al. 2005 und Duester et al 2007a).

Die Ergebnisse und Erfahrungen aus diesem Jahr wurden in Laborversuche übertragen mit dem Zweck unter kontrollierten Bedingungen die standortspezifischen Parameter bei

der Bildung von MOV in Böden sowie Sedimenten möglichst genau zu erfassen - um somit mehr über die Verlagerbarkeit der MOV auszusagen zu können (Düster et al. 2007b).

Im dritten Jahr wurden die für die Beurteilung der ökotoxikologischen Relevanz der chemischen Spezies dringend benötigten und derzeit nicht verfügbaren toxikologischen Kenngrößen ermittelt, ohne die eine geochemische/ökologische Bewertung nicht sinnvoll ist (Küppers et al. 2007 und Düster et al. 2007c).

Betont sei an dieser Stelle, dass es auf Grund der vorherrschenden analytischen Praktiken kaum vergleichende Untersuchungen der MOV der Elemente Arsen und Antimon in der Umwelt gibt. Somit existiert zwar ein reichhaltiges Spektrum an Literatur bezüglich der Biogeochemie für jedes einzelne Element, jedoch sind Untersuchungen rar, die in einem Experiment oder Screening beide Elemente und ihre Spezies behandeln - wie es in dieser Arbeit der Fall ist. Wurden die beiden Elemente, auf Grund ihrer scheinbaren Ähnlichkeit, früher häufig in ihrem Verhalten in der Umwelt gleichgesetzt, so kann hier gezeigt werden dass diese Gleichsetzung nicht haltbar ist. Zu einem Verständnis des Umweltverhaltens der methylierte Arsen- und Antimonspezies kann diese Arbeit beitragen, da hier zum ersten Mal für Antimon Daten zur Löslichkeit methylierter Spezies in Porenwässern erarbeitet wurden. Informationen über das Lösungsverhalten methylierter Spezies sind die Grundlage für das Verständnis des biogeochemischen Kreislaufes eines Elementes, durch das der Mensch in der Lage ist Gefahren für die Umwelt und sich selbst zu erkennen und gegebenenfalls zu kontrollieren.

## 2 Theoretischer Teil

In weiten Teilen der Welt stellte und stellt Arsen im Trinkwasser eine akute Bedrohung für das Leben und die Gesundheit tausender von Menschen dar. Am bekanntesten sind Regionen in Taiwan, Chile, Argentinien, Mexiko, Ghana, Ungarn, der Mongolei, Indien, Bangladesch und den USA, Abb. 2-1. Wenig untersuchte Verdachtsflächen befinden sich in Nepal, Pakistan, Thailand, Laos, Kambodscha und Sumatra (Berg et al. 2002; Wang 2004).

Somit existiert eine Vielzahl von Studien zum Thema „Geochemical cycling“ für Arsen. Für Antimon fehlen diese Studien. Beim Vergleich der Trefferzahlen der Suchbegriffe „arsenic“ und „antimony“ für Veröffentlichungen im ISI Web of Knowledge, zeigt sich zwischen 1993 und 2006 ein recht konstantes Verhältnis von ~ 1 : 2 zugunsten von Arsen. Im Zusammenhang dieser Begriffe mit umweltbezogenen Studien „arsenic/antimony and environ\*“ nimmt die Häufigkeit der gefundenen Artikel ab, so stehen 2037 Artikel für As nur 460 Artikel für Sb

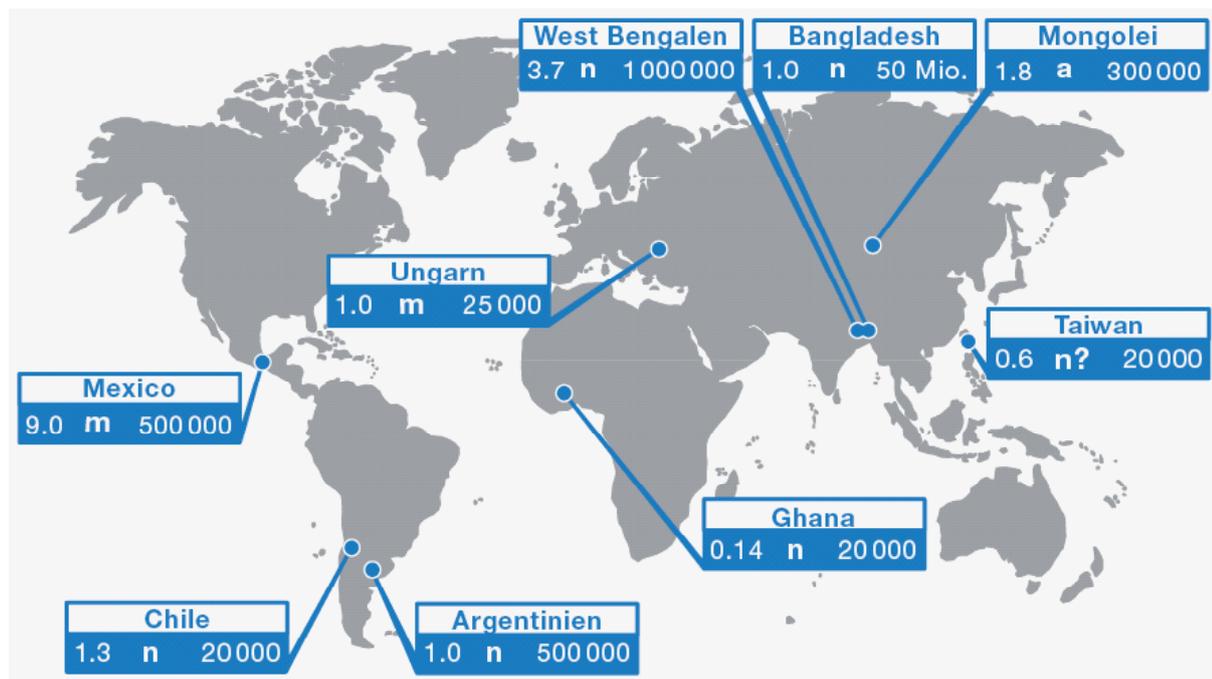


Abb. 2-1: Gebiete mit erhöhten Arsenkonzentrationen. Links im Kasten steht jeweils die maximal gefundene Arsenkonzentration in mg/l, der nachfolgende Buchstabe zeigt das Umfeld der Quelle (n = natürlich, m = Erzabbau, a = landwirtschaftlich), die Zahl rechts gibt die Zahl der betroffenen Menschen an (Hug 2001).

gegenüber. Dies ergibt sich aus dem Fehlen flächenhafter Kontamination von Böden und Trinkwasser mit Sb. Es kommen zwar lokale Anomalien geologischer oder anthropogener Natur vor (z.B. in Algerien), jedoch fristete Antimon lange Zeit in der Forschung ein Dasein

im „Schatten des Arsens“, hervorgerufen durch seine geringere Häufigkeit, denn As ist ca. 10 mal häufiger in der Erdkruste vorhanden (Reglinski 1998) sowie durch die allgemein geringere Löslichkeit seiner Salze. In den letzten Jahren wurden einige herausragende Arbeiten im Bereich der Geochemie zum Thema Antimon verfasst: Sloof (1992), Norman (1998), Filella et al. (2001, 2002) sowie Shotyk et al. (2005). Ein internationaler Workshop in Heidelberg und ein daraus folgendes Special Issue in JEM (Journal of Environmental Monitoring, 2005) machten ein wenig mehr Informationen über die Biogeochemie des Antimons zugänglich.

Einen kurzen Überblick über das Umweltverhalten von As und Sb geben die vier folgenden Unterkapitel. Folgende Themenbereiche bleiben mit wenigen Ausnahmen weitestgehend ausgeblendet: Humantoxikologie und Humanmetabolismus der beiden Elemente, Mechanismen der Metabolisierung, Verfügbarkeitsstudien und Elutionstests, die weltweite Arsenkrise, Remediation. Vielmehr wird die vorhandene Literatur in Bezug auf das Kernthema dieser Arbeit, methylierte Spezies von As und Sb in Böden und Sedimenten, fokussiert.

Zuvor muss die Frage erläutert werden, warum Sedimente und Böden als Untersuchungsobjekt ausgewählt wurden. Eine einfache allgemeingültige Definition für rezente Böden und rezente Sedimente kann lauten: Sie stellen die oberste belebte Schicht der Geosphäre dar. Dem gegenüber würden, nach dieser Definition, die fossilen Böden und Sedimente stehen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sind, wenn von Böden und Sedimenten die Rede ist, die rezenten gemeint. Sowohl Böden als auch Sedimente stellen heterogene dreidimensionale Körper dar, welche in Ihrer Matrix alle drei physikalischen Zustände vereinigen;

- (1) fest (Skelettanteile, tote und lebendige biologische Masse);
- (2) flüssig (Porenwasser, Körpersäfte);
- (3) gasförmig (geogene Exhalationen, atmosphärische Gase, Gase aus biologischen und chemischen, katabolen- und anabolen Prozessen).

Dies hat zwei grundlegende Konsequenzen. Abhängig von ihrer Genese, zeigen Sedimente und Böden eines eng umfassten geographischen Bereiches, eine hohe Individualität und Heterogenität, welcher man in den Umweltwissenschaften zwar mit allgemeingültigen Kategorisierungen begegnet (z.B. Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft 1994,

WRB 2006), welchen man jedoch nie wirklich im Detail gerecht wird. Daraus ergibt sich ein Problem für die Analytik, da diese Individualität und Heterogenität in repräsentativer Weise durch die Probenentnahme und Probenaufbereitung abgebildet werden muss.

Was macht Böden und Sedimente als biogeochemisches Untersuchungsobjekt trotz dieser Probleme so interessant? Zum einen besitzen sie eine „Gedächtnisfunktion“ für natürliche und anthropogene Vorgänge und Belastungen. Ein gutes Beispiel sind hier die Moor- und Sedimentbohrkerne (z.B. Shotyk 1994). Zum anderen sind sie mäßig dynamische Systeme und stellen somit eine Vernetzung der biologischen und geologischen Zeitrechnung dar. Abhängig von der Art der Belastung und der Beschaffenheit des Bodens/Sedimentes können sie als Senke oder Quellen von Schadstoffen fungieren. Für viele unterschiedliche Arten von Böden und Sedimenten sind Aufnahmekapazitäten, Speicherkapazitäten und Freisetzungsmechanismen in das Porenwasser untersucht worden – zumeist jedoch für die „klassischen“ Schwermetalle wie z.B. Cd, Cr oder Pb (Förstner 1974, Calmano 2001, Vink 2002).

Der derzeitige Forschungsstand für Antimon und Arsen in Böden und Sedimenten wird nun in einer kurzen Zusammenfassung dargestellt.

## 2.1 Anorganische Arsen- und Antimonspezies in der Umwelt

Die enge Verwandtschaft der beiden Elemente wird durch einen Blick auf das Periodensystem der Elemente deutlich. Antimon steht direkt unter Arsen in der Stickstoffgruppe. Arsen hat somit die  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$  Elektronenkonfiguration und die mittlere Atommasse 74.92, Antimon die  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$  Elektronenkonfiguration und die mittlere Atommasse 121.76. Die Oxidationsstufen (III) und (V) sind für beide Elemente die umweltrelevantesten. Für beide Elemente überlagert die anthropogene Freisetzung die natürliche. Eine Zusammenfassung ihrer Häufigkeit in verschiedenen Umweltkompartimenten gibt Tab. 2-1. Generell dienen diese Angaben aufgrund des Schwankungsbereichs nur als Anhaltspunkte. Auffällig ist, dass sobald der anthropogene Bereich betroffen ist, hier repräsentiert durch die Konzentrationen im Klärschlamm und den globalen Interferenzfaktor (Verhältnis globaler anthropogener zum natürlichen Stofffluss), sich das Verhältnis zwischen As und Sb, in welchem normalerweise As immer eine bis zwei Größenordnungen höher konzentriert ist, hin zum Sb verschiebt. Nimmt man die an arktischen Eiskernen ermittelten Daten von

Tab. 2-1: Durchschnittliche Konzentrationen von As und Sb in verschiedenen Umweltkompartimenten in mg/kg.

Kompartiment	As	Sb
Erdkruste	2-3 <sup>(1,2)</sup>	0,2-0,3 <sup>(1,4)</sup>
	X mg/kg -X% <sup>(3)</sup>	0,1-1 <sup>(5)</sup>
Böden	2-20 <sup>(1,3)</sup>	0.05-200 <sup>(6)</sup>
	1-40000 <sup>(3)</sup>	0,5-1,5 <sup>(2,3)</sup>
Sedimente	10 <sup>(4)</sup>	0,4 <sup>(3)</sup>
Klärschlämme	3-30 <sup>(3)</sup>	4-20 <sup>(2,3)</sup>
globaler Interferenzfaktor	2786 <sup>(5)</sup>	3878 <sup>(5)</sup>
Angaben nach:	<sup>1</sup> Hirner et al. 2000	<sup>2</sup> Merian 1984
	<sup>3</sup> Alloway 1999	<sup>4</sup> Craig 2003
		<sup>5</sup> Blume 1992
		<sup>6</sup> Fiedler und Rösler 1993

Shotyk und Krachler hinzu (Shotyk et al. 2005 und Krachler 2005) so muss dieses Bild für Antimon noch deutlich in Richtung anthropogener Mobilisierung verschoben werden. Die Massive anthropogene Mobilisierung ist der Grund dafür, dass heute beide Elemente von den meisten Umweltbehörden als prioritäre Schadstoffe geführt werden. Ausführliche Zusammenfassungen zum Thema Geochemie der beiden Elemente finden sich bei Hirner et al. (2000) und Alloway (1999). Der MCL (Max. Contaminant Level) für Sb im Trinkwasser liegt bei 6 µg/l und für As bei 10 µg/l für Trinkwasser (EPA, <http://www.epa.gov>). Weniger deutlich ist die Lage in der EU: Beide Elemente tauchen in der Liste II der prioritären Stoffe, der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG, auf. Antimontrioxid wird im Moment in Form eines Riskassesments, welches 2007 abgeschlossen werden soll, durch das EU Mitglied Schweden genauer untersucht. Bis dahin gilt für As und Sb der Grenzwert 10 µg/l und 5 µg/l (Richt- und Grenzwerte 2006).

### 2.1.1 Anorganische Arsenspezies in der Umwelt

Arsen hat eine ausgesprochen lange Geschichte der anthropogenen Nutzung. Weltweit verwendeten die frühen Kulturen (z.B. in Asien ca. 5000 v.Chr.) Arsen hauptsächlich als Zugschlagstoff für Legierungen und als Farbpigmentbeimischung z.B. in Schminke (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Ebenfalls recht früh scheint das Wissen um die pharmakologische Wirksamkeit sowie über die Toxizität entstanden zu sein, wobei As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Arsenik die interessanteste und wich-

tigste Verbindung im Hinblick auf den Menschen ist. Nach Römpp 1946 ist das weiße, geschmack- und geruchlose Arsenikpulver für einen Großteil der geschichtlich überlieferten Giftmorde verantwortlich, jedenfalls bis zu dem Zeitpunkt, an dem die analytische Chemie in der Lage war, Arsen sicher auch in Spuren in Humanproben zu detektieren. Die erste Reindarstellung schreibt der Autor zwei arabischen Chemikern ca. 700 n. Chr. zu. In der Therapie wurde Arsenik in Einzeldosen um 0,1 mg zur allgemeinen Stärkung von Mensch und Tier eingesetzt (z.B. Böhm 1935). Arsenik wurde missbraucht, um Nutztiere vor dem Verkauf betrügerisch zu stärken. Früh wurden Abweichungen zwischen einzelnen Menschen in der Verträglichkeit des Arsens notiert. Eine Gewöhnung bei Arsenikern (Menschen die sich Arsenik kontinuierlich in steigenden Dosen zuführen, zur Steigerung der körperlichen Leistungsfähigkeit im Bereich des Erzgebirges und der Steiermark) führte zu einer Unempfindlichkeit auch gegen hohe Arsendosen. Wie wenig andere Elemente fand Arsen seinen Weg als Gift in die Kultur; z.B. in dem angelsächsischen Weihnachtslied „You are a mean one Mr. Grinch“ wo es heißt: „You’re a three decker sauerkraut and toadstool sandwich with arsenic sauce!“ oder in dem Bühnenstück von Joseph Kesselring: „Arsenic and Old Lace“ – „Arsen und Spitzenhäubchen“. Diese, zum Teil, tragische Prominenz ist letztlich zurückzuführen auf die Umweltchemie und die Biochemie.

Eine grundlegende und herausragende Stellung in der Arsen Umweltforschung nehmen die beiden von Prof. Niragu editierten Bände „Arsenic in the Environment“ ein (Niragu 1994).

Mehr als 240 verschiedene Minerale konnten für Arsen bestimmt werden (Hauptsächlich sulfidischer Natur oder mit andern Metall(oid)en assoziiert). Die häufigsten Arsenminerale der Mischsulfide sind Arsenopyrit ( $\text{FeAsS}_2$ ), Realgar ( $\text{AsS}$ ), Niccolit ( $\text{NiAs}$ ), Orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) oder Cobalit ( $\text{CoAsS}$ ). Als Oxidationsprodukte dieser Minerale entstehen sekundäre Minerale wie Arsenoxid  $\text{As}_2\text{O}_3$  (kubisch: Arsenolith, monoklin: Claudetit) oder Metallmischoxide wie Scorodit ( $\text{FeAsO}_4$ ).

Die in der Hydrosphäre wichtigsten anorganischen Arsenverbindungen sind die arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) und die Arsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) bzw. deren Salze, die Arsenite und Arsenate, des weiteren Arsentri- und pentoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) und Arsensulfide. As(III) liegt im neutralen pH-Bereich in wässriger Lösung (pH 6 - 8) ungeladen als arsenige Säure vor ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ). Im

Unterschied dazu liegt As(V) als ein- oder zweifach geladenes Anion vor ( $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$  oder  $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ ). Dieses Detail bewirkt deutliche Unterschiede im Verhalten der beiden anorganischen Spezies in der Umwelt.

Für die Pedosphäre beschreibt Matschullat (2000) eine gute Retention für Arsen in Ton- und  $\text{C}_{\text{org}}$ -reichen Böden. In anaeroben Böden liegt As dem Autor zufolge hauptsächlich in Form von  $\text{AsO}_4^{3-}$  vor. Hier nennt er eine direkte Korrelierbarkeit für die Bindungsstärke des Arsens und den Arsengehalt, dem Gehalt an Bindungspartnern in der Bodenmatrix und der Retentionszeit des Arsens im Solum. Außerdem wird die folgende Spezierung nach den pH-Werten prognostiziert:

- (1) saure Böden: Dominanz von Al- und Fe-Arsenaten;
- (2) basisch/schluffige Böden: Dominanz von Kalziumarsenat.
- (3) Als volatile Komponente kann  $\text{AsH}_3$  aus anoxischen Böden und Sedimenten austreten.

Die Verlagerung in die Flüssig- und die Gasphase durch eine Biomethylierung wird nicht thematisiert. Adriano 2001 bestätigt die vorher getätigten Angaben und ergänzt sie in den folgenden Punkten:

- (1) Als verallgemeinernde Aussage wird As(III) schlechter an die Boden-/Sedimentmatrix gebunden als As(V). Somit kommt der As(III) Oxidation eine zentrale Rolle in der Umwelt zu, bei welcher Mn(IV) und Fe(III), vorhanden auf mineralischen oder organischen Oberflächen als Oxide/Hydroxide, den Prozess katalysieren.
- (2) As(III) ist löslicher, mobiler und toxischer als As(V).
- (3) In stark reduzierenden Bereichen erfolgt eine Präzipitation von As in Form von Arsensulfiden. Es kann bei Änderung des Redoxzustandes leicht oxidativ remobilisiert werden.
- (4) Die umweltrelevantesten konkurrierenden Anionen um Bindungsplätze sind  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; damit kann Düngen eine As-Auswaschung zur Folge haben. Kalkungsmaßnahmen von arsenbelasteten Böden können eine erhöhte Verfügbarkeit des Arsens durch die Überführung in Ca-Arsenate zur Folge haben.

Kabata-Pendias und Pendias (1984) nennen als Hauptsenken für Arsenate in Böden Ton-

minerale, Polyphosphate, Huminstoffe und Fe-/Mn-/Al-Oxide/Hydroxide.

Sadiq (1995) hat die Arsenspeziation in Böden in einem Review sehr genau beleuchtet und hat die Wichtigkeit der Al-, Mn- und Fe-Oxide/hydroxide (neben den biologische vermittelten Prozessen), sowohl für Adsorptionsvorgänge, als auch für die Oxidation von As(III), betont. Die genauen Sorptions- und Redoxprozesse an Mn-Oxiden und Fe-hydroxiden beleuchtet Tretner (2003) am Beispiel von Grundwasser. Hier wird als Erklärungsmodell für Mn die zweistufige Oxidation (Mn(IV)-Mn(III)-Mn(II)) des As(III) zu As(V) unter Freisetzung des Mn(II) mit Rückfällung im oxischen- und ohne im anoxischen Milieu beschrieben. Als weniger eindeutig wird der Mechanismus der Fe(III)- assistierten Oxidation beschrieben, die ein maßgeblicher Faktor in der Umwelt ist. Wie bereits angeklungen, spielen auch biologische Vorgänge im anorganischen Arsenkreislauf eine Rolle. In seinen Arbeiten 2003 und 2005 geht Oremland genauer auf die Funktion ein, die Mikroorganismen bei der As- Oxidation und -Reduktion in Grundwasserleitern spielen können. Generell gibt es verschiedene Gruppen von Mikroorganismen, welche in der Lage sind, As zu reduzieren oder zu oxidieren. Dies beeinflusst das Lösungsverhalten des Arsens in Sedimenten und Aquiferen. Im Spezialfall der Trinkwasserbrunnen in Südostasien geht der Autor davon aus, dass eine Prozessverstärkung durch Sauerstoffeinträge sowie Stickstoff- und Phosphatkontaminationen auftritt. In einem mehrstufigen multivarianten Prozess haben die wechselnden Grundwasserstände einen wichtigen Einfluss auf anorganische und biologische Prozesse bei der Mobilisierung. Mikroorganismen, die in der Lage sind Arsen für ihren respiratorischen Stoffwechsel zu nutzen, sind nicht auf Grundwasserleiter beschränkt und treten genauso in Böden und Sedimenten auf. Nicholas et al. (2003) fassen in ihrem Review die folgenden, für diese Arbeit relevanten, mikrobiologischen Ergebnisse zusammen:

- (1) In der Wasserphase können ebenfalls sekundäre Einflussgrößen wie der Nitratgehalt, über die Oxidation von Fe(II) sowie die anschließende Fällung und die damit verbundene Kopräzipitation von As, von Bedeutung sein.
- (2) Als terminaler Elektronenakzeptor kann As von unterschiedlichen Organismen, in verschiedenen Umweltbereichen genutzt werden.
- (3) Weitere wesentliche mikrobiologische As Transformationsprozesse sind die dissimilatorische Eisenreduktion, die dissimilatorische Sulfatreduktion, die mikrobiologische

Oxidation und natürlich die Methylierung.

Überblicke möglicher Quellen von Arsen, Grenzwerte und Konzentrationsangaben für Böden, Wasser und Sedimente finden sich neben den bereits genannten Literaturquellen zusätzlich bei Yan-Chu (1994); Bhumbra und Keefer (1994), Polmear (1998), Young und Braids (2003), Watt und Lee (2005) sowie Ning (2005). Die anthropogenen Quellen sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Die natürlichen Quellen lassen sich für Böden und Sedimente auf das Muttergestein und vulkanische Exhalationen reduzieren. Nur sehr wenige Autoren nennen die zu erwartende oder belegte Speziation. Eine Zusammenfassung der hier dargestellten Daten für Böden und Sedimente lautet wie folgt: In der Wasserphase vorliegendes  $\text{As}_2\text{O}_3$  (zum Beispiel aus Verbrennungsprozessen nach Deposition) wird biologisch oder chemisch oxidiert und adsorbiert an bzw. präzipitiert mit hydratisierten Eisen-/Manganoxiden. Eine biologische oder anorganische Reduktion von As(V) kann auch unter nicht reduzierenden Bedingungen erfolgen. In aeroben Bereichen kann nun eine oxidative biologische oder anorganische Rückfällung oder in anoxischen Bereichen eine Fällung als Sulfide erfolgen. Als Sulfide gefällt kann eine oxidative Rücklösung bei Änderung der Umweltbedingungen oder durch eine biologische Umsetzung von strikten oder fakultativen Anaerobiern ( $\text{AsH}_3$ -Bildung) erfolgen. Eine Methylierung scheint in allen Bereichen möglich zu sein.

Tab. 2-2: Anthropogene Quellen von As und Sb.

Prozeß/Quelle	Sb	As
Bergbau	X <sup>1,11</sup>	X <sup>3,6-12</sup>
Schmelz-/Röstungs-/Verbrennungsprozesse	X <sup>1,2</sup> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>11</sup>	X <sup>3,6-12</sup>
Halbleiter-/Elektroindustrie	X <sup>1</sup> , SbH, Antimonide z.B. As/Ga/ Al <sup>10,12</sup>	X <sup>3,7,8,9</sup> , AsH <sub>4</sub> , Arsenide z.B. Ga <sup>12</sup>
Metallindustrie (Härtung/Veredelung)	X <sup>1,2,10,11</sup> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>12</sup>	X <sup>3,4,7-12</sup>
Batterien	PbSb-spezies <sup>1,2,10</sup>	X <sup>7,8</sup> , PbAs-spezies <sup>9</sup>
Flammschutz (Papier/Textil/Plastik)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1,2,11,12</sup>	X <sup>11</sup>
Kabelummantelungen	X <sup>1,2,10</sup>	X <sup>3,4,6</sup>
Farbpigmente	X <sup>1,2,10</sup>	X <sup>3,4,6</sup>
Glasindustrie (Färben und Entfärben)	X <sup>1,10</sup> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>12</sup>	X <sup>3,4</sup> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Se, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Petrochemie (Olefine)	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>1,12</sup>	X <sup>7</sup>
Pharmazeutik	X <sup>1,11,12</sup> Protozoen, Abführ- und Brechtmittel metallisch oder Tartrat <sup>2</sup>	X <sup>3,4,7,10,11,12</sup>
Personal Care Produkte	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Mascara <sup>2</sup> , X <sup>10</sup>	X <sup>12</sup>
Waffen/Munition	X <sup>1,2,10</sup>	X <sup>3,10,12</sup>
X = Quelle benennt die chemische Spezies nicht		
1 Fiella et al. 2001	7 Ning 2005	
2 Shoty et al. 2005	8 Yan-Chu 1994	
3 Matschullat 2000	9 Bhumbia und Keefer 1994	
4 Adriano 2001	10 Polmear 1998	
5 Tretner 2003	11 Regelinski 1998	
6 Oremland und Stolz 2003	12 Hirner et al. 2000	

Tab. 2-2: Anthropogene Quellen von As und Sb Forsetzung.

Prozeß/Quelle	Sb	As
Automobile und Automobilbremsen	X <sup>2</sup>	
Vulcanisierung	X <sup>2</sup>	
Pyrotechnik	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup> ,As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> <sup>12</sup>
Keramik	X <sup>2</sup>	X <sup>6</sup>
PET Herstellung (Katalysator)	X <sup>2</sup>	
Zementindustrie		X <sup>3</sup>
Kompost/Dünger/Kalkung/ Tierfütterzuschläge		X <sup>8,9,12</sup> u.a. Roxarson
Deponien		X <sup>3,8</sup>
Holzschutz		X <sup>3,6,7,8,9,11,12</sup>
Färben und Gerben		X <sup>3</sup>
Pestizide, Herbizide, Fungizide		X <sup>3,4,6,7,8,9,11,12</sup> z.B. chromatiertes Kupferarsenat
Anthropogene Brände		X <sup>5</sup>
Klärschlämme		X <sup>9</sup>
X = Quelle benennet die chemische Spezies nicht		
1 Fiella et al. 2001	7 Ning 2005	
2 Shoty et al. 2005	8 Yan-Chu 1994	
3 Matschullat 2000	9 Bhumbala und Keefer 1994	
4 Adriano 2001	10 Polmear 1998	
5 Tretner 2003	11 Regelinski 1998	
6 Oremland und Stolz 2003	12 Hirner et al. 2000	

### 2.1.2 Anorganische Antimonspezies in der Umwelt

Neben der Verwitterung von Antimonmineralen wie Stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  häufigstes Antimonmineral), Valentinit (orthorhombisch,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Senarmontit (kubisch,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) oder Kermesit ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ) und der Deposition nach Vulkanausbrüchen sind heute die wichtigsten Quellen für Antimon in Böden und Sedimenten anthropogenen Ursprungs (Tab. 2-2). Shotyk et al. (2005) nennen 7 seltene silikatische-, 113 sulfidische und 35 Oxid-, Halid- und Hydroxid-Mineralen. Des Weiteren ist Antimon als Beimischung in vielen weiteren sulfidischen Mineralen zu finden und insbesondere in sulfidischen Bleierzten vertreten.

Analog zum Arsen sind als dominierende Spezies im oxischen Milieu Sb(V)-Spezies und im anoxischen Sb(III)-Spezies zu erwarten. In pH neutraler Lösung liegt, ebenso analog zum As, Sb(V) als negative geladene Spezies  $\text{Sb(V)(OH)}_6^-$  und Sb(III) als neutrale Spezies  $\text{Sb(OH)}_3$  vor. In anoxischen Bereichen können zudem unlösliche (z.B.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) und lösliche  $(\text{SbS}_2)_2^-$  Sulfide gebildet werden. Die Löslichkeit von Sb-Oxiden ist sehr niedrig. Dies ist von Interesse, da viele Anwendungen auf  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zurückgreifen und partikulär gebundenes Antimon in der Atmosphäre zu Antimontrioxid oxidiert werden kann (Filella 2005). Generell ist der atmosphärische Ferntransport für die globale Ausbreitung von Sb wichtig. So schreibt Krachler (2005) zu Untersuchungen an Hochmoorbohrkernen: "Diese Untersuchungen, durchgeführt an Standorten in ganz Europa wie Schweiz, Dänemark, Shetland- und Färöer-Inseln, zeigten uns, dass die Chronologie und Intensität der atmosphärischen Antimonverschmutzung in Europa seit der Römerzeit jener von Blei ähnelt. Mit anderen Worten: Unsere Studien belegen, dass seit mindestens 2000 Jahren Antimon in die Umwelt eingetragen wird und sich über weite Distanzen in ganz Europa ausgebreitet hat. Das Ausmaß der Antimonverschmutzung und eine mögliche globale Relevanz blieben jedoch bis dato völlig unklar."

Der Versuch einer theoretischen Annäherung an das Problems der anorganischen Spezierung von Sb(III)/(V) in natürlichen Wässern wird von Filella und May (2003) in Form eines Computer basierten Spezierungsmodells unternommen. Dargestellt werden sämtliche mehr oder minder umweltrelevanten anorganischen Spezies. Die Anwendung eines solchen Modells findet spätestens in biologischen Vorgängen ihre Limitation. Dienlicher als Überblick über das Umweltverhalten von Sb sind die beiden Reviews Filella, Belzile und

Chen (2001, 2002). Die Autoren fassen 420 Arbeiten zusammen und erläutern im ersten Teil das Auftreten von Sb im Wasser und im zweiten Teil die Lösungsschemie. Es kann festgehalten werden:

- (1) Häufig werden in Umweltstudien andere Ergebnisse bezüglich der Spezierung detektiert als thermodynamisch vorhergesagt. Dies lässt sich hauptsächlich auf biologische Transformationen zurückführen.
- (2) Wenige Informationen sind über die Transformation und den Sb Transport in unterschiedlichen Umweltbereichen vorhanden. Die vorhandenen Informationen sind häufig widersprüchlich.
- (3) Im Gegensatz zu Arsenat und Phosphat konnte für Antimonat bisher keine Aufnahme durch marine Algen belegt werden. Dies wird durch die Autoren auf den größeren Ionenradius und den geringeren Lewisäurecharakter des Antimonates zurückgeführt.
- (4) Das langfristige Auftreten von Sb(III)-Spezies in oxischen Wässern kann, den Autoren zufolge, auf eine Stabilisierung durch organische Liganden (z.B. Tartrat) ermöglicht werden. Eine chemische Photoreduktion des Sb(V) für den atlantischen Ozean wird von Cutter et al. (2001) beschrieben.
- (5) Das Vorkommen von Sb(V)-Spezies in anoxischen Bereichen wird mit verschiedenen Erklärungsversuchen belegt und als „unklar“ bezeichnet. Cutter und Cutter (2006) lassen die im Review wiedergegebenen Ergebnisse unter einem anderen Gesichtspunkt erscheinen, da sie eine Interferenz durch Nitrat bei der Hydridgenerierung von Sb(III) und TMSb ermittelt haben; wodurch eine Fehlbewertung der beiden Spezies in älteren Publikationen aufgetreten sein kann.
- (6) Zur Löslichkeit methylierter Antimonverbindungen ist fast nichts bekannt.

Die biologische Reduktion von Sb(V) zu Sb(III) ist nachgewiesen, z.B. Bentley and Cha-steen (2002). Die chemische Oxidation von Sb(III) durch Fe(III)Hydroxid und Mn(IV)Oxid wurde von Belzile et al. (2001) im Labor belegt - die vollständige Oxidation erfolgte innerhalb weniger Tage. Die Oxidation durch Eisen verläuft schneller als mit O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und eine Kooxidation von Sb(III) tritt bei der Oxidation von Fe(II) durch Sauerstoff auf. Interessanterweise verlief in den Laborexperimenten die Oxidation von As(III) langsamer als

die von Sb(III) (Leuz et al. 2006). Die Bedeutung der Mn- und Fe- (Hydr)oxid Fraktion für die Adsorption von Sb in Aquifersystemen belegt auch die Arbeit von Fohrmann 2002. Mit drei verschiedenen Skeletttypen (Dogger-Sand, Tertiärer Sand und Quartärer Kies) wurden Langzeitsäulenversuche zur Mobilität von Cu und Sb vorgenommen. Es zeigte sich, dass das als  $K[Sb(OH)_6]$  aufgegebene Antimon sehr mobil war und eine langsame sowie reversible Sorptionskinetik aufwies und über die gesamte Säule verteilt vorlag. Sequentielle Extraktionen zeigten eine Bindung des Sb an mobile- und die Fe-/Mn-Fraktionen.

Chen et al. (2003) zeichnen ein sehr ähnliches Bild für die anorganische Verteilung von Antimon in zwei Seesedimenten. Auch hier spielen Eisen- und Manganoxide/-Hydroxide bei der Oxidation von Sb(III) und der Adsorption von Sb eine zentrale Rolle. Weiter erfolgte unter reduzierenden Bedingungen die gleichzeitige Freisetzung von Fe, Mn und Sb ins Porenwasser. Tighe et al. (2005) fanden eine hohe Adsorptionskapazität für  $Fe(OH)_3$  und Huminstoffe. In einer weiteren Studie untersuchten Nakamaru et al. (2006) 110 landwirtschaftlich genutzte Böden in Japan auf die Mobilität von Sb. Die Autoren gingen dabei von einer geringeren Mobilität des Sb als der von As und Cu aus und von einer Bindung des  $SbO_3^-$  an Fe-/Al-(Hydr)Oxide. Dabei zeigte der Phosphatgehalt von den betrachteten Faktoren (z.B. pH) den größten Einfluss auf die Sb Adsorption in den Bodenproben. Gal et al. (2006) untersuchten schottische und italienische Industrieböden auf die Extrahierbarkeit von As und Sb (einstufige Extraktion mit  $NH_4NO_3$  und sequentiellen Extraktion). Die Gesamtkonzentrationen für As lagen bei 1,63 – 17428 mg/kg und für Sb bei 10 – 1187 mg/kg. Der ammoniumnitratextrahierbare Anteil lag zwischen < 0,001 und 3,10 mg/kg (As) bzw. < 0,001 und 4,12 mg/kg (Sb). Dies ist gut mit der Arbeit von Düster (2004) vergleichbar, in welcher 8 industriell geprägte Böden als Profile aufgenommen wurden und unter anderem der ammoniumnitratextrahierbare Anteil bestimmt wurde. Hier lag der verfügbare Anteil für As bei < 0,001 - 1,92 mg/kg und der Sb Anteil bei < 0,001 – 0,18 mg/kg. Für beide Elemente entspricht dies einer mäßigen Verfügbarkeit in industriell geprägten Böden. Generell konnte über die sequentielle Extraktion eine bessere Extrahierbarkeit des Sb als des As festgestellt werden.

Ein Großteil der Veröffentlichungen zum Thema der Sorption und Mobilität des anorganischen Sb in Böden stammt aus der Schweiz. Eine solche Häufung von Publikationen aus einem verhältnismäßig eng umrissenen geographischen Gebiet ist in der Geochemie in der Regel ein gutes Indiz für regionale Anomalien oder anthropogen verursachte Probleme. Im Schweizer Fall basiert dieses Problem auf dem Vorhandensein vieler Kleinschießanlagen. In seiner Geschichte litt der eidgenossenschaftliche Staat, neben bürgerlichen Unruhen, häufig unter Besetzungen durch seine Nachbarn (z.B. Habsburg oder die französische Republik). Dies führte zu einer Militarisierung der Gesellschaft, in der fast jeder eine eigene Waffe besitzt/besaß. Nach Gresch et al. (2002) kommt in der Schweiz auf 3000 Einwohner ein Schießplatz; bei 7350000 Einwohnern entspricht dies 1250 Schießplätzen. Diese Plätze werden nach und nach aufgegeben und zurück bleiben Böden, die hochgradig mit Pb und Sb angereichert sind, da die Munition in der Regel um 75% Pb und um 2% Sb enthält. Als mobilste Sb Spezies wird auch hier  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$  vermutet, welches zum Teil gut in die Wasserphase mobilisierbar ist und somit eine Langzeitbelastung und Gefährdung für das Grundwasser darstellt.

Einiges Aufsehen erregten Studien von Shotyk et al. (2006) sowie Hansen und Pergantis (2006a+b) bezüglich des Leachings und der Chelatierung von Antimon aus PET-Flaschen in Grundwasser und Fruchtsäfte. Trotz der ausgesprochen vorsichtigen Formulierungen in den Arbeiten und den verhältnismäßig geringen Konzentrationen (~100 - 800 ng/l), erfolgte sehr schnell eine Stellungnahme der Antimontrioxid (ATO) Industrie (IAOIA 2006), in der der Einsatz von ATO gerechtfertigt wird. Die IAOIA hat sich gegründet, um das in der EU laufende Risikobewertungsverfahren über ATO mit wissenschaftlich fundiertem Wissen zu unterstützen. Dies bedeutet, dass die ATO-Lobby Wissenschaftler und Studien zur Unbedenklichkeit des ATO in Industrieprodukten unterstützen (<http://www.iaoia.org>). Eine toxikologische Bewertung steht bislang aus.

## 2.2 Organische Arsen- und Antimonspezies in der Umwelt

Die Bedeutung der biologischen Umwandlung von Arsen und Antimon wird im Folgenden vertieft. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln für die anorganische Spezierung festgestellt, gibt es auch im organischen Bereich spezielle Veröffentlichungen. Einige wenige behandeln organische Metalloidspezies beider Elemente (Fatoki 1997, Hirner et al. 2000, Cutter et al. 2001, Thayer 2002, Bentley and Chasteen 2002 und Craig 2003).

### 2.2.1 Organische Arsenspezies in der Umwelt

In seinem Vorwort für die "Research Front – Arsenic Biogeochemistry" Ausgabe von Environmental Chemistry 2005 stellt Bill Maher den „Chimärencharakter“ dar, den Arsen in der Umwelt hat. Wie kaum ein anderes Element ist Arsen fast allgegenwärtig in der Umwelt zu finden und wird leicht von den meisten Organismen metabolisiert. Gleichzeitig sind einige Spezies toxisch. Die Umwandlung von anorganischen Arsenspezies in organische Metabolite stellt dabei einen zentralen Faktor dar. Organische Arsenspezies sind in fast allen Umweltbereichen und Organismen belegt. Regelmäßig werden neue Arsenspezies nachgewiesen und wie bei wenigen anderen Elementen unterscheidet sich für Arsen die Toxizität der einzelnen chemischen Spezies deutlich (vgl. Kapitel 2.4). Gleichsam scheint die Wissenschaftsgemeinschaft seit den frühen Arbeiten (ca. Anfang-Mitte des 18ten Jahrhunderts) mit jedem Schritt in Richtung der Aufklärung der anthropobiogeochemischen Kreisläufe des Arsens neue Fragen aufzuwerfen.

Die biologische Umwandlung des Arsens in der Umwelt ist Gegenstand einer Vielzahl von Publikationen und wird ebenfalls häufig von Autoren rezensiert (Tamaki und Frankenberger 1992, Gadd 1993, Maeda 1994, Yan-Chu 1994, Bhumbla und Keefer 1994, Fatoki 1998, Vahter 2002, Thayer 2002, Meharg und Hartley-Whitaker 2002, Edmonds and Francesconi 2003, Kuehnelt und Goessler 2003). Eine wichtige Rolle nimmt dabei der Challengermechanismus ein der nach Frederick Challenger (Chasteen und Bentley 2003) benannt wurde, welcher mit seiner Arbeitsgruppe den Mechanismus der Biomethylierung von Arsen an Mikroorganismen untersuchte. Er konnte die schrittweise Methylierung, unter vorhergehender Reduktion des Arsens belegen (Bentley and Chasteen, 2002). Als Methylgruppen-

Tab. 2-3: Häufig in der Literatur belegte Spezies der Elemente Arsen und Antimon in terrestrischen Ökosystemen (Gasphase, Feststoffphase und Wasserphase).

Übergeordnete Gruppe	Name	Abkürzung	Formel
Anorganisch	metallisches Arsen	As <sup>0</sup>	
	Arsenit	As <sup>III</sup>	z.B. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Arsenat	As <sup>V</sup>	z.B. As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Arsenwasserstoff/Arsin		AsH <sub>3</sub>
Pentavalente Arsenverbindungen	Monomethylarsensäure	MMA <sup>sV</sup> A	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>
	Dimethylarsensäure/Kakodylsäure	DMA <sup>sV</sup> A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOOH
	Trimethylarsenoxid	TMA <sup>sV</sup> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO
	Tetramethylarsoniumkation	TetraMA <sup>s+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup>
Trivalente Arsenverbindungen	Monomethylarsinige Säure	MMA <sup>sIII</sup> A	CH <sub>3</sub> As(OH) <sub>2</sub>
	Monomethylarsin	MMA <sup>sIII</sup>	CH <sub>3</sub> AsH <sub>2</sub>
	Dimethylarsinige Säure	DMA <sup>sIII</sup> A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOH
	Dimethylarsin	DMA <sup>sIII</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsH
	Trimethylarsin	TMA <sup>sIII</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As
	Diethylmethylarsin	DEtMA <sup>sIII</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )As
	Ethyltrimethylarsin	EtDMA <sup>sIII</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As
	Phenylderivate der Arsensäure		z.B. (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )AsO(OH) <sub>2</sub>
	Arsenzucker		
	Arsenobetaine		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsCH <sub>2</sub> COO
Arsenocholin		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
Arsenolipide			
Thioarsen-Verbindungen	z.B. Thioarsenzucker		

Übergeordnete Gruppe	Name	Abkürzung	Formel
Anorganisch	metallisches Antimon	Sb <sup>0</sup>	
	Antimonit	Sb <sup>III</sup>	z.B. Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Antimonat	Sb <sup>V</sup>	z.B. Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Antimonwasserstoff/Stiban		SbH <sub>3</sub>
Pentavalente Antimonverbindungen	Monomethylantimonsäure*	MMSb <sup>sV</sup> A	CH <sub>3</sub> SbO(OH) <sub>2</sub>
	Dimethylantimonsäure*	DMSb <sup>sV</sup> A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbOOH
	Trimethylantimonoxid/ halogenid	TMSb <sup>sV</sup> X	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SbO/ z.B. Cl <sub>2</sub>
Trivalente Antimonverbindungen	Monomethylantimonigesäure*	MMSb <sup>sIII</sup> A	CH <sub>3</sub> Sb(OH) <sub>2</sub>
	Monomethylstiban*	MMSb <sup>sIII</sup> H <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> )SbH <sub>3</sub>
	Dimethylantimonigesäure*	DMSb <sup>sIII</sup> A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbOH
	Dimethylstiban	DMSb <sup>sIII</sup> H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbH
	Trimethylstiban	TMSb <sup>sIII</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sb

\* vermutet nach HG, analog zu Arsen

nach Nash et al. 2000, Hirner et al. 2000, Dopp et al. 2004, Bentley and Chasteen 2002, Krupp et al. 1996 sowie Kuehnelt und Goessler 2003

donor wurde hier S-Adenosylmethionin ausgemacht. Die häufigsten Arsenspezies in der terrestrischen Umwelt sind in Tab. 2-3 wiedergegeben. Dabei nehmen die methylierten Arsenverbindungen eine Position zwischen den anorganischen Spezies und den komplexeren Arsenspezies, wie z.B. Arsenzuckern, ein. Dies gilt auch für ihre Toxizität und im Allgemeinen werden der Bildung von komplexen Arsenspezies mit steigender molekularer Masse eine Entgiftungs- und eine Exklusionsfunktion zugrunde gelegt.

Im Gegensatz zum Antimon werden einige methylierte Arsenverbindungen als Pestizide noch immer weltweit eingesetzt. In Deutschland sind diese jedoch verboten.

### 2.2.2 Organische Antimonspezies in der Umwelt

Ein Beleg der Biomethylierung von anorganischem Sb gelang der Challenger-Arbeitsgruppe zuerst nicht und wurde später durch die Arbeitsgruppen von Jenkins und Craig (Jenkins et al. 1998, Hartmann et al. 2003) an Pilzen vollzogen sowie erstmalig für Bodenorganismen von der Arbeitsgruppe von Chasteen (Gürleyük et al. 1997). Der einzige Beleg einer Antimonspezies mit größerem Molekulargewicht ist der Artikel von Benson und Cooney (1987), welche ein Stibanlipid aus einer Meeresalge extrahierten. Die in Böden und Sedimenten zu erwartenden Spezies sind in Tabelle 2-3 wiedergegeben. Generell ist nur ein Bruchteil an Informationen bezüglich der biologischen Umwandlung von Sb im Vergleich zu der des As vorhanden. Andrews und Cullen (2003) nennen die biologische Reduktion von Sb(V) als nicht belegt obwohl die Biomethylierung von anorganischem Sb(V) nachgewiesen ist und ein Mechanismus dieser Biomethylierung von den Autoren als analog zum Challenger Mechanismus vermutet wird (unterstützt durch Wehmeier et al. 2004 und 2005). Dies würde eine biologische Reduktion einschließen, welche auch von anderen Autoren beschrieben wird (Bentley und Chasteen 2002). Die Zusammenfassung der allgemeinen Quellen zur Biomethylierung (Fatoki 1997, Norman 1998, Hirner et al. 2000, Filella et al. 2001 und 2002, Craig 2003, Thayer 2002) ergibt folgende zentralen Aussagen:

- (1) Ein Entgiftungsmetabolismus wie für As kann für Sb bislang nicht belegt werden.
- (2) Die Analytik der organischen Antimonverbindungen wird durch die Instabilität der Standards (MMSb und DMSb) und die damit aufwendige wie teure Synthese behin-

dert. Zusätzlich wurde die Hydridgenerierung mit gaschromatographischer Separation der Verbindungen und der Kopplung mit ICP-MS (HG-GC-ICP-MS) als probates analytisches Instrument, aufgrund der Demethylierung während der Derivatisierung (De-methylierung von TMSb zu DMSbH, MMSbH<sub>2</sub> und SbH<sub>3</sub>), lange Zeit abgelehnt.

- (3) MMSb, DMSb und TMSb sind für die folgenden Umweltbereiche und Organismengruppen belegt: Bakterien, Pilze, Algen, Moose, höhere Pflanzen, Böden, Süßwasser, Süßwassersedimente, Süßwasserinvertebraten, Meereswasser, Meeressedimente, Deponien und Klärschlämme, Bodenluft und Deponiegase, Kompost und daraus resultierende Prozessgase.
- (4) Ein Nachweis der analog zum Arsen zu vermutenden Spezies Tetramethylantimon sowie von Antimonbetainen und Antimonzuckern, ist nicht erfolgt.
- (5) Eine Biomethylierung durch Säuger ist nicht belegt, möglicherweise auf Grund der in der Literatur belegten schlechten Resorbierbarkeit des Antimons während der Verdauung (Sloof et al. 1992).

Anorganischer Sb(V)-Spezies in Böden zeigen im Vergleich zu As(V)-Spezies eine höhere Stabilität und Sb(III)-Spezies können zusätzlich bei deutlich niedrigeren Redox-Werten oxidiert werden (Mitsunobu et al. 2006).

## 2.3 Analytik von Arsen und Antimon

Die in Tab. 2-3 dargestellten Analyten erfordern mit wenigen Ausnahmen selektive analytische Methoden. Am häufigsten werden Gesamtgehalte bestimmt. Für die III/V und die metalloidorganische Speziierung wird zumeist auf die Hydridgenerierung und auf HPLC Techniken zurückgegriffen.

### 2.3.1 Gesamtmetallanalytik

Nash et al. rezensierten 2000 sowohl die analytischen Methoden zur Bestimmung von anorganischen- als auch für organische Antimonspezies in der terrestrischen Umwelt. Die Autoren kommen in ihrem Fazit zu dem Schluss, dass die ICP-MS Analytik für die Gesamtgehaltanalytik (durch geringe Interferenzen und gute Detektionsgrenzen) die beste Lösung ist. Für Aufschlüsse erscheint den Autoren die Mikrowellentechnik (durch geringe volatile

Verluste und gute Vollständigkeit der Aufschlüsse) als bestes Mittel. Diese Aussage lässt sich mit einem Unterschied auf Arsen übertragen - Arsen ist deutlich Interferenzanfälliger in der ICP-MS Analytik. Für höhere Konzentrationen ist hier die AAS eine gute Alternative. Geringe Konzentrationen Arsen können in komplexen Matrices zum Beispiel über den Einsatz eines hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometers oder der Reaktions- und Kollisionzellentechnik ICP-MS detektiert werden.

### 2.3.2 Speziesanalytik

Es existiert zurzeit kein allgemeingültiges Verfahren für die Speziesanalytik von Arsen und Antimon, welche die Analytik sämtlicher Redox- und methylierter Spezies in sich vereinigt. Die HPLC-ICP Kopplung liefert für drei- und fünfwertige sowie für einzelne methylierte Spezies zufrieden stellende Ergebnisse (Lindemann 2000, Smith 2001, Nash et al. 2006). Hansen und Pergantis (2006a+b) haben zusätzlich eine HPLC/SE-ESI-MS/MS Methode für die Detektion von Sb-Citratkomplexen in Fruchtsäften und Urin vorgestellt. Neben der HPLC-Analytik stellt die Hydridgenerierungs-(HG)-Analytik für beide Elemente eine Möglichkeit dar, methylierte und anorganische Spezies zu erfassen. Für die Gesamtgehaltanalytik und die anorganische Speziesanalytik ist die HG mit unterschiedlichen Detektionssystemen (z.B. AFS, ICP-MS) etabliert.

Das augenscheinlich größte Problem der Analytik methylierter Antimonspezies betrifft die große Instabilität von MMSb- und DMSb-Spezies und den Mangel an Standards für diese Spezies. Eine mögliche Lösung dieses Problems ist die Kopplung GC-EI-MS-ICP-MS (Köstlers et al. 2005). Durch die Kopplung EI-MS und ICP-MS nach HG erhält man Aufschluss über die Struktur der Antimonverbindungen durch das EI-MS unter gleichzeitiger Quantifizierung der Verbindungen mittels ICP-MS. Zusätzlich sind die Retentionszeiten der einzelnen Spezies gut überprüfbar (Düster et al. 2005). Ein genereller Nachteil der HG für die Spezierung methylierter Verbindung ist der Verlust der Information über die Oxidationsstufe des As oder Sb in der Verbindung. Zusätzlich sind die HG-GC-ICP Methoden anfällig gegenüber

- (1) Parameterschwankungen während der Derivatisierung,
- (2) Leckagen und damit verbundene Verluste, sowie den Eintrag von Sauerstoff,

(3) Schwankungen in der Reinheit der Derivatisierungsagenzien.

Die Konsequenzen aus den ersten beiden Punkten sind Unterbewertungen sowie die Bildung von Derivatisierungsartefakten und die Demethylierung. So hatte die Dissertation von Roland Diaz-Bone (2006), sowie zweier Diplomarbeiten am Institut für Umweltanalytik der Universität Duisburg-Essen (Hitzke 2005, Mühle 2006) die Entwicklung einer zuverlässigen HG Multielement Methode für die Analytik von Umweltproben zum Ziel. Das Ergebnis ist die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS Methode. Sie liefert als Multispeziesmethode Informationen für methylierte As-, Ge-, Sb-, Sn- und Te-Spezies und MBSn sowie DBSn. Wie Standardadditionen in verschiedenen Matrices gezeigt haben, liefert die Methode eine gute Reproduzierbarkeit und Wiederfindungsraten. Allein für TMAs und TMSb fielen die Wiederfindungsraten bei der Derivatisierung eines stark belasteten Hafensedimentes (als ein „Worst-Case-Szenario“) geringer als für die anderen Spezies aus, was eine Unterbewertung dieser beiden Spezies in anorganisch hoch belasteten Proben vermuten lässt (Diaz-Bone 2006). Eine von der Probenaufgabe abgesehen vollständige Automatisierungseinheit für die Methode soll Anfang 2007 fertig gestellt werden (mündliche Auskunft Dr. Diaz-Bone). Die Vorteile der pH-Gradient HG-GC-ICP-MS-Methode gegenüber anderen HG Methoden und den HPLC Methoden sind wie folgt:

- (1) Die Methode ist auf eine Vielzahl unterschiedlicher Matrices anwendbar und eine Multielement-/Multispeziesmethode.
- (2) Geringe Reproduzierbarkeit und Wiederfindungsraten können über eine größtenteils automatisierte Derivatisierung und ein verbessertes System vermieden werden.
- (3) Ein vergleichbar hoher Probendurchsatz ist möglich.
- (4) Die Kombination mit der Kappilar GC-EI-MS-ICP-MS ermöglicht die Aufklärung unbekannter und die Validierung bekannter Spezies (Köstlers et al. 2005 und Düster et al. 2005).

Die Probleme, die in der Speziierungsanalytik alkylierter Metalloide auftreten (unter anderem der Mangel an Referenzmethoden und Referenzmaterialien) und die momentanen

Lösungsansätze wurden von Hirner (2006) rezensiert. Neben einer matrixbezogenen Zusammenfassung der gängigen analytischen Ansätzen in der Umweltspeziesanalytik findet sich hier zusätzlich ein Gedanke, der im Laborteil dieser Arbeit aufgegriffen wurde: Die beste Lösung für die Probenlagerung ist die sofortige Analyse der Proben.

## **2.4 Umwelttoxizität organischer und anorganischer Arsen- und Antimonspezies**

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Toxikologie der Spezies bezüglich in der Umwelt vorkommender Organismen, neben den Säugetieren. Toxizitätsstudien zum Thema As und Sb lassen sich grob einteilen in

- (1) Studien aus dem Bereich der Arbeitssicherheit,
- (2) Studien, die auf Unfällen und Katastrophen basieren,
- (3) Tierversuche,
- (4) Zellpräparate und
- (5) Biotests.

Der Übergang zwischen den einzelnen Kategorien ist zum Teil fließend. Da insbesondere für Antimon wenige Daten vorliegen wird auch auf Studien aus den Bereichen 1-4 zurückgegriffen.

Die ersten Arbeiten zur Umwelttoxizität methylierter Arsenverbindungen sind auf Gosio, Ende des 19ten Jahrhunderts, zurückzuführen. Wobei er  $\text{AsH}_3$  und die Kakodylsäure verdächtigte, das später mit dem Sammelbegriff „Sick Building Syndrom“ beschriebene, Phänomen auszulösen. Akute Vergiftungen traten Gosio und Challenger zufolge in der Bevölkerung auf, da Arsen damals häufig im Wohnbereich, z.B. in Farbpigmenten, eingesetzt wurde. Es konnte belegt werden, dass Schimmelpilze zur Bildung volatiler Arsenspezies in der Lage sind. Später durch Challenger Mitte des 20ten Jahrhunderts wurde Trimethylarsen als Ursache für den mausartigen/poreeartigen/knoblauchartigen Geruch des Gosiogases ausgemacht. 2005 erörterten Cullen und Bentley die Geschichte des „Sick Building Syndrom“ und der Toxizität von TMAs noch einmal neu. Die Autoren kommen, auch auf Grund von Untersuchungen aus der Industrie (TMAs wird in der Halbleiterindustrie eingesetzt) zu dem Schluss, dass die TMAs Toxizität Jahrzehntelang überbewertet wurde und TMAs weder für

das „Sick Building Syndrom“ noch für SIDS (Sudden Infant Death Syndrom), im Zusammenspiel mit volatilen Antimon- und Phosphorverbindungen, maßgeblich verantwortlich ist. Nur wenige Veröffentlichungen existieren zum Thema Toxizität von Sb, die nicht Tierversuch fixiert oder anthropozentrisch sind. Die Humantoxizität ist gut bei Gebel (1999) nach zu lesen. Festzuhalten ist, dass Antimonverbindungen (z.B. Glukonate) immer noch ein probates Mittel in der Chemotherapie gegen tropische und subtropische Protozoen Erkrankungen sind (z.B. Leishmaniose, Bilharziose). Dies obwohl Pharmazeutika wie Pentostam, Glucantime oder Amphotericin B liposomal oft zu massiven Nebenwirkungen führen. Im Allgemeinen wird beschrieben, dass Sb(III) in seiner Toxizität höher eingestuft werden muss als das Sb(V). Dopp et al. fassen 2004 die Toxizität verschiedener Organometall(oid)verbindungen in einem Artikel zusammen. Außer eines Beleges von 1939 und eines von 1983, die beide TMSb Verbindungen als unbedenklich beschreiben, konnten keine Daten bezüglich methylierter Sb Verbindungen gefunden werden. Eine Vielzahl von Studien belegt jedoch die Karzinogenität und Genotoxizität der dreiwertigen methylierten Arsenverbindungen. Die Wirkung von Trimethylantimondichlorid sowie von organischen und anorganischen Arsenspezies auf Hamstereizellen wurde in einer weiteren Studie untersucht. Die Aufnahme von Trimethylantimondichlorid war gering und es wurden erst nach Elektroporation leichte genotoxische Effekte festgestellt. Die Aufnahmegeschwindigkeit und Genotoxizität von Arsenspezies war in diesem Test wie folgt: DMAs(III)>MMAs(III)>As(III)>As(V)>MMAs(V)>DMAs(V)>TMAs(V)O (Dopp et al. 2004, 2006). Dies spiegelt eines der gängigen Bilder bezüglich der Toxizität der methylierten und anorganischen Arsenspezies wieder. Ein anderes Bild wird von Yamauchi und Fowler (1994) und Hamasaki et al. (1995) wiedergegeben. In beiden Veröffentlichungen werden As(III) und As(V) als deutlich toxischer bezeichnet als die methylierten Spezies des Arsens (an Mäuse und Ratten getestet). Die Toxizität zumindest der As(III/V) und Sb(III/V) Spezies lässt sich generell auf die hohe Affinität zu Schwefel zurückführen. So wirkt As bei Pflanzen primär als Entkoppler der Substratkettenphosphorylierung, in welcher normalerweise ATP gebildet wird (Hock und Elstner 1984). In einem ersten Schritt reagiert die SH-Gruppe einer aktivierten Aryl-S-Enzym-Verbindung statt mit Phosphat mit Arsenat. Hier zeigt sich ein weiterer Grund für die Umweltrelevanz von As - die große Ähnlichkeit von

Phosphat und Arsenat. Im zweiten Schritt kann die ADP-Phosphoryllierung zu ATP, durch die entstandene aktivierte Arsenverbindung, nicht vollzogen werden. Der Energiehaushalt der Pflanze ist gestört.

Mkandawire et al. (2004) sowie Mkandawire und Dudel (2005) testeten die Arsentoxizität an *Lemna gibba* im Labor als auch im Feld. Hierbei zeigte sich As(III) toxischer als As(V) und ein deutlicher Einfluss der Phosphatkonzentration im Medium auf die Aufnahme des Arsens. Pflanzen mit Phosphatdefizit akkumulierten stärker As als solche mit einer ausreichenden Phosphatversorgung. Unbedingt ist zu berücksichtigen, dass meist in natürlichen Süßgewässern Phosphor der wachstumlimitierende Faktor ist. Aus diesem Grund und der Tendenz von *Lemna gibba*, größere Mengen As aufzunehmen, schlagen die Autoren die Pflanze als Mittel zur Phytoremediation vor.

Die Studie von Hammel et al. (1998) beschreibt die Wirkung von Sb/Kaliumtartrat auf verschiedene Wasserorganismen und die folgenden  $EC_{50}$ -Werte: *Scenedesmus subspicatus* 59 mg/l (Algen); *Chlorococcum infusionum* 43 mg/l (Algen); *Daphnia magna* 8 mg/l (Großer Wasserflöhe) und *Vibrio fisheri* 7 mg/l (marine Leuchtakterien).

### **3 Methodisch-Experimenteller Teil**

Der methodisch-experimentelle Teil dieser Arbeit schließt die Beschreibung der verwendeten Chemikalien und Geräte ein. Alle Chemikalien hatten mindestens p.a. Qualität oder eine höhere Reinheitsstufe. Die Chemikalien wurden von Fluka (Buchs, Schweiz), Gerbu (Gaiberg, Deutschland), Merck (Darmstadt, Deutschland) oder Sigma (Deisenhofen, Deutschland), Air liquide (Düsseldorf, Deutschland), Fisher Scientific (Deutschland) bezogen. Alle weiteren Details finden sich in den entsprechenden Unterkapiteln.

#### **3.1 Probenentnahmen, Probenaufbereitungen und Probenlagerung**

##### **3.1.1 Probenentnahmen**

Alle Feldprobenentnahmen wurden mit Edelstahlgeräten vorgenommen. Für Böden wurde ein Pürckhauer (Eijkelkamp, Niederlande) oder eine unlackierte Edelstahlschaufel (Marktkauf, Deutschland) benutzt. Für die Beprobung von Sedimenten kamen ein Ekman Greifer (Eijkelkamp, Niederlande) und ein Russischer Moorbohrer (ARI, USA) zum Einsatz. Wasserproben wurden, nach mehrfachem Spülen der Gefäße mit der Probe, mittels PP Flaschen (Nalgene, USA) oder Greinerröhrchen 50 ml (Greiner, Deutschland) entnommen. Feststoffproben wurden in konventionelle PE Gefrierbeutel überführt. Der Transport der Proben erfolgte auf Eis oder auf Kühllakkus - die Temperatur wurde mit einem Conrad Einstichthermometer (Conrad, Deutschland) überwacht.

##### **3.1.2. Probenaufbereitung und Lagerung von Böden, Sedimenten, Schlämmen und Pflanzen für die Gesamtmetallanalytik**

Böden und Sedimente wurden für die Gesamtmetallanalytik luftgetrocknet und auf 2 mm gesiebt (Edelstahlsiebsatz Retsch, Deutschland). Anschließend wurden die Proben im Achatmörser gemörsert und in Greinerröhrchen bis zum Aufschluss gelagert. Für den Aufschluss wurden 0,5 – 1 g der Probe, nach Schätzung des Anteils an organischer Masse, in Mikrowellengefäßen (Labormikrowelle: Mars5, CEM, Deutschland) aus Teflon, eingewogen. Alsdann wurden die Proben, im Abzug, mit 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%ig und 6 ml HNO<sub>3</sub> 65%ig benetzt. Nach zehnminütiger Voraufschlusszeit wurden die Gefäße verschlossen und in der Mikrowelle platziert. Das Mikrowellenprogramm ist in Tab. 3-1 wiedergegeben. Die Rampen

Tab. 3-1: Mikrowellenprogramm für den uKW Aufschluss.

max. Watt	Rampen	Zeit	Temperatur	Haltezeit
W	min		°C	min
1200	10		80	5
1200	10		140	5
1200	10		180	20

waren temperaturgesteuert und der maximale Druck lag zwischen 15 und 22 bar. Nach dem Abkühlen wurden die Aufschlüsse in 50 ml säurevorgereinigte Greinerröhrchen quantitativ überführt und mit 500 µl (1 mg/l) Internem Standard

(IS) versetzt. Zum Schutz des Aufgabesystems der ICP-MS, wurden die Proben mittels PTFE Spritzenvorsatzfiltern auf 0,45 µm filtriert. 1 ml des Filtrates wurde auf 10 ml in säurevorgereinigten 15 ml Greinerröhrchen mit Laborwasser verdünnt. Die Ergebnisse wurden mittels des zertifizierten Referenzmaterials CRM CNS 301-04, Trace Elements on Fresh Water Sediment, RTC, USA, validiert.

Schlämme und sedimentbürtige Schwebstoffe wurden in einer Beckman Zentrifuge (J2-HS, Deutschland) für 30 min bei 8000 r/min und 10 °C zentrifugiert und der Überstand wurde vom Schlamm und den Schwebstoffen getrennt. Wasserproben wurden auf 0,45 µm mittels PTFE Spritzenvorsatzfiltern (Roth, Deutschland) filtriert und mittels supra purer HNO<sub>3</sub> 65 %ige (eigene Herstellung) auf 1,3 % Säuregehalt angesäuert und in Greinergefäße überführt sowie dann bei -20 °C gelagert. Im Vorfeld wurden verschiedenen PTFE Filter und die Greinergefäße auf Sb Leaching getestet. Die Filter der Firma Roth, wie auch die Gefäße der Firma Greiner, zeigten keine Blindwerterhöhung für Sb. Mit den Feststoffanteilen wurde im Weiteren, wie im Vorfeld für die Böden und Sedimente beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung des Metalloidgesamtgehaltes wurden Lemmen aus einer Versuchsserie mittels Impfösen entnommen, mit Medium gespült, in Reaktionsgefäße PP (Roth, Deutschland) überführt und bei 40 °C im Trockenschrank (Mettler, UE 800, Deutschland) getrocknet. Anschließend wurden die Lemmen mittels eines Edelstahlspatels im Reaktionsgefäß vorsichtig gemahlen. Der herkömmliche Aufschluss mittels Labormikrowelle wurde in diesem Fall nicht genutzt. Das sehr geringe Probenvolumen der getrockneten Lemmen zum großen Gefäßvolumen der Teflonaufschlussgefäße wäre mit einer zu großen Verdünnung der Proben verbunden gewesen und hätte somit negative Folgen für die Analytik mit sich ge-

bracht. Zusätzlich ist die Reinigung der Teflonaufschlussgefäße aufwendig und verbraucht weitere Ressourcen. Aus analytischen und ökonomischen Gründen war es notwendig eine schnelle und einfache Methode für den Aufschluss der Lemmen zu entwickeln. Dies konnte unter Verwendung von 5 ml GC Vials (Merck, Deutschland) realisiert werden. Die Glas-Vials wurden über Nacht in 1,3 %iger  $\text{HNO}_3$  gereinigt, mit Reinstwasser (Pure Lab Ultra Genetic, ELGA, Deutschland) gespült und im Trockenschrank getrocknet. Verschiedene Säuren und Säuregemische wurden für den offenen Aufschluss getestet ( $\text{HNO}_3$  65 %ig;  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 %ig,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65 %ig;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1);  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), rauchende Schwefelsäure). Die höchste Effizienz zeigte die Piranhalösung  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Die Aufschlüsse wurden wie folgt durchgeführt:

- (1) 5 mg – 7,5 mg getrocknete und gemahlene Lemmen werden in vorgereinigte GC Vials eingewogen.
- (2) 1 ml, auf Eis täglich neu angesetzte, Piranhalösung (Supra pur) wird hinzu pipettiert.
- (3) Die Lösung wird über 6 h alle 30 min geschwenkt und anschließend über 12 h abgedeckt stehen gelassen.
- (4) 100  $\mu\text{l}$  der Lösung wird mit einer Transferpipette (Brand, Deutschland) aufgenommen, mit IS (Ga, In, Rh, Ta, Tl, Y, Endkonzentration 10  $\mu\text{g/l}$ ) versetzt und mit Reinstwasser auf 10 ml in säurevorgereinigten 15 ml Greinerröhrchen aufgefüllt.

Die Messung erfolgte mittels einer Agilent 7500ce (ce = Kollisionszelle mit dem Linsensatz für Umweltmatrices). Die Ergebnisse wurden durch das zertifizierte Referenzmaterial INCT-MPH-2, Mixed Polish Herbs (ichtj, Polen) validiert.

### 3.1.3 Probenaufbereitung und Lagerung für die Speziesanalytik

Neben der Probenentnahme können die Probenaufbereitung und Probenlagerung massiv die Ergebnisse beeinflussen. Die aufwendigste Analytik verliert ihren Sinn bei einer schlecht konzipierten Probenentnahme. Besonders stark beeinflussen die Probenaufbereitung und Lagerung die Ergebnisse der Speziesanalytik (Lindemann 2000, Hirner 2006). In einer Versuchsreihe wurden deshalb verschiedene Aufbereitungs- und Lagerungstechniken exemplarisch an einer Altstandortbodenprobe getestet, dargestellt in Abb. 4-1 bis Abb. 4-3 (Ergebnisse und Diskussion) und Tab. 9-1 und 9-2 im Anhang. In dem Versuch wurde

die Bodenprobe wie folgt bearbeitet: ohne Aufbereitung, 2 mm gesiebt, 2 mm gesiebt und gemörsert, nur kryogemahlen, 2 mm gesiebt und kryogemahlen, 2 mm gesiebt und luftgetrocknet. In einem weiteren Versuchsteil wurde die feuchte Probe gesiebt und bei 20 °C an der Luft, bei 4 °C in einer PE Tüte sowie bei -20 °C (Alaska Gt 300 B) und bei -80 °C (Hera freeze, Heraeus) gelagert. Die eingefrorenen Proben wurden portioniert, so dass ein mehrfaches Auftauen und Einfrieren vermieden werden konnte. Es zeigte sich, dass für die Konzentration der Spezies in den verschiedenen Unterproben nur geringe Unterschiede auftraten (Kapitel 4.1.1) und im Sinne der Reproduzierbarkeit der Analytik die folgende Aufbereitungsmethode abgeleitet werden konnte:

- (1) Sieben auf 2 mm.
- (2) Kryomahlen (Freezer Mill 6850 Spex CertiPrep, USA).
- (3) Lagerung bei -80 °C in 50 ml Greinerröhrchen.

## 3.2 Laborversuche

Laborversuche haben in den Umweltwissenschaften den Vorteil, dass Versuchsparameter einfacher zu kontrollieren und zu beobachten sind als in der Umwelt. Manipulationen können gut vorgenommen werden. Eine direkte Analytik der Proben ohne transportbedingte Veränderungen ist möglich. Der Nachteil ist jedoch, dass eine hundertprozentige Abbildung der in der Umwelt herrschenden Bedingungen nie möglich ist. Jedoch ist es notwendig, diesen Anspruch als Ziel aufrecht zu erhalten.

### 3.2.1 Inkubationsversuch 1, einfacher Inkubationsversuch

Für Quecksilber konnte, nach Flutung, eine erhöhte Freisetzung aus Moorböden über die Methylierung belegt werden (UNEP, 2002). Um einen Eindruck zu erhalten ob bei einer Flutung von Altstandorten für As und Sb ähnliches geschieht, wurde in einem einfachen Versuchsaufbau ein kleiner 2,75 l Reaktor (Abb. 9-2 und 9-3) mit einer Pumpe (Haake, FS, Deutschland) verbunden sowie mit einem auf 2 mm gesiebten Schießanlagenboden gefüllt. Die Probenentnahme erfolgte aus den oberen 20 cm des Bodens und wurde im Bereich der 75 m Marke (Abb. 3-1) zwischen dem Standort der Schützen und den beweglichen Zielscheiben vorgenommen. Die Bodendeckung bestand zu 70 % aus Gräsern und zu 30 % aus *Ur-*



Abb. 3-1: Ehemalige Schießanlage.

*tica dioica*. Der Boden hatte einen Sand- und Kiesgehalt von ~ 70 % und wies einen ca. 8 cm mächtigen Ah-Horizont auf. Zur weiteren Erhöhung der Permeabilität wurde als Skelett Kies > 4 cm eingearbeitet und als Boden und Deckschicht in den Reaktor eingebracht. Der Reaktor

wurde, wie in Abb. 9-2 zu sehen, von unten nach oben mit Ruhrwasser durchströmt. Dem Reaktor wurde, um die Pumpe vor dem Verstopfen zu schützen und den Redox-Wert (WTW SensoLyt Pt, Deutschland) zu bestimmen, eine Falle für Schwebstoffe nachgeschaltet (Abb. 9-3). Der pH-Wert (Consort, SP70T, Belgien), die Temperatur (Consort, PT, Belgien) und die Leitfähigkeit (Consort, SK70T, Belgien) wurden in dem Behälter der Pumpe bestimmt. Die Erfassung der Daten erfolgte alle zwei Wochen mittels eines Multiparametermessgerätes (Consort, C835, Belgien). Über die Versuchsdauer wurden alle transparenten Teile des Aufbaus mit Aluminiumfolien bedeckt, um Algenwachstum zu vermeiden.

Konzipiert wurde der Versuch in dieser Form, um strikt anaerobe Verhältnisse und damit die Bildung von unlöslichen As- und Sb-Sulfiden zu vermeiden. Die Versuchsdauer wurde auf ein Jahr festgelegt. Es wurde eine Probenentnahme nach 6 Monaten und eine Entnahme nach einem Jahr durchgeführt, um die Störung des Systems durch die Probeentnahmen möglichst gering zu halten. Alle zwei Wochen musste Ruhrwassers nachgefüllt werden, da eine Verdunstung aus dem Behälter der Pumpe erfolgte.

### 3.2.2 Inkubationsversuch 2, Schüttelversuche

Wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, wurde schon während der Durchführung des ersten Inkubationsversuches deutlich, dass neue Versuchsaufbauten notwendig waren. So wurde auf Inkubationsversuche in Inkubationsflaschen mit der Unterstützung eines Überkopfschüttlers für eine kontinuierliche Durchmischung zurückgegriffen. Es konnten kleinere Mengen Böden oder Sedimente über Wochen inkubiert werden. Nachteilig ist, dass eine Kontrolle der Begleitparameter nicht möglich ist.

In dem hier mit dem Begriff „Schüttelversuch“ belegten Experiment wurde ein Auenboden aus dem Einflussbereich des Rheins (Duisburg Rheinhausen) inkubiert. Die Probe wurden aus den oberen 20 cm entnommen, gut durchmischt, auf 2 mm gesiebt und 1,5 h nach der Probenentnahme inkubiert. Die Daten zur bodenkundlichen Ansprache und den chemischen Parametern finden sich bei Düster (2004). Kurz zusammengefasst handelte es sich um eine Vega. Die C/N Verhältnisse lagen zwischen 18 - 26 und der Boden zeigte Gesamtgehalte im Oberboden von 8,2 - 10,5 mg/kg für As und 0,4 - 1,2 mg/kg für Sb. Die Gehalte an MOV lagen für As zwischen 0,1 - 2,3 µg/kg und für Sb zwischen 0,03 - 0,1 µg/kg.

Für die Förderung der anaeroben Biozönose wurde der Gasraum nach dem gasdichten Verschließen der 250 ml Schottflaschen (Schott, Borosilikat, Deutschland) mit Butylsepten und Septendeckeln (Ochs, Deutschland) mit Stickstoff 4,6 (Air liquide, Deutschland) gefüllt. Der aerobe Versuchsteil wurde in 250 ml PP Flaschen (Nalgene, USA) durchgeführt, welche einen minimalen Gasaustausch zulassen. Um eine gute Durchmischung von Wasser und Boden über die Versuchsdauer zu gewährleisten, wurden die Gefäße mit 10 rpm in einem Überkopfschüttler (Gerhardt, RA20, Deutschland) geschüttelt. Der Schüttler wurde in einem auf 20 °C temperierten Raum aufgestellt. Alle Flaschen wurden regelmäßig entgast und die anaeroben Inkubationen neu mit N<sub>2</sub> und die aeroben mit Raumluft geflutet. Nach einer fünfstündigen Ruhezeit wurden 10 g Feststoffprobe mit einem Edelstahlöffelspatel entnommen. Zusätzlich wurden 10 ml Wasserprobe abgegossen und mit der Feststoffprobe wieder vereinigt. Die so entnommene Probe wurde dann bei 8000 rpm und 10 °C 30 min zentrifugiert, um die Wasserprobe und die Feststoffprobe zu trennen. Die Proben wurden bei -80 °C gelagert. Die Analyse erfolgte nach Abschluss des Versuches, zeitgleich.

Tab. 3-2: Einwaagen und Mischungsverhältnisse Inkubationsversuch 2, Schüttelversuch.

Gefäß	Name	Einwaage Boden	Volumen Probe	Volumen Lösung Element	Volumen Ruhr Wasser	Volumen gesamt	Gefäß	%TGW
1	Blind aerob	150,81 g	99,9 ml	0,1 ml Ruhrwasser	100 ml	200 ml	Nagle	58
2	Blind anaerob	150,82 g	99,9 ml	0,1 ml Ruhrwasser	100 ml	200 ml	Schott	58
3	0,01 ppm As/ Sb aerob mit Substrat	150,81 g	99,9 ml	0,1ml Multi 10 ppm	100 ml	200 ml	Nagle	58
4	0,01 ppm As/ Sb anaerob mit Substrat	150,81 g	99,9 ml	0,1ml Multi 10 ppm	100 ml	200 ml	Schott	58

In Anlehnung an DIN ISO 17155 (Bestimmung der Abundanz und Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven) wurde den Proben pro 100 g Trockengewicht 1 g eines NPK-Glukosesubstrates zugesetzt. Das Substrat enthält: 80 g Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ , Fluka, >99%) 13 g Diammoniumsulfat ( $(NH_4)_2SO_4$ , Fluka, >99%) und 2 g Kaliumhydrogenphosphat ( $KH_2PO_4$ , Fluka, >99%). Die Mischung wurde in einem Mörser sorgfältig homogenisiert. Tab. 3-2 zeigt die Einwaagen und Mischungsverhältnisse des Versuchs. Die Konzentration 10  $\mu\text{g/l}$  (Sb als Kaliumhexahydroxoantimonat,  $KSb(OH)_6$  und As als Natriumhydrogenarsenat,  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ ) in der Bodenprobe entspricht einer in der anthropogen geprägten Umwelt gängigen Kontamination. Eine höhere Konzentration hätte sicherlich eine Kontrastverstärkung im Sinne einer Maximierung der „Ausbeute“ an MOV und der Methylierungsrate zur Folge gehabt (Diaz-Bone 2006), jedoch sind Kontaminationen im Bereich >10 – 1000  $\mu\text{g/l}$  insbesondere für Sb selten. Die anorganischen fünfwertigen Spezies wurden gewählt, da die fünfwertigen Spezies in der Regel in der Wasserphase vorliegen und die gewählten Spezies gut metabolisiert werden.

### 3.2.3 Inkubationsversuch 3, SOFIE® (Soil Or Fauna Incubation Experiment)

#### 3.2.3.1 SOFIE Aufbau und Technik

Das Soil Or Fauna Incubation Experiment wurde von Dr. Jos PM Vink, RIZA, in den Niederlanden entwickelt (EU-Patentnr. 1018200/01077121.8; Vink 2002 und 2005). Das Instrument ermöglicht die Probenentnahme von Böden und Sedimenten in ungestörter Form und die anschließende Inkubation und Untersuchung im Labor. Ursprünglich wurde SOFIE zur anorganischen Metall(oid)speziation über den Wasser/Sediment Redoxgradient entwickelt. Die Abb. 3-2 und die nachfolgenden Beschreibungen entstammen der Veröffentlichung von Vink (2002). Die Zellen bestehen aus einem Stechzylinder (1) mit einem Radius von 190

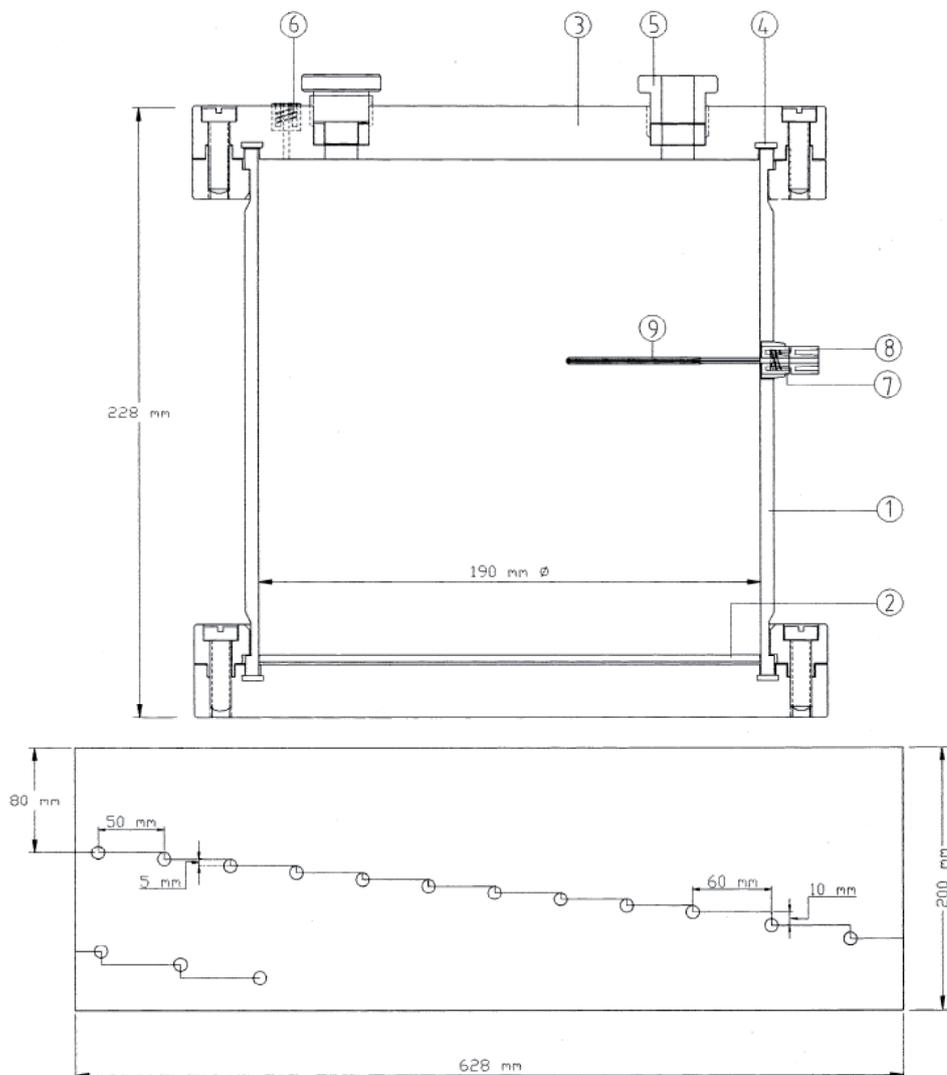


Abb. 3-2: Schemazeichnung SOFIE, oben: Querschnitt vertikal, unten: Verteilung der Porenwasserprobeentnahmestellen in der Wandung einer 1 Kompartiment Zelle, aus Vink (2002).

mm und einer Höhe von 200 mm. Mit diesem Stechzylinder ist es möglich, Sedimentkerne inklusive der darüber liegenden Wassersäule zu entnehmen. Somit kann die physikalische und chemische Integrität der Probe gewahrt werden. Noch im Sediment wird der Zylinder mit einer Verschlussplatte (2) versehen. Nach der Entnahme wird der Zylinder auf der Bodenplatte gasdicht verschraubt. Ebenso ist der Deckel (3) mit Silikondichtungen (4) versehen, die keinen Gasaustausch zulassen. Der Deckel enthält vier gasdichte Anschlussstücke (5), durch welche eine Begasung oder eine Aufnahme von Begleitparametern (z.B. Sauerstoffsättigung) mittels Sonden möglich ist. Die Zellenwand und der Deckel enthalten gasdichte Anschlussstücke (7) für Mikrofiltrationseinheiten/Porenwassersonden (9), die eine Entnahme des Porenwassers (auf 0,1 µm filtriert) ermöglicht. Die Anschlussstellen für die Porenwasserbeprobung wurden derart angeordnet, dass bei einer Entnahme von 3 ml aus einem sandigen (worst case) Sediment keine Beeinflussung der benachbarten Entnahmestellen erfolgt. Die Porenwassersonden bestehen aus Polyethersulfon (PES) MF0,1 (Durchmesser 1 mm und Länge 50 mm). Das Material zeigte beim Filtrieren von 1,3 % HNO<sub>3</sub> keine Blindwerterhöhung für As wie auch für Sb und diskriminiert während der Filtration Fraktionen > 0,1 µm. Eine Seite der Sonden ist mit einem inerten Harz versiegelt, die andere Seite ist auf einem nicht permeablen HDPE Verbindungsstück (8) befestigt (Durchmesser 1 mm, Länge 20 mm). Verstärkt werden die Sonden durch eine Fiberglasnadel in ihrem Inneren, welche zugleich die Strömungsverhältnisse in den Sonden verbessert. Die Sonden werden gasdicht in der Zellenwand verschraubt (Luer-Lock). Durch die Länge der nicht permeablen HDPE Stücke werden Einflüsse der Zellenwände bei der Probenentnahme ausgeschlossen. Die Sonden wirken wie künstliche Wurzeln im Sedimentkern. Die sofortige Mikrofiltration bei der Probenentnahme hat folgende Vorteile:

- (1) Der geochemische Zustand der Probe bleibt weitestgehend gewahrt, da die Probe steril ist und somit kein biologischer Einfluss mehr vorhanden ist. Parameter wie Redox, pH, Leitfähigkeit können sofort nach Austreten der Probe aus dem Pumpenschlauch bestimmt werden.
- (2) Das Totvolumen ist sehr klein (< 0,04 ml).
- (3) Die im Filtrat vorhandenen Elemente repräsentieren eine nicht in Organismen oder

an Kolloide und organische Substanz  $> 0,1 \mu\text{m}$  gebundene Fraktion, welche aus öko-toxikologischer Sicht und im Hinblick auf die Verlagerbarkeit von besonderem Interesse ist.

- (4) Die Proben können nach Ansäuerung auf 1,3 %  $\text{HNO}_3$  zur Gesamtmetall(oid)bestimmung ohne weitere Aufbereitung in die ICP-MS aufgegeben werden.

Vor dem Einführen der Sonden in den Kern wurden sie mit Helium gespült, um den Eintrag von Sauerstoff zu vermeiden. Ebenso wurden alle Pumpenschläuche (Tygon, orange-orangefarben, ID 0,89 mm; Wandstärke 0,86 mm) und Verbindungsschläuche (Tygon, R3603, ID 1,6 mm, Wandstärke 0,8 mm) unmittelbar vor der Probenentnahme unter Verwendung von Luer-Lock 3-Wegehähnen (B.Braun, Deutschland) mit Helium gespült. Das Porenwasser wurde mit einer Peristaltik Schlauchpumpe (Gilson, MINIPLUS3, Deutschland) bei einer Pumpgeschwindigkeit von 0,5 - 1 ml/min in 15 ml Greinerröhrchen gepumpt. Die Geschwindigkeit wurde so gewählt, dass keine Scherkräfte bei der Filtration auftraten, jedoch gleichzeitig eine Veränderung des Redoxwertes über den Eintrag von Sauerstoff in die Probe während des Messvorganges vermieden wurde. Nach jeder Probenentnahme wurden die Schläuche säuregereinigt, mit Laborwasser gespült und dann im Argonstrom getrocknet. In dieser Arbeit wurden eine ungeteilte Zelle und zwei durch eine Mittelwand getrennte Zellen eingesetzt. Die in zwei Räume getrennten Zellen erlauben es, an einem Sedimentkern in den voneinander getrennten Räumen unterschiedliche Manipulationen vorzunehmen.

Eine Möglichkeit des Versuchsdesigns ist der gasdichte Verschluss der Zellen (Vink 2002). Dabei wäre innerhalb von  $\sim 2$  Wochen der Sauerstoff in der Zelle aufgezehrt gewesen, der Großteil der Organismen gestorben und ein statischer Zustand erreicht worden. Diese Option wurde in dieser Arbeit nicht gewählt. Stattdessen wurden die Zellen über Glassprudelsteine (AS25, Tetrattec, Deutschland) und eine Aquariumpumpe (Air 550R, Sera, Deutschland) 15 min/h mit Luft versorgt. Eine Versorgung der Wassersäule mit Luft führt zur Vermeidung von anoxischen Zuständen, sowohl in der Wassersäule als auch, durch Diffusion von  $\text{O}_2$  aus der Wasserphase in das Sediment, in der Sediment/Wasser-Grenzschicht. Außerdem ist zu erwarten, dass kein statischer Zustand, sondern ein dynamisches Gleichgewicht auftritt. Eine geringe Verlagerung von Wasser aus der Wassersäule in das Sediment tritt durch die

Probenentnahmen auf. Eine Simulation des horizontalen Porenwasseraustausches, der in der Umwelt in Sedimenten (stärker in Fließgewässern als in Stillgewässern) auftritt, war nicht möglich.

### 3.2.3.2 SOFIE Probenentnahme und Versuchsdurchführung

Die Probenentnahme erfolgte im Februar 2006, die Lufttemperatur lag bei 1 °C, die Wassertemperatur bei 8 °C (bedingt durch den Klärprozess) und die letzten Tage vor der Probenentnahme waren geprägt von mittelstarken Niederschlägen in Form von Schneefall. Beprobt wurde das Sediment des dritten Schönungsteiches der Kläranlage Ölbachtal (Abb. 9-4 und 9-5). Das Einzugsgebiet der Kläranlage Ölbachtal umfasst ca. 50 ha des östlichen Teiles von Bochum, inklusive der Ruhr-Universität Bochum sowie Teile der Städte Dortmund, Castrop-Rauxel, Herne und Witten. Die Anlage besteht aus einer mechanisch/chemisch/biologischen Reinigung. Nachgeschaltet sind drei Schönungsteiche. Die ersten beiden Teiche liegen parallel zueinander, danach folgt im Fließverlauf der Dritte. Zusätzlich fließt der Ölbach in die Teiche. Der Ölbach wird beeinflusst durch Grubenwässer des ehemaligen Steinkohlebergbaus. Somit empfangen die Teiche Metalloide aus den kommunalen Abwässern und den Grubenwässern. Nach dem dritten Teich durchfließt das Wasser ein Ölabscheidebecken und gelangt dann in den Kemnadersee und somit in die Ruhr.

Tab. 3-3: Manipulation der SOFIE Zellen.

SOFIE Zelle	Endkonzentration As	Endkonzentration Sb	Eutrophierung	Ansäuerung
1	kein Zusatz	kein Zusatz	kein Zusatz	kein Zusatz
2a	0.1 mg/l	1 mg/l	kein Zusatz	kein Zusatz
2b	0.1 mg/l	1 mg/l	x	x
3a	0.1 mg/l	1 mg/l	kein Zusatz	x
3b	0.1 mg/l	1 mg/l	x	kein Zusatz

Als Probenentnahmestelle wurde ein Sedimentationsbereich in der Nähe eines der Einlässe ausgewählt. Im Vorfeld der SOFIE-Probenentnahme wurde aus dem Sediment eine Probe mit dem Russischen Moorbohrer entnommen (Abb. 9-6), um die allgemeinen Sedimentparameter beschreiben zu können. Damit die Zellen so vergleichbar wie möglich sind, wurde der geringstmögliche Abstand zwischen den drei Zellen zur Probenentnahme gewählt, ohne dabei das Sediment durch die Grabtätigkeit zu stören. Gut zu handhaben war

Tab. 3-4: Zeitlicher Verlauf der SOFIE Versuche.

Tag	Tätigkeit
0	Feldprobenentnahme
14	Porenwasserentnahme
16	Manipulation der Zellen
26	Porenwasserentnahme
36	Porenwasserentnahme
56	Porenwasserentnahme
76	Porenwasserentnahme

ein Triangelsetup mit den Seitenlängen 2 m, an dessen Spitzen je ein Sedimentkern entnommen wurde. Dieser Bereich wurde zuerst markiert.

Nach dem Verschließen der Zellen wurde sie sofort in das Labor des Instituts für Umweltanalytik am Standort Essen gebracht, in einem Abzug platziert (Abb. 9-7) und an eine Aquariumpumpe angeschlossen. Dann wurden die Sonden zur Porenwasserprobenentnahme eingesetzt. Die Temperatur lag über die Versuchsdauer zwischen 20

und 25 °C. Der Abzug wurde gegen Lichteinfall abgedichtet, um Algenwachstum zu vermeiden. Die weitere Versuchsdurchführung ist in Tab. 3-3 und 3-4 dargestellt.

Nach einer zweiwöchigen Stabilisierungszeit wurde die erste Porenwasserentnahme durchgeführt um die Vergleichbarkeit der fünf Zellen zu prüfen und den geochemischen Ausgangspunkt zu ermitteln. Um möglichst realitätsnah zu bleiben, wurden für die artifizielle Belastung der Zellen Konzentrationen für Arsen 0,1 mg/l als  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  und Antimon 1 mg/l als  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  ausgewählt, die wiederum in der Größenordnung gewöhnlicher Kontaminationen der anthropogen geprägten Umwelt liegen (Sloof 1992, Filella et al. 2001, Hirner et al. 2000). Sb wurde 10fach höher konzentriert eingesetzt, da Voruntersuchungen nach As 10fach höher konzentriert im Sediment vorliegt und entsprechend der Literatur die Biomethylierung durch Pilze von Sb ca. 10mal weniger effektiv verläuft als die von As (Andrews et al. 2000, Hartmann et al. 2003). Neben der Belastung mit den Metalloiden wurden noch eine Eutrophierung der Zellen und eine kurzzeitige Versauerung simuliert. In Anlehnung an die bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnte DIN ISO 17155 wurden die Zellen 2b und 3b, auf Basis des Trockengewichtes des Sedimentes, mit 15 g des, in 50 ml Teichwasser gelösten, NPK-Glukosesubstrates eutrophiert. Eine kurzfristige Versauerung und eine Belastung mit Nitrat wurde simuliert, indem der pH Wert der Zellen 2b und 3a in der Wassersäule über 6 h tropfenweise mit 65%iger  $\text{HNO}_3$  um drei Einheiten von ~8 auf 5 gesenkt wurde. Die Kontamination der Zellen wurde zwei Tage nach der ersten Beprobung des Porenwassers

vorgenommen. Zur Verlagerung der in der Wassersäule befindlichen Schadstoffe in das Sediment wurde über die gesamten 6 h der Zugabe der Lösungen und noch 2 h darüber hinaus Porenwasser gleichmäßig aus den Porenwasserprobeentnahmestellen entnommen, um eine der Sedimentcharakteristik folgende gleichmäßige Verteilung der Kontaminationen zu gewährleisten. Die Gesamtversuchsdauer lag bei 76 Tagen. Es wurden fünf Probenentnahmen durchgeführt. Zusätzlich erfolgte vor Beginn des Versuches eine Bestimmung der MOV Konzentrationen in zwei Sedimenttiefen (0 - 10 cm und 10 - 20 cm) an der Feststoffphase. Nach Beendigung des Versuches wurden die Zellen 1 und 3 entleert. Zuvor wurden mit einem in den mechanischen Werkstätten der Universität Duisburg-Essen an einer Seite geschärften Plexiglasrohr Miniaturesedimentkerne entnommen, um die tiefenbezogene MOV Verteilung zu bestimmen (Abb. 3-3). Die Zelle 2 wurde noch nicht entleert. Dies geschah,

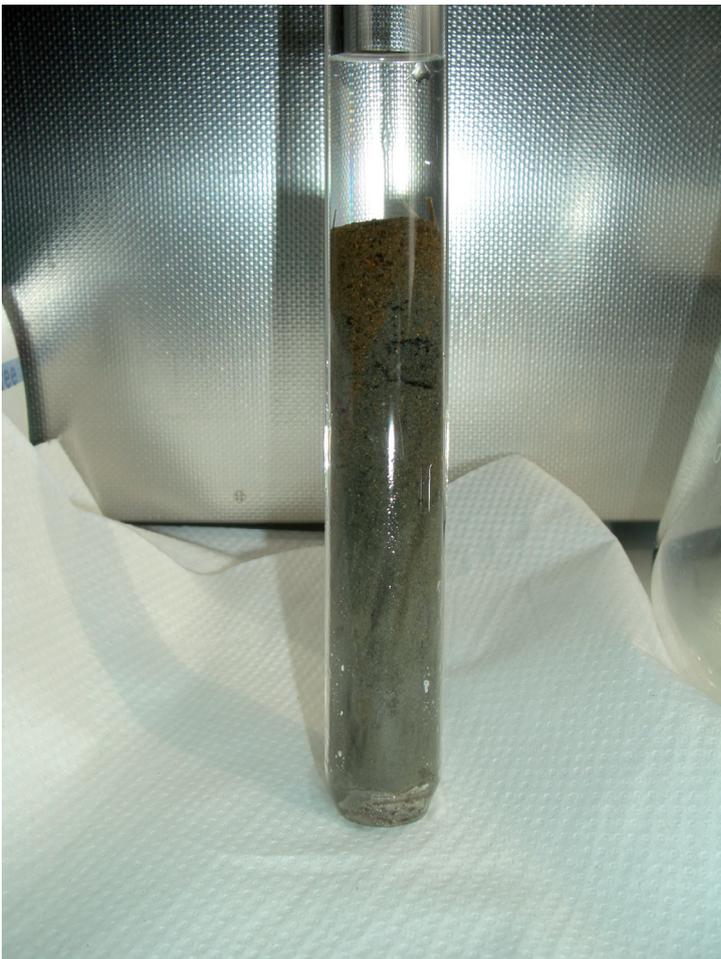


Abb. 3-3: Miniaturesedimentkern SOFIE1.

um nach Ablauf eines Jahres zu testen, ob die Konzentrationen an methylierten und anorganischen Spezies wieder auf dem Niveau der Werte vor dem Versuch liegen und um zu testen, ob ein Memoryeffekt für die Biomethylierung bei erneuter Kontamination über eine verstärkte Methylierung nachzuweisen ist. Aus zeitlichen Gründen können diese Daten leider hier nicht aufgeführt werden.

Alle Speziesanalysen für methylierte As- und Sb-Verbindungen wurden direkt nach der Probenentnahme vorgenommen.

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 Gesamtmetall- und Pseudogesamtmetallanalytik

Der Aufschluss mit Königswasser (KW) und mit umgekehrtem Königswasser (uKW) wird im Allgemeinen mit dem Begriff Pseudogesamtgehalt belegt, da die in Silikaten gebundene Fraktion nicht mit aufgeschlossen wird. Der Anteil an silikatischen As- und Sb-Mineralen ist jedoch in der Umwelt ausgesprochen gering. Außerdem ist diese Fraktion schlecht bioverfügbar. Aus diesen Gründen wird im weiteren Verlauf der Arbeit auch für uKW Aufschlüsse die Begriffe Gesamtmetallaufschluss oder Gesamtmetall genutzt.

Für das monoisotop Arsen ist ArCl die wichtigste Interferenz bei Detektion mittels ICP-MS. Um diese Interferenz zu minimieren, wurde bei Sediment- und Bodenaufschlüssen nicht mit KW (HCl 3 : 1 HNO<sub>3</sub>) sondern mit uKW (HCl 1 : 3 HNO<sub>3</sub>) gearbeitet. Die Effizienz der Aufschlüsse ist mit Unterstützung der Mikrowellentechnik vergleichbar. Sämtliche Messungen der Gesamtgehalte an Metallen und Metalloiden wurden mit einer Agilent 7500ce ICP-MS (Agilent Technologies, Japan) vorgenommen. Das Gerät bietet den Vorteil, dass der Einfluss von Interferenzen durch die Kollisions-/Reaktionzelle reduziert wird. Es ist zusätzlich nachweisstärker als seine Vorgänger. Die ICP wurde auf die folgenden Bedingungen eingestellt: Gesamtargonfluss 1,2 l/min, mit 0,8 - 0,84 l/min Trägergas und 0,36 - 0,4 l/min Makeupgas; Heliumfluss Kollisionszelle 3 - 4 ml/min. Der P/A (Puls- zu Analogmodus) Faktor wurde vor jedem Messtag abgeglichen. Für die Kollisionszellentuning wurde eine 1 %ige HCl Lösung eingesetzt. Die Lösungen wurden mit einer Peristaltikpumpe (0,8 rpm) und Microflow Nebuliser in die Scott Typ Sprühkammer aufgegeben. Für die Überprüfung von Interferenz durch Cl wurden die Massen Cl<sup>35</sup> und Se<sup>77</sup> kontinuierlich mit aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibration (Merck-Certipur). Die Validierung der Ergebnisse erfolgte über die Messung des CRM 610 Referenzmaterials (Trace Elements in Groundwater – high level, Community Bureau of References, Belgien). Die Effizienz lag zu jedem Zeitpunkt für As über 92 % und für Al, als ein Beispiel für ein generell schlecht zu detektierendes Element, über 88 %.

### 3.3.2 pH-Gradient Hydridgenerierung GC-ICP-MS

Die pH-Gradient Hydridgenerierung GC-ICP-MS Methode wurde durch Diaz-Bone entwickelt (vgl. Diaz-Bone et al. 2003 und 2006). In Abb. 3-4 ist die Derivatisierungseinheit mit dem Purge&Trap System und der GC-ICP-MS Kopplung dargestellt. Das System erlaubt eine parallele Derivatisierung und Messung, was den Probendurchsatz im Vergleich zu anderen Systemen deutlich erhöht. Im Laufe der Entstehung der hier vorgelegten Arbeit wurde das System mehrfach optimiert. Insbesondere die Arbeit von Hitzke (vgl. Hitzke 2005) wirkte sich positiv auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus. Für die Derivatisierung werden zwischen 0,5 und 1 g fester, oder zwischen 0,5 und 3 ml flüssiger Probe zu 10 ml 0,04 molaren pH 7 Citratpuffer und 0,5 ml Entschäumer (Antifoam 289, Sigma) in einen Vierhalskolben gegeben. Das Gemisch wird mit einem Magnetrührer kontinuierlich durchgemischt. Der Kolben wird bei einer Flussrate von 300 ml/min Helium 8 Minuten gepurgt. Anschließend wird die Derivatisierung tropfenweise über 8 Minuten mit 1 M NaBH<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt. Dies wurde im ersten Jahr der Arbeit mit einer Spritzenpumpe (716 DMS Titrimo, Metronom, Deutschland), im zweiten und dritten Jahr mit einer Taumelkolbenpumpe (REGLO-CPF Digital, Ismatec, Deutschland) vorgenommen. Parallel wird über eine Peristaltik Schlauchpumpe (IPS 12, Ismatec, Deutschland) 2 M HCl tropfenweise zudosiert, um

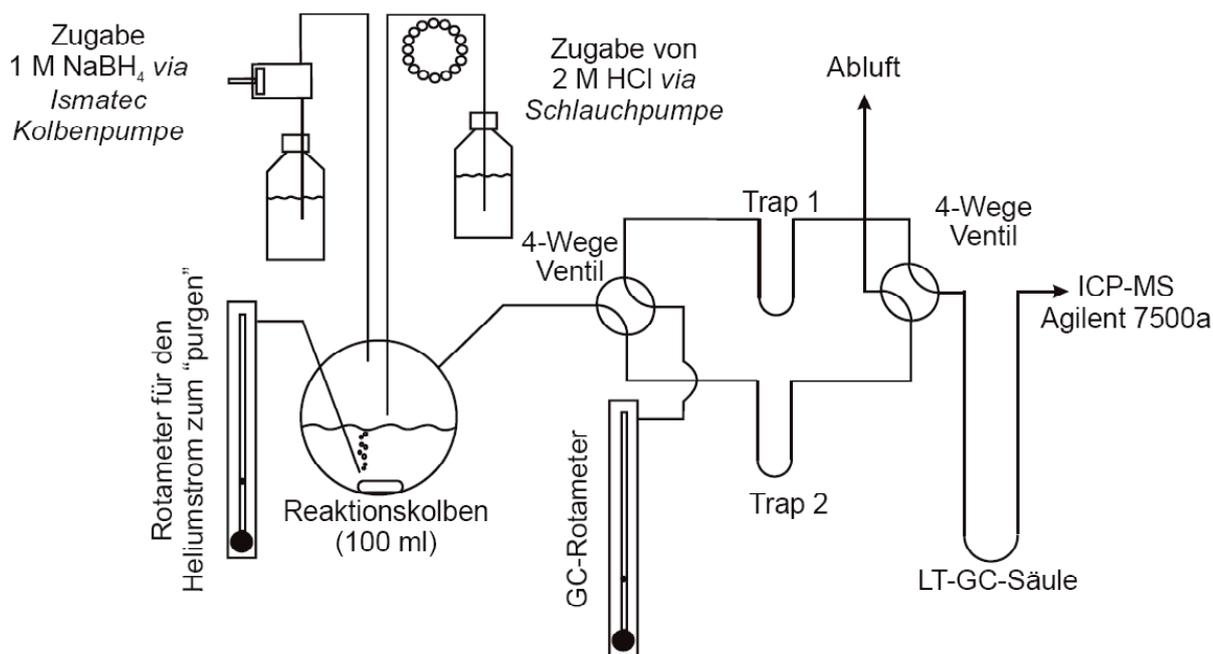


Abb. 3-4: Schema des Purge&Trap Systems mit GC, aus Diaz-Bone (2006).

einen pH Gradient von 7 bis 1 während der Derivatisierung zu fahren. Die durch die Derivatisierung entstehenden volatilen Spezies werden über den Heliumstrom ausgetrieben und in einer in flüssigem Stickstoff eingetauchten Kältefalle (Trap) kryofokussiert. Die Traps sowie die GC-Säule sind mit methylsilikonbeschichteter Kieselerde (10% SP-2100 mit 80/100 mesh, Sigma-Aldrich, Suppelco, Deutschland) befüllt. Zum Aufheizen des Materials sind Traps und GC-Säule mit Widerstanddraht (WSD8, Monacor, Deutschland) umwickelt und an einen Transformator (Trennstelltrafo LTS 606, Thalheimer Transformatorwerk, Deutschland) angeschlossen. Ebenso werden alle Transferschläuche (FEP, CS-Chromatographieservice, Deutschland) beheizt. Die Verbindungen bestanden aus Swagelok (CS-Chromatographieservice, Deutschland) und Bolaverschraubungen (Bohlender, Deutschland). Nach Abschluss der Derivatisierung wird zwei weitere Minuten zur vollständigen Überführung der Spezies gepurgt. Die Apparatur wird danach vom Gasdruck entlastet. Über zwei Vierwegehähne wird dann die Trap mit der GC-Säule, die zuvor mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, und der ICP-MS (7500a, Agilent Technologies, Japan) in Reihe geschaltet. Mit einem Gasfluss von 120 ml/min werden die durch das Aufheizen der Trap und der GC Säule nach Siedepunkten getrennten Spezies in das Plasma des ICP-MS überführt. Dabei werden Trap und Säule 5 min durch die Raumluft erwärmt und anschließend zum weiteren Aufheizen Ströme von 3, 5 und 7A angelegt. Die Transferline mündet hinter der Zerstäuberammer in das Transferstück zum Plasma.

Die Quantifizierung erfolgte mittels ICP-MS (Agilent 7500a ICP-MS, Agilent Technologies, Japan) über Interelement Interaggregat Kalibration (IIC) nach Feldmann (1997) und Diaz-Bone (2006). Das ICP-MS wurde mit 1,2 l/min Hilfsgasfluss, 0,74-0,8 l/min Trägergas und Makeupgas 0,36-0,4 l/min betrieben. Die Aufgabe der internen Standards (Ga, In, Rh, Y, Tl) erfolgte über die Peristaltik-Schlauchpumpe (0,8 rpm), einen Microflownebuliser und eine Scott-Typ Sprühkammer. Analog zur Gesamtmetallmessung wurde der P/A Faktor vor jedem Messtag eingestellt. Getunt wurde mit einer 10 µg/l Ce-, Co-, Li-, Y- und Tl-Lösung.

### 3.3.3 As und Sb III/V Speziierung

Um eine mögliche Oxidation im Verlauf der Toxizitätstests der dreiwertigen As- und Sb-Spezies zu überprüfen, wurde eine Hydridgenerierungsmethode für die simultane Bestimmung von As(III) und Sb(III) in wässriger Lösung entwickelt. Die Methodenentwicklung fußt auf drei Veröffentlichungen (Yamamoto et al. 1981, Cutter et al. 1991, Ellwood und Maher 2002) und wurde so den experimentellen Gegebenheiten und den Ansprüchen der Versuche angepasst. Es sollte neben der III/V Speziierung in Steinbergmedium (Toxizitätsversuchsteil) zusätzlich die anorganische Speziierung im Porenwasser der SOFIE Zelle 2b aufgeklärt werden. Die Entwicklung der Methode wird in Kapitel 4.1.2 genau dargestellt. Sie nutzt das im vorhergehenden Kapitel beschriebene GC Purge&Trap System. Als Modifikation wurde auf die GC Säule verzichtet, dadurch musste der Heliumfluss gemindert werden (60 ml/min). Somit wird die Tieftemperaturchromatographie allein auf der Trap vollzogen. Die Methode umfasst die folgenden Schritte:

- (1) Zur Stabilisierung des pH-Wertes wird 30 ml pH 5,6 Citratpuffer eingesetzt und mit 1ml Probe für 2 min gepurgt.
- (2) Die Kältefalle wird 2 min in flüssigen Stickstoff gekühlt.
- (3) Die Derivatisierung wird mit 2,5 %iger w/v  $\text{NaBH}_4$  Lösung, 2 ml über 100 sec, mittels der Taumelkolbenpumpe vorgenommen.
- (4) Nach 50 sec wird 1 ml, einer 0,31 M Zitronensäure über die Peristaltikpumpe bis zum Ende der Zugabe des  $\text{NaBH}_4$  zudosiert.
- (5) Nach 7 min ist die Derivatisierung abgeschlossen und die Gaszufuhr wird unterbrochen.
- (6) Nach Inreiheschalten von Trap und ICP-MS und dem Entfernen der Kältefalle werden die As- und Sb-Spezies durch das Erwärmen der Kältefalle bei Raumtemperatur desorbiert und mittels ICP-MS detektiert.
- (7) Nach fünf Minuten wird die Kältefalle bei 6 A ausgeheizt.

Ein Lauf, bestehend aus der Derivatisierung einer Probe und dem Messen einer anderen Probe, nimmt 12 min in Anspruch. Alle Proben und Standards wurden in drei Wiederholungen gemessen (n=3). Die Quantifizierung erfolgte durch eine externe Fünfpunktkalibra-

tion (0,1 – 1000 µg/l). Hierfür wurden  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  Standards (Kraft, Duisburg) genutzt. Da keine Referenzmaterialien für die As/Sb (III/V) Speziation erhältlich sind, wurde die Validierung der Ergebnisse durch die IIC und durch Standardaddition vorgenommen.

Neben der Methodenentwicklung für die III/V Speziation im Lemnanährmedium (Steinbergmedium) und Porenwasser wurde getestet, ob eine Veränderung der Speziation in der Probe durch das Einfrieren und Auftauen auftritt. Dies wurde für verschiedene Matrices durch Lindemann (2000) beschrieben. Hierzu wurde das Grundwasserreferenzmaterial CRM 610 (Trace Elements in Groundwater – high level, Community Bureau of References, Brüssel) auf 100 µg/ml As(III) und Sb (III) angereichert, gemessen, bei -80 °C gelagert, wieder aufgetaut und nochmals gemessen.

### **3.3.4 pH**

Die pH Messungen wurden mit Hilfe eines Consort Multiparameter Messgerätes und einer Consort SP70T Elektrode (Consort, Belgien) und einer SensoLyt SE Elektrode (WTW, Deutschland) vorgenommen. Die Bestimmung der pH Werte von Böden erfolgte nach DIN ISO 10390.

### **3.3.5 Redox**

Die Messung des Redox-Wertes wurde mit Hilfe eines Consort Multiparameter Messgerätes und einer WTW SensoLyt Pt Elektrode durchgeführt.

### **3.3.6 Leitfähigkeit**

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe eines Consort Multiparameter Messgerätes und einer Consort SK70T Elektrode vorgenommen.

### **3.3.7 Sauerstoffsättigung**

Die Messungen der Sauerstoffsättigung wurden unter Verwendung eines Consort Multiparameter Messgerätes und einer Consort SZ 70T Elektrode durchgeführt. Zu beachten ist dabei, dass durch den Messvorgang eine Sauerstoffzehrung auftritt und somit ein leichtes Kreisen und Schwenken der Elektrode im Medium notwendig ist.

### 3.3.8 Bestimmung des Glühverlustes

Der Glühverlust wurde nach DIN ISO 11465 ermittelt.

### 3.3.9 Boden- und Sedimentansprache

Die Sediment- und Bodenansprache erfolgte nach KA4, AG Bodenkunde DBG, Bodenkundliche Kartieranleitung.

### 3.3.10 Bestimmung von Organismen

Zur Bestimmung der Organismen wurde die folgende Literatur verwendet: Schaefer (2000); Brock et al. (1995) und Ludwig (2003).

## 3.4 Toxizitätstests

Im Toxikologieteil dieser Arbeit wurden *Selenastrum capricornutum*, *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* verschiedenen Konzentrationen methylierter und anorganischer Spezies der Elemente As und Sb ausgesetzt. Um eine Aufnahmekinetik von As und Sb in die Biomasse zu untersuchen, wurden in einem separaten Versuch *Lemna minor* mit der im Vorfeld ermittelten  $EC_{50}$  Konzentration inkubiert. Die Speziation über die Versuchsdauer wurde mit der HG III/V Methode und der pH-Gradientmethode überprüft. Die Überprüfung der Konzentrationen der Metalloide in den einzelnen Kavitäten und Bechern wurde mittels 7500ce ICP-MS, wie im Vorfeld beschrieben, durchgeführt.

Tests mit Wasserpflanzen sind in der Ökotoxikologie weit verbreitet. Sie werden sowohl für die Untersuchung der Toxizität von Einzelsubstanzen herangezogen, als auch für die Beurteilung von komplexen Gemischen - wie industrielle Abwässer - eingesetzt.

Für *Lemna minor* und *Wolffia arrhiza* wurde in dieser Arbeit die wachstumshemmende Wirkung der verschiedenen chemischen Spezies untersucht. Der Test mit *Selenastrum capricornutum* zieht als toxikologisches Kriterium die Hemmung des Photosystems II (PSII) heran. Ziel der Studien war die Quantifizierung der Effekte, über den Untersuchungszeitraum, von As(III), As(V), MMAs(III), MMAs(V), DMAs(V), TMAs(V), Sb(III), Sb(V) und TMSb(V) auf das vegetative Wachstum oder das PSII. Die Verbindungsform der getesteten Substanzen ist in Tab. 3-5 wiedergegeben. DMAs(III) und TMAs(III) wurden auf Grund der Instabilität der Spezies in wässriger Lösung nicht untersucht. Für MMSb und DMSb stehen keine Stan-

Tab. 3-5: Exakte Spezierung der As- und Sb-Verbindungen und die Abkürzungen, welche im toxikologischen Teil der Arbeit benutzt werden.

Name	Formel	Bezogen von	Abkürzung im toxikologischen Teil der Arbeit
Natriumarsenit	$\text{NaAs(III)O}_2$	Fluka, D	As(III)
Natriumhydrogenarsenat	$\text{As(V)HNa}_2\text{O}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	Fluka, D	As(V)
Monomethylarsendijodid	$(\text{CH}_3)\text{As(III)I}_2$	Prof. Cullen, CAN	MMAs(III)
Monomethylarsensäure	$(\text{CH}_3)\text{As(V)O(OH)}_2$	Strem, D	MMAs(V)
Dimethylarsensäure	$(\text{CH}_3)_2\text{As(V)OOH}$	Strem, D	DMAs(V)
Trimethylarsenoxid	$(\text{CH}_3)_3\text{As(V)O}$	Tri-Chemical-Laboratories, J	TMAAs(V)
Kalium-Antimontartrat	$\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb(III)} \times \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, D	Sb(III)
Kaliumhexahydroxoantimonat	$\text{KSb(V)(OH)}_6$	Sigma Aldrich, D	Sb(V)
Trimethylantimon-dichlorid	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb(V)Cl}_2$	Sigma Aldrich, D	TMSb(V)

dards zur Verfügung (vgl. Kapitel 2.3).

Am Ende der Untersuchungen steht die Ermittlung des  $\text{EC}_{50}$  Wertes (Effektkonzentration 50%, z.B. 50%ige Wachstumshemmung). Diese Größen ermöglichen dann eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

### 3.4.1 Bestimmung der Toxizität von methylierten und anorganischen Arsen- und Antimonspezies auf die Grünalge *Selenastrum capricornutum*

Die Toxizitätstests wurden zusammen mit Stephanie Mölleken und Dr. Harm van der Geest an der Universität Amsterdam, Institut for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, Department of Aquatic Ecology and Ecotoxicology, durchgeführt. Die Validierung der Konzentrationen der einzelnen Verdünnungsstufen an Metalloiden in den Testserien erfolgte am Institut für Umweltanalytik in Essen. Die Kultur und Vorkultur der Algen wurde im modifizierten Woods Hole Medium durchgeführt; die Zusammensetzung ist in Tab. 9-5 bis 9-7 wiedergegeben. Für jedes Nährelement wurde eine separate Stammlösung angesetzt. Je

Abb. 3-5: Größenvergleich *Lemna minor* und *Wolffia arrhiza* (Fotos und Bearbeitung, Dr. K. Küppers)



1 ml der Nährelementstammlösungen wurde in einen 1 l Messkolben gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 500 mg HEPES Puffer wurde hinzu gegeben und die Lösung auf ~pH 7 mit NaOH oder HCl eingestellt. Das Medium wurde autoklaviert. Weiterhin wurden drei Lösungen (Tab. 9-7) separat angesetzt, auf 0,2 µm filtriert und autoklaviert. 1 ml der FeEDTA Lösung, 0,5 ml der Vitaminlösung und 2 ml der Silikatlösung wurden einem Liter Nährstofflösung zugesetzt. Alle Lösungen wurden bei 4 °C im Dunkeln gelagert (Guillard und Lorenzen 1972; Guillard 1975; Nichols 1973). Die PSII Leistungsfähigkeit der Grünalgen wurde mittels PAM (Pulsamplitudenmodulations-Fluorometrie, PAM-CONTROL Fluorometer,

Heinz Waltz GmbH, Deutschland) vorgenommen. Eine exakte Beschreibung der Methode findet sich bei Drabkova et al. (2007). Der Test wurde in 96 Kavitäten Deep-Well-Mikrotiterplatten (BelArt Scienceware, USA) durchgeführt. Das minimale Signal der Fluoreszenz  $F_0$  der dunkeladaptierten Algen wurde nach 15 min in Dunkelheit, das maximale Signal nach Dunkeladaptation der Algen wurde durch einen einzelnen Lichtsättigungsimpuls ( $F_m$ ), bestimmt. Diese Parameter ermöglichen die Kalkulation der max. Ausbeute des PSII ( $= (F_m - F_0) / F_m$ ), welche ein Indikator für die Kapazität der dunkeladaptierten Algen für die Überführung von Lichtenergie in chemische Energie ist (Bildung von ATP). Die zuvor genannte Funktion ist biomassenunabhängig und gibt somit Auskunft über die Vitalität der Photosynthese betreibenden Organismen. Die  $EC_{50}$  Konzentration und alle weiteren statistischen Kenngrößen der Toxizitätstest wurden mittels SPSS (Version 11.0, SPSS Inc. USA) und nach Haanstra et al. (1985) ermittelt.

### 3.4.2 Bestimmung der Toxizität methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf *Lemna minor* (Kleine Wasserlinse) und *Wolffia arrhiza* (Zwerglinse)

Zur Quantifizierung wird die Wachstumsrate, z.B. Frondzahl (Fronde = blattanaloge Struktur einer Kolonie von *Wolffia* oder *Lemna*), der Testansätze mit der der Kontrollen verglichen. Der Toxizitätstest mit *Wolffia arrhiza* wurde von Dr. K. Küppers am Institut für Allgemeine Botanik der Universität Duisburg-Essen entwickelt. Laut Oberdorfer (1994) sowie Senghans und Seybold (1996), kommt *Wolffia arrhiza* in Deutschland in langsam fließenden sowie stehenden, nährstoffreichen Gewässern vor und belegt somit eine ähnliche Nische wie *Lemna minor*. Die Pflanze gilt bei uns noch als steril in der Umwelt - sie vermehrt sich vegetativ. Die Ausbreitung erfolgt wie bei *Lemna* hauptsächlich durch Vögel. Die Methode wurde in Anlehnung an die DIN ISO 20079 entwickelt, mit dem Unterschied, dass *Wolffia arrhiza* deutlich kleiner als *Lemna minor* ist (Abb. 3-5) und somit die Versuche in 24 Kavitäten Mikrotiterplatten, MTP (Nunclon, Dänemark) durchgeführt werden können. Dies birgt den Vorteil, dass der Verbrauch an Ressourcen (Wasser, Licht, Chemikalien) ein Bruchteil derer ist, der für die Wasserlinsentests eingesetzt wird. Ebenfalls in Abweichung zur DIN wurde in beiden Tests kein zweites Kriterium neben der Frondzahl betrachtet. Zur Vermeidung unterschiedlicher Verdunstung durch Randeffekte aus den Kavitäten wurden die Versuche mit *Wolffia arrhiza* bei einer Luftfeuchte von 90% durchgeführt.

Die Studie mit *Lemna minor* folgte mit zuvor genannter Ausnahme der DIN ISO 20079 (2006). Die Behandlung erfolgte in Klimaschränken (Sanyo, Versatile Environment Test Chamber, Japan) unter Verwendung von DIN gemäßen TLD 36W/840 Leuchtstoffröhren (Phillips, Frankreich). Die Zusammensetzung des modifizierten Steinberg-Mediums ist in Tab. 9-8 wiedergegeben.

### **3.5 Bestimmung des Bestimmtheitsmaßes und der Irrtumswahrscheinlichkeit**

Die Bestimmung des Bestimmtheitsmaßes ( $r^2$ , Quadrat des linearen Korrelationskoeffizienten  $r$ ) und der Irrtumswahrscheinlichkeit ( $p$ ) mit der maximal zulässigen Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% wurde mittels des Opensource-Programmes R durchgeführt. Das zur Bestimmung von  $r^2$  und  $p$  angewendete Paket wurde durch Dipl. Chem. Frank Hasenäcker erstellt und ist im Anhang aufgelistet.  $r^2$  wurde mittels linearer Regression ermittelt,  $p$  mittels des t-tests. Die Nullhypothese wurde bei  $p \leq 0,05$  abgelehnt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Methodenentwicklung

#### 4.1.1 Probenaufbereitung und Lagerung

Abb. 4-1 stellt die Ergebnisse des in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Probenaufbereitungsversuchs einander graphisch gegenüber. Die Daten sind im Anhang (Tab. 9-1 und Tab. 9-2) wiedergegeben. Auffallend sind in allen Aufbereitungsversuchen die für alle Spezies hohen Standardabweichungen. Die Konsequenz aus diesen Ergebnissen und anderen Arbeiten ist eine Erhöhung der Anzahl der Wiederholungen an Messungen ( $n=4$ ) und eine Verbesserung des GCs mit der Derivatisierungseinheit ab Anfang 2005. Insbesondere die Arbeit von Hitzke (2005) verbesserte deutlich die Reproduzierbarkeit.

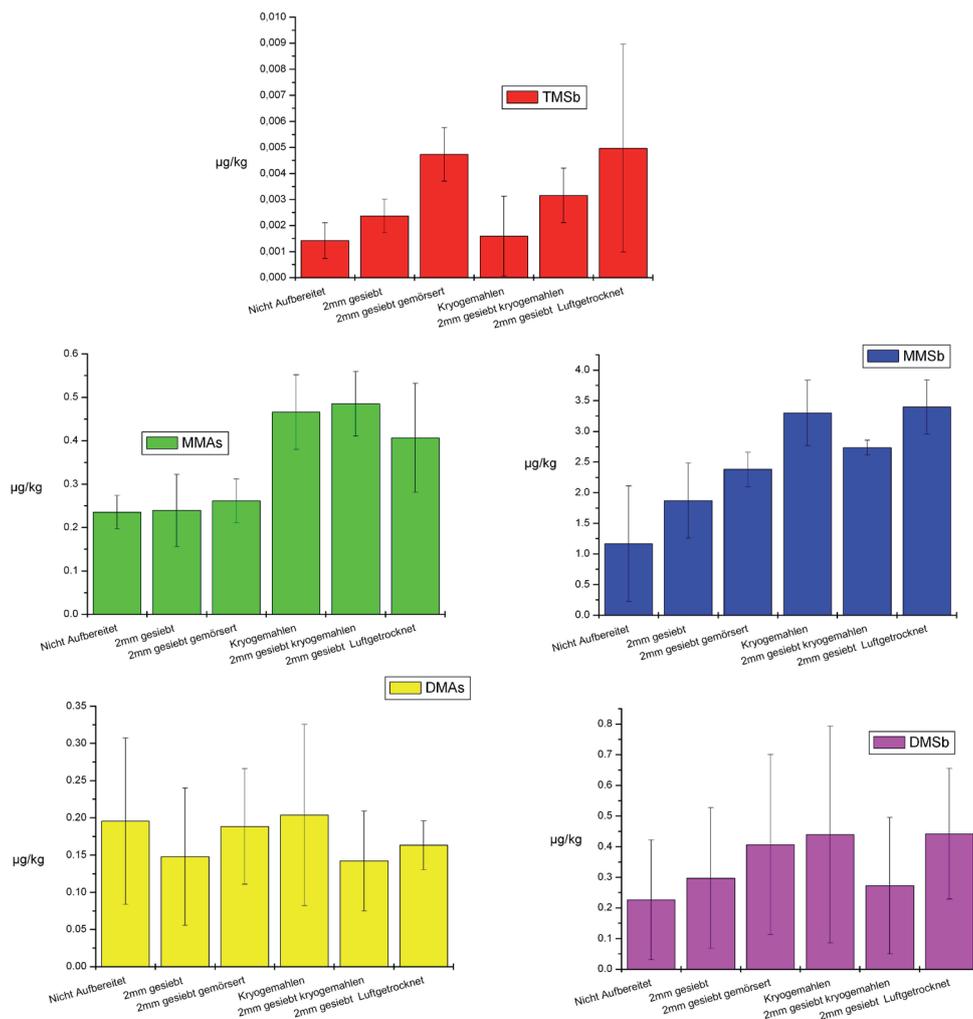


Abb. 4-1: Vergleich der Konzentrationen verschiedener As und Sb Spezies bei unterschiedlicher Aufbereitung einer Bodenprobe.

Auf Grund der geringen Konzentrationen und hohen Standardabweichungen sind nur wenige gesicherte Aussagen möglich. Das Sieben der Probe und somit das Entfernen von Skelettanteilen und organischer Masse >2 mm, wirkt sich positiv auf die Derivatisierungseffizienz aus (vgl. MMSb und DMSb). Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn die gesamte Probe in der Kryomühle homogenisiert wird. Die vollständige Homogenisierung der Probe bei gleichzeitiger Vermeidung von hohen Temperaturen, verursacht durch Reibung beim Mahlen, ist das entscheidende Argument für das Kryomahlen in der Aufbereitungspraxis. Überraschend ist die gute Effizienz und Vergleichbarkeit der Derivatisierung der nicht gesiebten kryogemahlten Proben (zu erwarten war ein „Verdünnungseffekt“ durch Steine > 2 mm) und der gesiebten luftgetrockneten Proben sowie der nur luftgetrockneten Proben (zu erwarten war eine Demethylierung der Spezies oder eine Verflüchtigung während des Trocknungsprozesses). In diesem Zusammenhang ist bedauerlich, dass die Bodenprobe kaum dreifach methylierte Arsenspezies enthielt und TMSb nur im Bereich der Nachweisgrenze vorlag. Das der zu erwartende Verdünnungseffekt in dem skelettreichen Altstandortboden (~25 % Kiesfraktion) nicht auftrat, kann darauf zurückgeführt werden, dass die organische Masse > 2 mm ebenfalls mit ~10% vertreten war (Blätter, Wurzeln und abgestorbene Gräser). Die Vermutung liegt nahe, dass die organische Masse > 2 mm durch pflanzliche Aufbauprozesse und mikrobiologische Abbauprozesse mehr MAs und MSb enthielt als die restlichen Bodenbestandteile. Zusätzlich können an Kiesoberflächen vorhandene Fe- und Mn-Oxide, nicht nur anorganisches As und Sb, sondern möglicherweise auch MSb und MAs Spezies, absorbieren und somit dem Verdünnungseffekt entgegen wirken. Der Erhalt der Spezies während der Trocknung spricht für die Stabilität methylierter As und Sb Spezies im Boden. Weder eine Zunahme des Anteiles der methylierten Spezies noch eine Änderung des Speziesmusters während des Trocknungsprozesses war nachzuweisen. Um einen möglichen Einfluss der Lagerung auf den Gehalt methylierter Spezies zu prüfen, wurde die Probe auf unterschiedliche Arten bearbeitet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-2 und 4-3 dargestellt sowie im Anhang in Tab. 9-3 und 9-4. Auch hier sind die hohen Standardabweichungen auf Grund der geringen Konzentrationen einer tiefergehenden Interpretation hinderlich. Für die Lagerung bei 4 °C ist neben dem deutlichen Pilzwachstum eine deutliche Zunahme von

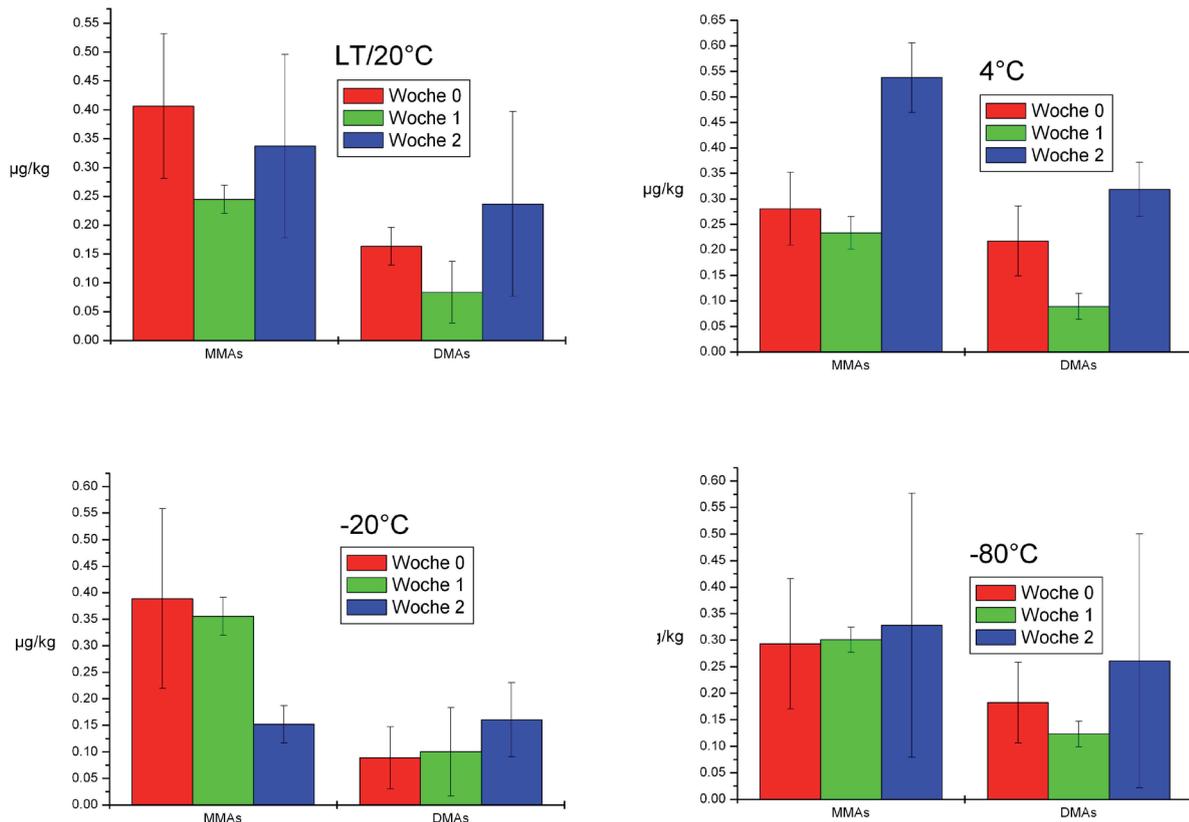


Abb. 4-2: Vergleich der Konzentration an MMA und DMA einer Bodenprobe bei unterschiedlicher Lagerung.

MMA festzustellen. Die Unterschiede in den Konzentrationen der MOV zum Zeitpunkt null der einzelnen Unterproben, sind auf eine nicht ausreichende Homogenität der ungeteilten Probe zurückzuführen. Die luftgetrocknete Probe weist ebenfalls deutliche Schwankungen in den Konzentrationen der Spezies auf. Dies gilt auch für die Probenlagerung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine mögliche Ursache für den Unterschied zwischen der Lagerung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist die Geschwindigkeit der Eiskristallbildung und die Größe der Eiskristalle. Bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefriert die Probe schneller und somit werden kleine Eiskristalle gebildet. Dies geschieht noch verstärkt durch das Kryomahlen mit flüssigem Stickstoff ( $\sim -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Das schnelle Gefrieren und die Bildung kleiner Eiskristalle ist der Wahrung der physikochemischen Integrität der Proben zuträglich. Gestützt wird diese These durch die Konservierungsmethode von vitalem biologischem Material mittels flüssigen Stickstoffs, welches nach dem Auftauen seine Vitalfunktion wieder aufnimmt (z.B. Samenbanken). Dies ist ein Argument für das schockartige Gefrieren und Konservieren metalloidorganischer Spezies mittels flüssigen Stickstoffs

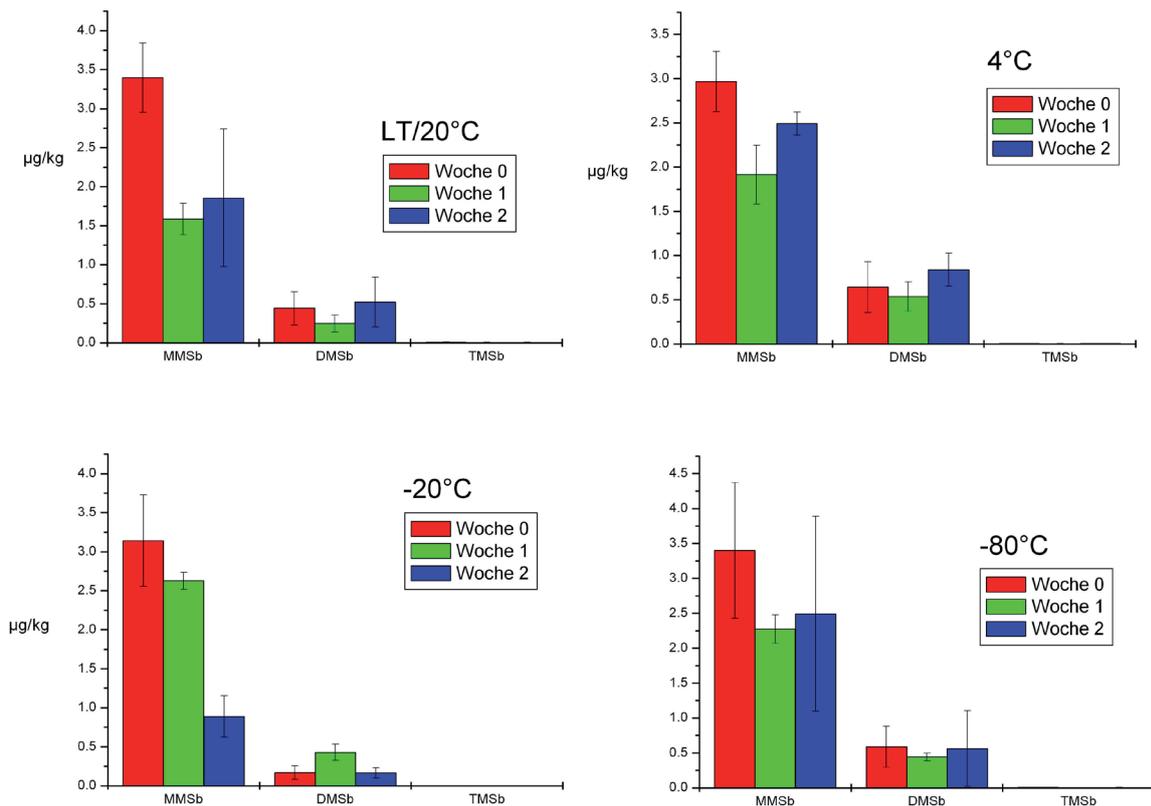


Abb. 4-3: Vergleich der Konzentration an MMSb und DMSb einer Bodenprobe bei unterschiedlicher Lagerung.

und dem Tiefkühlagern bei -80 °C.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Unterschiede bei verschiedenen Aufbereitungs- und Lagerungstechniken für MAs- und MSb-Spezies in der Bodenprobe deutlich weniger stark ausgeprägt sind als dies z.B. für MHg-Spezies der Fall ist. Somit sind Daten aus der Untersuchung von Bodenproben, welche luftgetrocknet wurden, durchaus mit den Daten von Bodenproben vergleichbar, welche eine sofortige Aufbereitung mittels Kryomühle und Lagerung bei -80 °C erfahren haben. Insbesondere für Probenentnahmekampagnen bei denen eine Kühlung  $\ll 0$  °C nicht möglich ist, bietet es sich an die Bodenproben sofort luftzutrocknen und in diesem Zustand zu lagern.

#### 4.1.2 Entwicklung einer HG Methode für die simultane Bestimmung von As(III) und Sb(III) in flüssigen Matrices

Wie in Kapitel 3.3.3 erläutert, baut die Methode auf den Ergebnissen der Arbeiten von Yamamoto et al. 1981, Cutter et al. 1991 sowie Ellwood und Maher 2002 auf. Zusätzlich flossen die Erfahrungen aus der Entwicklung der pH-Gradientmethode ein. Aus der Literatur konnte abgeleitet werden, dass ein pH Wert zwischen 5 und 6 ideal für die simultane Derivatisierung von As(III) und Sb(III) ist. Angesichts der guten Erfahrungen mit der pH-Gradientmethode wurde ein pH 5,6 Citratpuffer zum Einstellen der pH Bedingungen eingesetzt. Dieser puffert den pH-Wert bei Veränderung der Matrix zum Säuren und gewährleistet somit einheitliche Versuchsbedingungen für unterschiedliche Umweltmatrices. Zur Bestimmung einer möglichen Reduktion von As(V) und Sb(V) wurden Lösungen von  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (1 g/l) und  $\text{KSb(OH)}_6$  (1 g/l) in Reinstwasser (ELGA, Deutschland) angesetzt und täglich frisch verdünnt. Als dreiwertige Standards wurde  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  eingesetzt (Kraft, Deutschland). Die Konzentration aller Standards wurde mit Hilfe der ICP-MS verifiziert. Das Schema Abb. 4-4 veranschaulicht die Entwicklung der Methode. Die anfänglich hohen Blindwerte und somit hohen Nachweisgrenzen konnten durch eine Komplettreinigung des Purge&Trap Systems gesenkt werden. Da durch Zugabe des  $\text{NaBH}_4$  der pH-Wert deutlich vom Derivatisierungsoptimum für As(III) (~ pH 6 gegenüber pH > 9) abwich, was eine geringe Ausbeute bei der Derivatisierung von As(III) zur Folge hatte, musste der pH-Wert durch die simultane tropfenweise Zugabe von Säure stabilisiert werden. Dies konnte mit 1 M HCl erreicht werden. Die Folge war eine deutliche Reduktion von As(V) und Sb(V) während der Derivatisierung. Die Verdünnung der Säure und die Variation der Dosierung zeigte nur eine geringe Verbesserung der As(V) Reduktion. Eine Erhöhung des Pufferanteils auf 30 ml und 40 ml bewirkte ebenfalls einen geringen positiven Effekt auf die Stabilisierung des pH-Wertes und der Reduktion der fünfwertigen Spezies. Es konnte gefolgert werden, dass es trotz des kontinuierlichen Durchmischens der Agenzien mittels des Magnetührers im Derivatisierungsgefäß an der Eintropfstelle der Säure lokal zum Absinken des pH-Wertes kommt. Dies bedingt die Reduktion des As(V) und Sb(V) in einem mikroskaligen Bereich. Eine Vernebelung der Säure im Kolben, zur Verringerung der Tropfengröße, vor dem Kontakt mit der Lösung

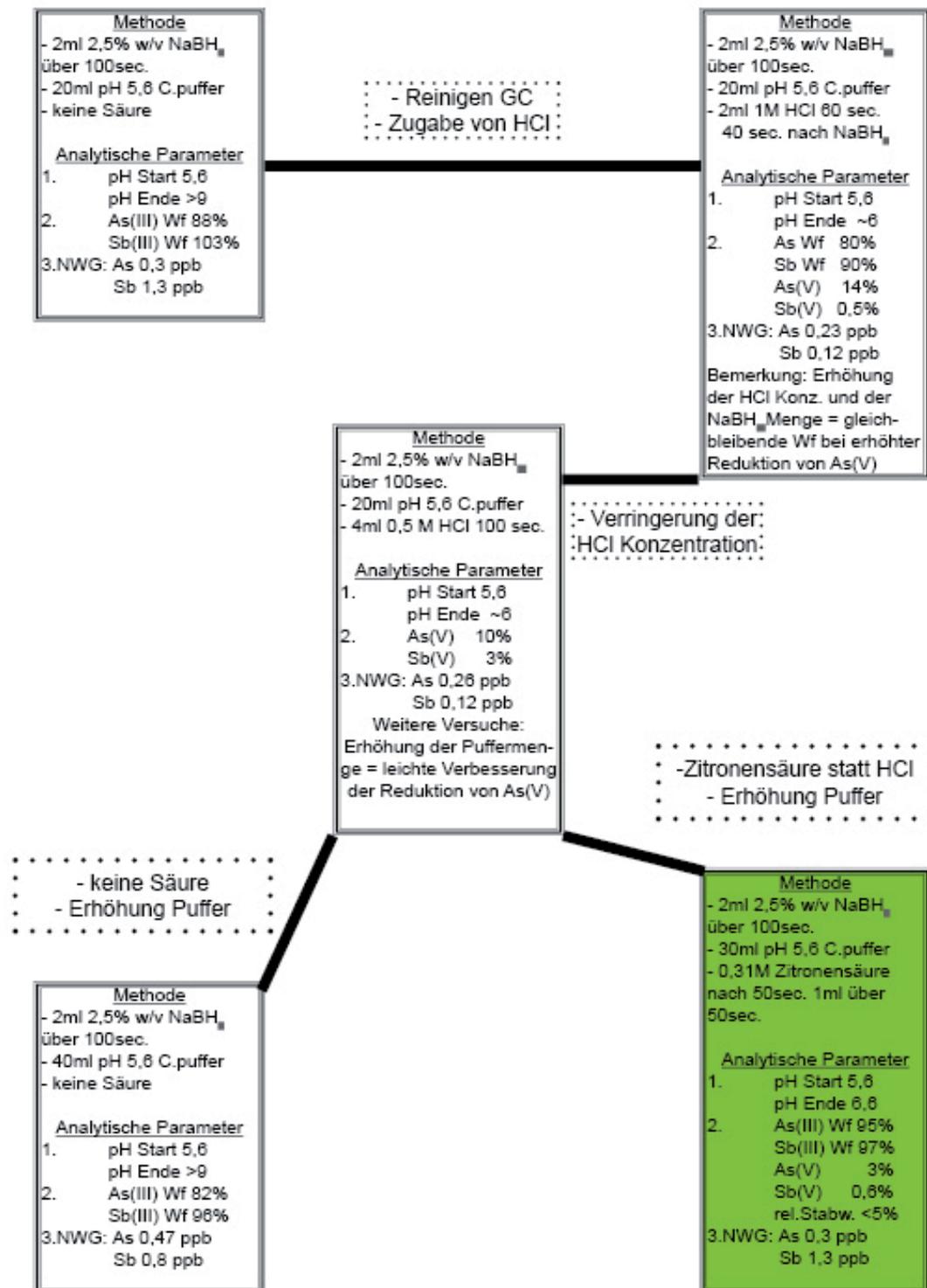


Abb. 4-4: Schema der Methodenentwicklung einer simultanen As(III) und Sb(III) Bestimmung, mittels HG-purge&trap-ICP-MS in wässriger Lösung.

war kurzfristig technisch nicht möglich. Alternativ wurde zum einen eine Versuchsserie ohne Säure mit 40 ml Puffer durchgeführt und zum anderen in einer Versuchsserie die HCl durch 0,3 M Zitronensäure ersetzt. Die Methode ohne Säure lieferte keine zufriedenstellenden Derivatisierungseffizienzen. Der Einsatz von Zitronensäure zur Stabilisierung des pH-Wertes lieferte nach der Optimierung der Menge an Puffer sowie der Dosis an  $\text{NaBH}_4$  und Zitronensäure zufrieden stellende Ergebnisse. Auch für die Standardaddition in Steinbergmedium, Porenwasser und dem BCR 610 (Grundwasser) lag die Wiederfindung, bei Zugabe von 0,01 – 1  $\mu\text{g}$  As/Sb(III), für As(III) zwischen 95,4 und 100,5 % und für Sb(III) 95,8 und 101,2 %. Die As(V) Reduktion lag zwischen 2,8 und 3,4% und die Sb(V) Reduktion zwischen 0,6 und 1%.

Das Einfrieren und Wiederauftauen des mit den anorganischen Spezies angereicherten BCR 610 Standards bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  führte zu keiner Änderung in der Konzentration der (III)- oder (V)-wertigen Spezies. Die Standardabweichung der Wiederholungsmessungen ( $n=3$ ) war immer  $< 10\%$ .

Somit wird für die Verifizierung der As(III)- und Sb(III)-Spezies in den Lemnatoxizitätstests und für die Detektion dreiwertiger Spezies im Porenwasser diese Methode genutzt. Die in der Literatur beschriebenen Methoden ermitteln den Gesamtgehalt an As und Sb über die möglichst vollständige Reduktion aller fünfwertigen Spezies und die anschließende Derivatisierung. Darauf wurde hier verzichtet, da die Gesamtgehaltbestimmung mittels ICP-MS für alle Proben vorlag und ebenfalls der Gehalt methylierter Spezies bereits ermittelt worden war.

Zukünftig ist eine effektivere Einmischung der Säure in das Reaktionsgemisch wünschenswert. Dies könnte durch ein Vernebeln der Säure am Gaseinlass erreicht werden. Des Weiteren ist es aus analytischer Sicht wünschenswert die Eignung der Methode an weiteren flüssigen, wie auch an festen Umweltproben (z.B. Böden, Sedimente und Pflanzen) zu testen, da sich die Methode bisher als schnell und zuverlässig erwiesen hat. Insbesondere die direkte Abtrennung der Spezies von der Probenmatrix durch die HG ist an dieser Stelle von Vorteil.

## 4.2 Screening

Im Screeningteil dieser Arbeit wurden 93 Einzelproben (25 Böden und 68 Sedimente) auf den Gehalt methylierter As- und Sb-Verbindungen untersucht. Der Übersichtlichkeit halber wurde dieses Kapitel nach geographischen Vorgaben geordnet. Im Anhang finden sich in Tabelle 9-9 bis 9-19 die Ergebnisse sortiert nach Böden, Sedimenten und Standorten. Im weiteren Verlauf werden die Ergebnisse dieses Kapitels nach dem folgenden sich wiederholenden Schema dargestellt:

- Beschreibung des Probenentnahmegebietes
- Beschreibung der Standorte
- Ergebnisse
- Diskussion der Ergebnisse

In Form dreier Diplomarbeiten (Düster 2004, Brockhaus 2005 und Lümers 2005) wurden am Institut für Umweltanalytik die folgenden Punkte für das Auftreten MOV in Böden und Sedimenten des Ruhrgebietes bereits belegt:

- (1) In Böden zeigten nicht die stärker anorganisch belasteten industriellen Altstandorte die höchsten Gehalte an MOV. Diese zeigten sich eher in Gartenböden und Äckern (bis ~100 µg/kg). Die Konzentrationen an MOV in den Profilen nahmen vom Oberboden zum Ausgangsgestein ab. Die höchsten MOV Konzentrationen wurden für einfach methylierte As- und Sb-Spezies ermittelt.
- (2) In Sedimenten wurden die höchsten MOV Gehalte für Sn neben As und Sb ermittelt, wobei es sich bei den Zinnverbindungen zumeist um buthylierte Spezies anthropogenen Ursprunges handelte. Wie die anorganischen Spezies zeigten die MAs- und MSb-Spezies eine deutliche Affinität zu den Korngrößenfraktionen < 63 µm.
- (3) Methylierte As- und Sb-Spezies wurden in Süßwasserinvertebraten, Amphibien und Fischen belegt. Die Konzentrationen an DMAs und DMSb in der Gruppe der Sedimentfresser ist gegenüber dem Sediment deutlich erhöht. Für die Gruppe der Räuber gilt dies für DMAs, TMAs und TMSb.

#### 4.2.1 Böden und Sediment im Einzugsgebiet des Veybachs, Mechernich

Mechernich liegt in der Nord-Eifel. In der Umgebung wurden Bleierze seit der Römerzeit gewonnen und verarbeitet. Der Mineralienatlas ([www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de)) nennt Mechernich als die bedeutendste Bleierzlagerstätte Deutschlands. 1957 wurde das letzte Bergwerk aufgegeben. Laut Scharlich et al. (1986) handelt es sich in den Lagerstätten um die ärmsten Bleierze, die je in Deutschland abgebaut wurden. Jedoch sind die Lagerstätten oberflächennah. Dies und die Tatsache, dass es sich dabei hauptsächlich um feine Erzimprägnationen in gering verfestigtem Sandstein handelt, führte zur Aufhaldung enormer Sandmengen. Insbesondere der über Jahrhunderte praktizierte dezentrale Kleinstbergbau, aber auch der industrielle Abbau und dessen Halden, resultierte in einer massiven Belastung der Landschaft mit erzhaltigen Sanden. Wind- und Wassererosion führten zu einer flächenhaften Kontamination. Fließgewässer versandeten, Ackerflächen mussten aufgegeben werden und Wanderhalden gefährdeten Wälder und Ortschaften.

Neben der flächenhaften Belastung mit Pb durch die Haldensande liegen in den Sanden weitere Elemente in erhöhten Konzentrationen vor - unter anderem As und Sb. Es wurden zwei Exkursionen nach Mechernich unternommen. Im Verlauf der ersten Exkursion wurde im Schwerpunkt der Veybach in seinem Verlauf untersucht. Der Veybach wird deutlich durch das Wasser aus dem Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens beeinflusst, welches Metalle im mg/l Bereich und Arsen im Bereich um 100 µg/l (Mair 2002) aufweist. Tab. 9-14 zeigt die Ergebnisse für die Untersuchungen der MOV im Bereich des Veybachs und des Bleibaches, welcher nördlich am Rande des ehemaligen Tagebaugebietes Burgfeyer Stollen verläuft. Die Konzentrationen in den Sedimenten an MOV sind nicht auffallend hoch und liegen im einstelligen µg/kg Bereich. Allein ein nicht in den topographischen Karten verzeichnetes Stillgewässer und ein im Burgfeyer Stollenmundloch auf der Stelle treibender Algent Teppich enthalten MOV Konzentrationen im zweistelligen µg/kg Bereich. Die trotz der anorganischen Belastung nicht erhöhten Konzentrationen für MAs und MSb Verbindungen lassen auf eine mäßige biologische Verfügbarkeit der Metalloide, oder eine geringe biologische Aktivität hervorgerufen durch die hohen Bleigehalte, schließen. Die zweite These wird durch die erhöhten Konzentrationen in dem Algent Teppich, welcher nicht mit dem belasteten Sediment

in Kontakt war, gestützt. Die Metalloide im Wasser stammen hauptsächlich aus der Oxidation sulfidischer Erze (Mair, 2000). Mair geht davon aus, dass Arsen in echter Lösung, da angereichert in der Filtrationsfraktion  $< 0,2 \mu\text{m}$ , vorliegt. Wie im theoretischen Teil erläutert, werden As und Sb hauptsächlich als fünfwertige, ungeladene Spezies vorliegen und eine Fällung wird erst später im Verlaufe des Fließgewässers erfolgen. Dort kann dann, wie die Daten aus dem Stillgewässer belegen, eine Biomethylierung erfolgen. Die Aufnahme und Biomethylierung in dem Algent Teppich lässt sich mit der Aufnahme von Arsenat und Antimonat aus der Wasserphase erklären. Für Arsenat ist dies aus der physiologischen Ähnlichkeit zum Phosphat begründet (vgl. Kapitel 2.4). Ein weiteres Stillgewässer wurde während der zweiten Exkursion untersucht.



Abb. 4-5: Lage des Sandspülteiches Buchholzweiher zum Schacht Virginia und der Stadt Bergheim.

Der Buchholzweiher wurde als Spülteich für Sande aus der chemisch/mechanischen Erzaufbereitung eingerichtet.

Der Buchholzweiher wurde als Spülteich für Sande aus der chemisch/mechanischen Erzaufbereitung eingerichtet.

Abb. 4-5 zeigt seine Lage zu einer der ehemaligen Erzförderstätte und der Stadt Bergkamen. Heute wird der Weiher durch verschiedene kleine Bäche gespeist. Die Probenentnahme wurde mittels Russischem Moorbohrer im südwestlichen Uferbereich vorgenommen. Das Sediment bestand zu über 80% aus Feinsanden mit tiefenabhängigen organischen Anteilen, welche von oben nach unten abnahmen und dem Sediment eine deutlich erkennbare Schichtung verliehen. Der Wassergehalt der Proben lag bei 52 %. Für die MAs Spezies zeigt MMAs (206  $\mu\text{g}/\text{kg}$  im oberen Horizont) die höchste Konzentration (Tab. 9-15 und Abb. 4-6). Die tiefenabhängige Verteilung von MMAs und DMAs folgt einem bereits aus anderen Arbeiten (Düster 2004, Lümers 2005) bekannten Muster. Der Gehalt an TMAs nimmt mit der Tiefe leicht zu. Der Gehalt an MSb und das Muster der Spezierung weicht von dem bisher

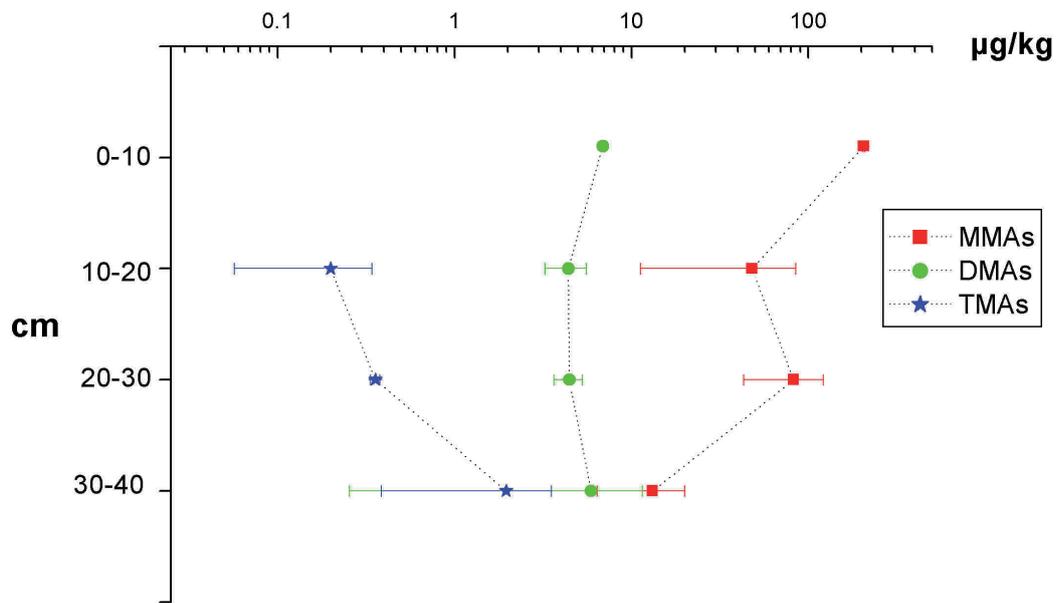


Abb. 4-6: Tiefenverlauf der MAs Spezies im Sediment des Buchholzweiher.

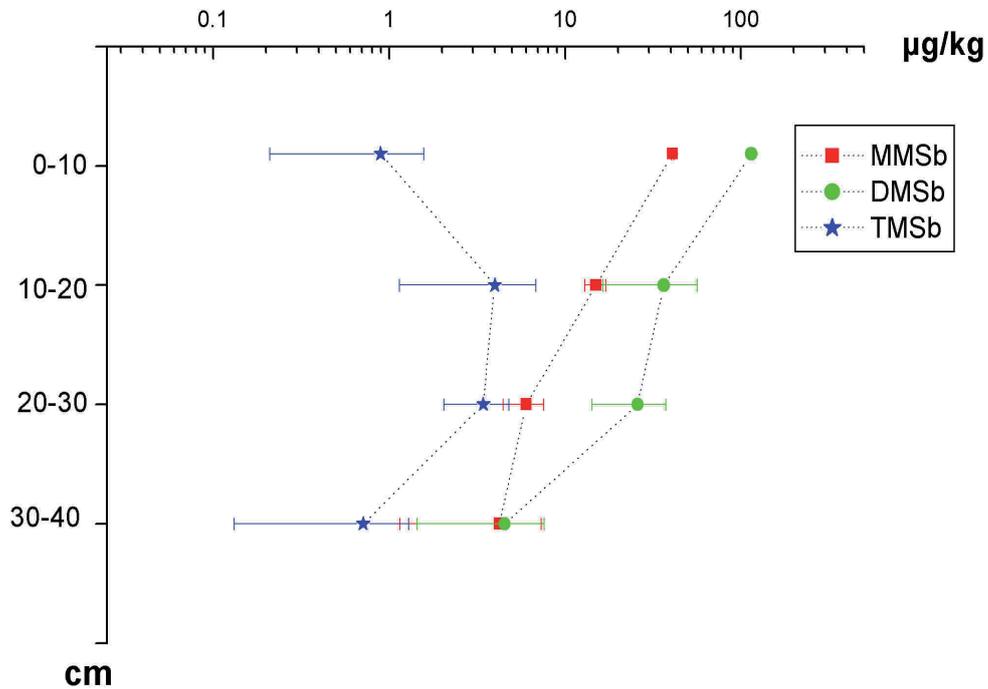


Abb. 4-7: Tiefenverlauf der MSb Spezies im Sediment des Buchholzweiher.

in Sedimenten gefundenen Mustern ab. Zum einen sind die Konzentrationen im Bereich von 0,7-115 µg/kg sehr hoch, zum anderen ist DMSb und nicht MMSb die dominierende Spezies. Diese sowie die hohen Gehalte für TMSb lassen auf ein stabiles biologisches System schließen, in welchem sich auf Grund geringer aktueller Störung eine stabile Mikrobiozönose etablieren konnte, die eine weitgehende Permethylierung für Antimon durchführen kann. Es ist somit sinnvoll zukünftig an diesem Standort weitere Untersuchungen mittels SOFIE vorzunehmen.

#### **4.2.2 Böden und Sedimente des Ruhrgebietes, Äcker und Gartenböden**

Das Ruhrgebiet wird aus hydrogeographischer Sicht aus den Einzugsgebieten der Flüsse Lippe, Emscher und Ruhr gebildet. Auf Grund der massiven Industrialisierung im 17ten-19ten Jahrhundert und dem damit verbundenen massiven Zuzug von Arbeitskräften aus ganz Europa, werden die Lippe und Ruhr zur Trink- und Nutzwasserversorgung und die Emscher zur Abwasserentsorgung genutzt. Diese Aufteilung entstand durch die Ausbreitung von Seuchen durch Überflutung von städtischen Bereichen und über das Trinkwasser. Noch heute ist die Emscher einer der größten offenen Abwasserkanäle der Welt. Aber auch die anderen Fließgewässer des Ruhrgebietes wurden über Jahrhunderte durch industrielle und kommunale Abwässer sowie durch Ausbaumaßnahmen belastet. Weiterhin erfolgt bis heute durch industrielle und private Verbrennungs- und Verhüttungsprozesse sowie durch Deposition der Verbrennungsrückstände eine kontinuierliche Belastung von Mensch und Umwelt in einem der größten Ballungsräume Europas. Die Böden und Sedimente des Ruhrgebietes sind Zeugen dieser Belastung.

In Tab. 9-9 und Abb. 4-8 sind die Ergebnisse für verschiedene Ackerstandorte im Ruhrgebiet zusammengefasst; die Ergebnisse von Düster (2004) können bestätigt werden. Von 7 Standorten zeigten 5 Äcker MOV Konzentrationen im zwei- und unteren dreistelligen µg/kg Bereich mit einer Dominanz von MMSb. Eine Ausnahme bilden die Äcker am Standort Niederwenigern, welche am Rande des Ruhrgebietes zwischen Velbert und Hattingen liegen. Hier liegen erhöhte Werte für DMSb, jedoch nicht für DMAs vor. Das normale Speziesmuster für methylierte As- und Sb-Spezies sieht in Böden wie folgt aus: Mono->Di->Trimethyl. Das Abweichen von diesem Muster wirft die Frage auf, ob es jahreszeitliche Einflüsse auf

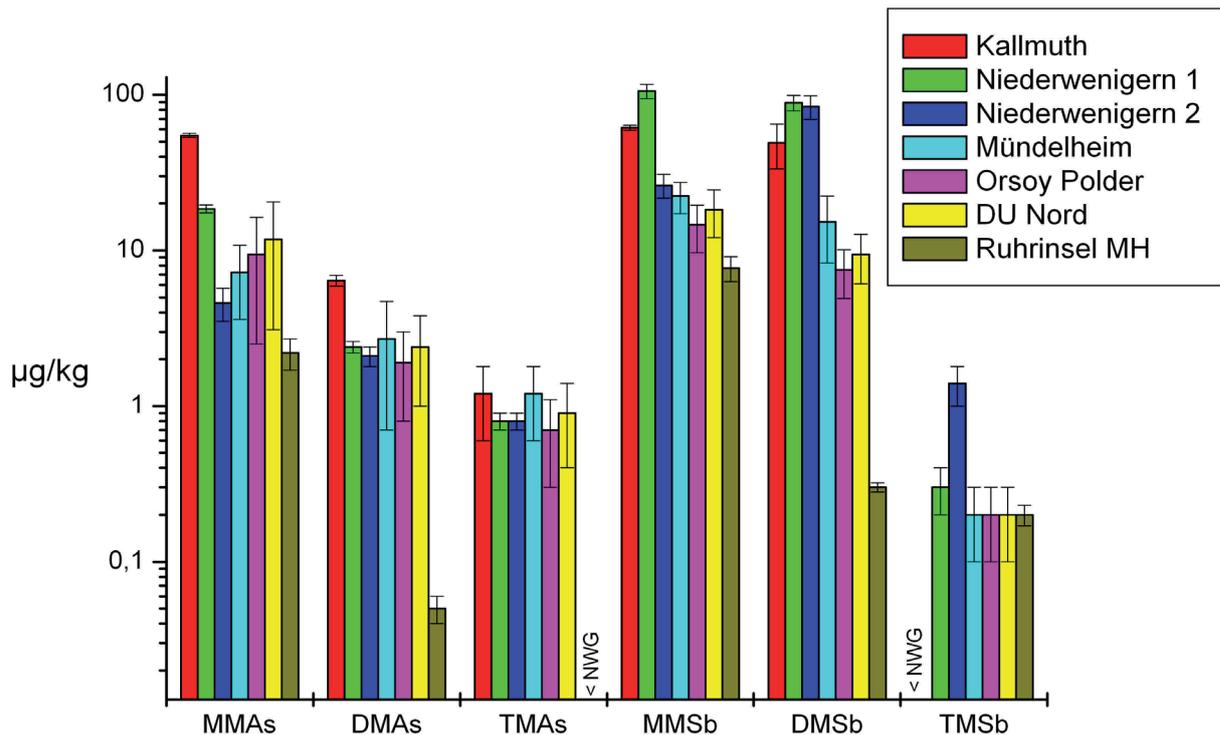


Abb. 4-8: MAs- und MSb-Spezieskonzentrationen in Äckern.

das Speziesmuster gibt, da die Proben aus Niederwenigern im Frühjahr genommen und die der restlichen Standorte im Winter beprobt wurden. Ein jahreszeitlicher Einfluss auf die Konzentrationen ist, neben dem Einfluss standörtlicher Gegebenheiten, zu vermuten, da die für die Methylierung verantwortlichen Bodenorganismen (Algen, Bakterien, Pilze und höhere Pflanzen) jahreszeitlichen Aktivitätszyklen unterliegen.

Die monatliche Untersuchung eines Ackers bei Duisburg Friemersheim ist in Tab. 9-20 und Abb. 4-9 wiedergegeben. Der Acker wurde monatlich auf einer Fläche von 25 m<sup>2</sup> mittels eines Pürckhauers, in 10 cm Tiefe bei 30 Einstichen beprobt. Die Fläche wurde einmal gedüngt, gekalkt sowie umgebrochen (10.04) und mit zwei Nutzpflanzen (Weizen und Mais) und einer Düngepflanze (Lupine) bestellt. Die Fläche wurde von 04.04 bis 12.04 beprobt. Ein Trend für den Gesamtgehalt an MAs- und MSb-Spezies konnte für den Acker nicht belegt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass der erwartete Effekt nicht in dem betreffenden Standort auftritt, zum anderen ist es möglich, dass der Effekt durch Abweichungen bei der Probenentnahme und der Analytik überlagert wird. Resultate könnten zukünftig durch eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Analytik, als auch durch einen

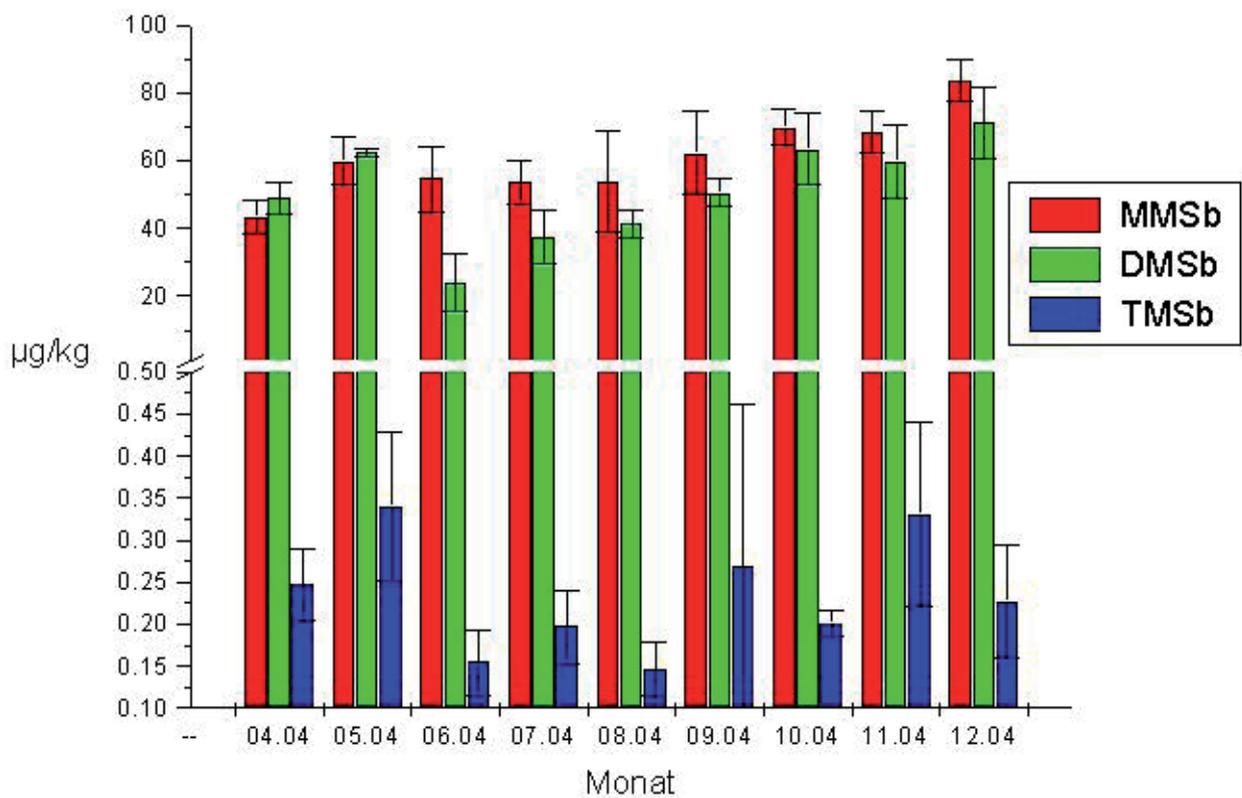
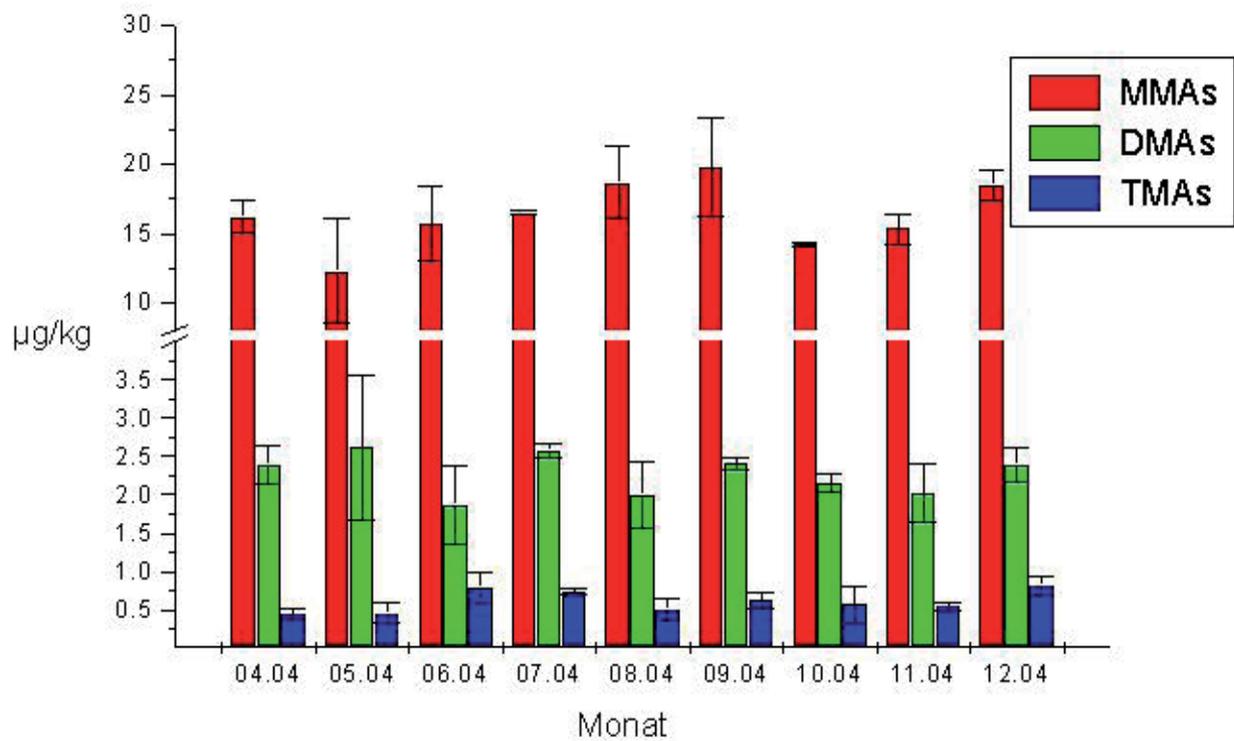


Abb. 4-9: Jahresgang MAs- und MSb-Spezies Acker DU Friemersheim.

Feldversuch in einer Größenordnung 1-5 m<sup>2</sup>, was eine einheitlichere Beprobung ermöglicht, verbessert werden. Eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses zwischen MMSb und DMSb lässt sich über den Probenentnahmezeitraum belegen. Für MMAs und DMAs ist dies nicht der Fall. Das Verhältnis DMAs : MMAs beträgt recht konstant über den gesamten Zeitraum zwischen 13 und 21 %. Für DMSb : MMSb liegt das Verhältnis im April und Mai bei



Abb. 4-10: Verkürztes Gartenbodenprofil, Herten.

104 und 113% und im restlichen Jahr zwischen 44 und 91%. Dieses Phänomen muss für weitere Interpretationen genauer untersucht werden, da die Unterschiede nicht signifikant sind.

Neben den Äckern wiesen in der Arbeit von Düster (2004), weitere Kulturböden (Gartenböden) erhöhte Konzentrationen an MOV auf. Aus diesem Grund wurden weitere 2 Gartenböden unter-

sucht. Die Ergebnisse sind Tab. 9-10 dargestellt und Abb. 4-10 zeigt das verkürzte Hertener Profil. Der Garten existiert seit der Gründung der Bergarbeitersiedlung, ca. 1906 (Auskunft des Anwohners) und ist seit diesem Zeitpunkt in Besitz einer einzigen Familie. Er zeigt die typischen Merkmale - mit der Einmischung von Hausbrandresten und einem über 40 cm mächtigen Ah Horizont - eines durch eine Arbeitersiedlung geprägten Gartenbodens. Da der Garten noch immer genutzt wird, wurde nur ein verkürztes Profil aufgenommen. Die Gehalte an MOV lagen im Bereich bis 15 µg/kg (MMSb) und zeigten das bereits erwähnte Speziesmuster mit einer Dominanz der einfach methylierten Spezies und einer Abnahme der Konzentration in der Tiefe. Der zweite Gartenboden lag im Bergischen Land, ist erst 30 Jahre alt und zeigt nur geringe Gehalte an MOV. Erhöhte Konzentrationen von MOV können in Kulturböden, bei Auftreten einer anorganischen Belastung, auf die gesteigerte biologische Aktivität im Sinne der Ertragssteigerung zurückgeführt werden. Ob ein Transfer in die Wasserphase und eine Aufnahme durch Kulturpflanzen erfolgt, sollte in weiteren Studien überprüft werden. Der Gartenboden im weniger historisch industriell geprägten Bergischen Land warf die Frage auf, ob generell in ländlich geprägten Bereichen die Konzentration an MOV durch den geringeren Eintrag an anorganischen Metalloiden geringer ist.

Zur Klärung dieser Frage wurden Böden und Sedimente im östlichen Teil Polens und in Contentin, Nord Frankreich untersucht (Kapitel 4.2.7).

### 4.2.3 Altstandorte

Außer den Kulturböden wurden ausgewählte industrielle Altstandortböden untersucht, welche zum einen vor mehr als 10 Jahren aufgegeben wurden und zum anderen eine überwiegend vitale Bodendeckung zeigten. In Gelsenkirchen wurde die Altlast einer Farben- und Lackefabrik beprobt. Es wurde aus zwei Flächen mit 20 Einstichen mittels Pürckhauer, bis 10 cm Tiefe, Proben entnommen. Die Flächen grenzen direkt aneinander, wobei die erste Fläche (Ge1) vegetationsfrei und stark verdichtet war und die Fläche Ge2 ebenfalls verdichtet aber moosbedeckt war und eine dünne Ah-Schicht aufwies. Die Probenentnahme erfolgte im Hochsommer. Die Böden waren trocken. In Tab 9-11 sind die Ergebnisse der ICP-MS Analytik wiedergegeben. Die Gehalte an MOV in der Probe Ge1 sind gering, die

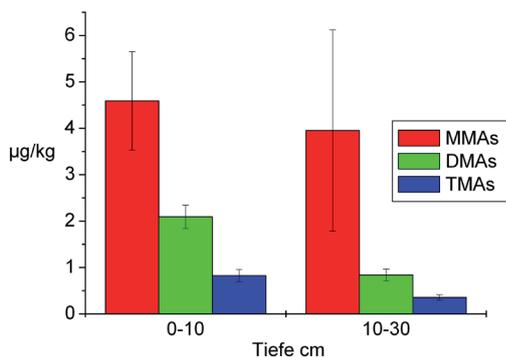


Abb. 4-11: MAs-Spezies Konzentrationen eines Schießanlagenbodens.

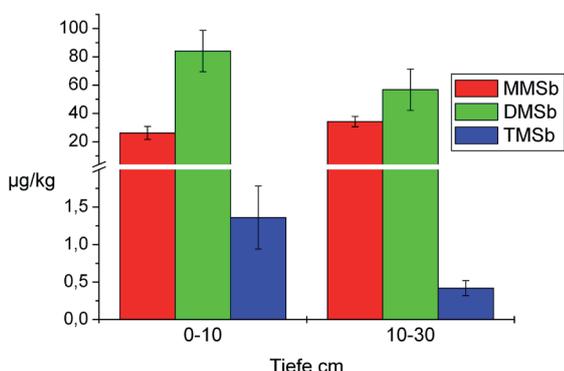


Abb. 4-12: MSb-Spezies Konzentrationen eines Schießanlagenbodens.

Werte für MSb im Bereich der Nachweisgrenzen. Die Konzentrationen der MAs-Spezies in der Probe Ge2 weisen leicht höhere Gehalte als in der Probe Ge1 auf. Die MSb Konzentrationen sind deutlich höher als in Ge1. Hier ist der Effekt der höheren Wasserspeicherkapazität des gering mächtigen Ah-Horizontes und des Moores eine Begründung für die höheren MOV Spezieskonzentrationen.

Die Standorte KZV liegen im Bereich der ehemaligen Kokerei Zollverein. Die Probenentnahme erfolgte für KZV1 in einer feuchten Senke unter Erlen und für KZV2 in einem trockeneren Bereich unter Pappeln und Orchideen. Beim Vergleich der beiden Proben ist wiederum die höhere Feuchtigkeit eine Erklärung für höhere Werte in der Probe KZV1.

In Abb. 4-11 und Abb. 4-12 sind die Gehalte an MOV zweier Proben einer aufgegebenen Schießanlage wiedergegeben. Zur Härtung enthält Munition ca. 2% Sb und somit sind Schießanlagen, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, Standorte mit erhöhten Sb Gehalten. Die Konzentrationen an  $Sb_{tot}$  liegen zwischen 200 und 500 mg/kg und für  $As_{tot}$  zwischen 14 und 21 mg/kg. Die höchsten Konzentrationen liegen für DMSb (bis 84  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) vor. MMSb tritt in der gleichen Größenordnung auf und TMSb lag im einstelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Bereich. Die Konzentrationen für MAs-Spezies sind geringer als die der MSb-Spezies. Die Ergebnisse sprechen für eine biologische Verfügbarkeit der anorganischen Sb-Spezies im Boden der Schießanlage. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Extraktionsversuche an Schießanlagenböden (Kapitel 2.1.2) überein. Somit sind Untersuchungen zur Fragestellung, inwieweit die Biomethylierung zur Mobilisierung von Sb in Böden von Schießanlagen beiträgt, dringend erforderlich. Bisherige Studien betrachteten ausschließlich anorganische Antimonspezies.

#### 4.2.4 Schwebstoffe der Ruhr

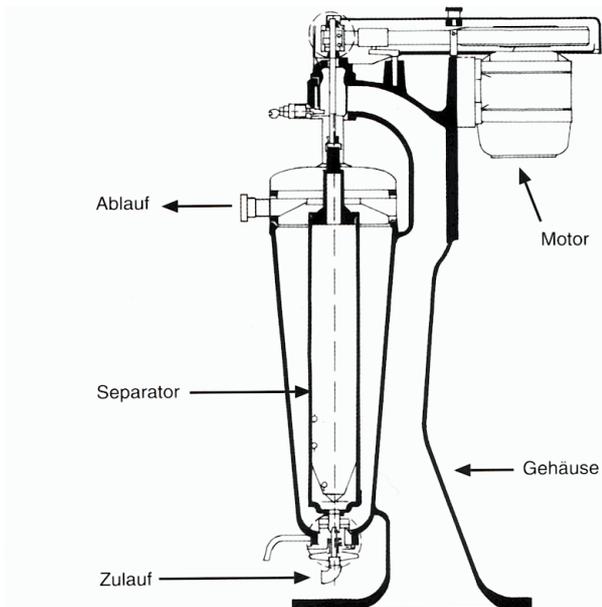


Abb. 4-13: Schnittzeichnung Durchlaufzentrifuge Z61 CEPA, Ruhrverband 2002.

MOV in Sedimenten können insitu entstehen oder partikulär gebunden aus der Wasserphase sedimentieren. Da MOV eine deutliche Tendenz zeigen in Korngrößenfraktionen  $< 64 \mu\text{m}$  angereichert vorzuliegen (Düster et al. 2007a), ist eine Verlagerung über die fließende Welle neben dem Vorliegen in echter Lösung, partikulär gebunden gegeben. Zur Untersuchung der Partikulärenverlagerung der MOV in Fließgewässern wurden Zentrifugenproben und Proben aus einem Sedimentationsbecken der Ruhr untersucht. Diese Proben wurden

durch den Ruhrverband zur Verfügung gestellt. Abb. 4-13 zeigt die eine Schnittzeichnung der mobilen Durchlaufzentrifuge des Ruhrverbandes (Z61, CEPA, Deutschland). Zur Gewinnung der Schwebstofffraktion wird das Wasser mittels einer Pumpe von unten in die

Zentrifuge gepumpt, zentrifugiert und die Schwebstoffe auf einer Teflonfolie im Separator abgeschieden. Der zentrifugierbare Anteil deckt die kleinen Korngrößenfraktionen  $< 10 \mu\text{m}$  besser ab als die im Sedimentationsbecken gewonnenen Proben (Ruhrverband 2002).

Die Herkunft der Schwebstoffe kann in drei Hauptquellen zusammengefasst werden:

- (1) Schwebstoffe aus biologischer Aktivität z.B. Plankton.
- (2) Schwebstoffe aus der Verlagerung von Boden oder Sedimentmaterial sowie
- (3) Schwebstoffe aus kommunalen Quellen.

Schwebstoffe sind, außer in Fließgewässern mit besonders starkem Strömungsregime, auf Fraktionen  $< 200 \mu\text{m}$  beschränkt. In Tab. 9-15 sind die Ergebnisse der Analytik des Zentrifugenmaterials aus dem Zulauf und dem Ablauf des Baldeneysees aufgeführt. Der Baldeneysee ist der vierte Stausee von fünf Stauseen im Ruhrverlauf. Er hat wie die anderen Seen die primäre Aufgabe, die Wasserversorgung zu sichern und zur Wahrung der Wasserqualität beizutragen. Mittels einer Durchlaufzentrifuge wurden Schwebstoffproben der Wasserphase entnommen. Die Probenentnahme wurde einmal im Juni und einmal im Juli vorgenommen. Der Trockenmasseanteil der Proben lag zwischen 20 und 24 %. Für die zweite Probenentnahme liegen ebenfalls die Wassermengen der Probenentnahme vor. Am 13.7.2005 wurden 8850 l zentrifugiert und enthielten 158 g Material (Feuchtgewicht, Fg), dies entspricht 18 mg/l Schwebstoffe. Bei Beprobung des Ablaufes einen Tag später enthielten 9310 l, 341 g Fg, was 37 mg/l, entspricht und somit in etwa der doppelten Menge des Einlaufes. Die Stauseen sollen zu einer verstärkten Sedimentation von Schwebstoffen beitragen. Dies ist auch für mineralische Partikel im Regelbetrieb der Fall. Zur Zeit der Algenblüte im Frühjahr und Sommer kommt es zu einer Zunahme der Algenbiomasse in Gewässern allgemein sowie insbesondere in Stillgewässern und somit zu einer Zunahme der Schwebstoffe auch im Ablauf des Baldeneysees, wie zuvor genannte Daten belegen. Eine verstärkte Biomethylierung von Sb und As im Stillgewässern kann über den Indikator Schwebstoffe an Hand der vier Probenentnahmen nicht belegt werden. Die meisten Spezies zeigen keine signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen Ein- und Auslauf. Allein die Konzentration an DMAs als Indiz einer verstärkten Biomethylierung im Stillgewässer ist bei der zweiten Beprobung im Ablauf deutlich höher (89 zu 185  $\mu\text{g/kg}$ ). Da die Gesamtkon-



Abb. 4-14: Sedimentationsbecken der Ruhr-Überwachungsstation-Hattingen

zentration an Schwebstoffen im Wasser am Auslauf des Baldeneysees doppelt so hoch war, stellt der See in der gesamt Bilanz eine Quelle für MOV im Fließgewässerverlauf dar.

Abb. 4-14 zeigt das Sedimentationsbecken der Überwachungsstation Hattingen. Die Station wird durch den Ruhrverband und das LUA NRW betrieben. Das Becken wird über einen Bypass mit Wasser aus der Ruhr versorgt. Das Heruntersetzen der Fließgeschwindigkeit führt zur Sedimentation der Schwebstoffe. Nach der Sedimentation werden diese als „schwebstoffbürtiges Sediment“ bezeichnet (Ruhrverband 2002). Die Schwebstoffe setzen sich über zwei Wochen am Boden des Beckens ab und werden dann, nach Ablassen des Überstandes, quantitativ in ein 5 l Probenentnahmegefäß überführt. In Tab. 9-21 und Abb. 4-15 sind die Ergebnisse der Analytik der MOV wiedergegeben. Die Daten zeigen eine Veränderung des Speziesmusters für MAs im Frühjahr (04.04. & 05.04.).

DMA wird zur am höchsten konzentrierten Spezies, wohingegen MMA im restlichen Jahr dominiert und analog zum MSb im Winter seine höchste Konzentration aufweist. Das Muster für MSb ändert sich nicht. Ein Trend im Jahresgang ist durch ein Maximum aller MAs Spezies im April/Mai und im Februar sowie ein Minimum November belegt. Für MSb-Spezies ist ein Jahrestrend mit einem Maximum im Winter und einem Minimum im Spätsommer/Herbst festzustellen. Die Konzentrationen liegen im ein- und zweistelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Bereich. In Tab 9-22 sind die Abfluss- und Sedimentationsdaten und in Abb. 4-16 die Jahressgänge des Chlorophyll a Gehaltes sowie der Trübung wiedergegeben. Der Chlorophyll a Gehalt ist ein sicherer Indikator für die Menge phototropher Eukarioten und Cyanobakterien im Wasser. In der Ruhr treten hauptsächlich *Diatomeae* und *Chlorophyceae* auf (Ruhrverband, 2003). Die Trübung gibt Auskunft über den Gehalt an Schwebstoffen und weiteren Stoffen wie Huminsäuren, welche eine Trübung verursachen können. Aufgrund der Phytoplanktonentwicklung liegt eine Häufung der Chlorophyll a Konzentrationsmaxima zwischen

April und August vor. Die Trübung des Ruhrwassers zeigt zwei deutliche Maxima im Winter (Abb. 4.16, Dezember und Februar), die verbunden sind mit den Jahresabflussspitzen. Tab. 9-24 präsentiert die Ergebnisse der Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometer (CILAS, 1180, Deutschland). Das Maximum der prozentualen Korngrößenverteilung liegt kontinuierlich mit 41-46% bei der 50 µm Fraktion. Das Abflussregime der Ruhr ist stark reguliert (5 größere Stauseen). Dennoch erfordert es das Wassermanagement in der Hauptnieder-

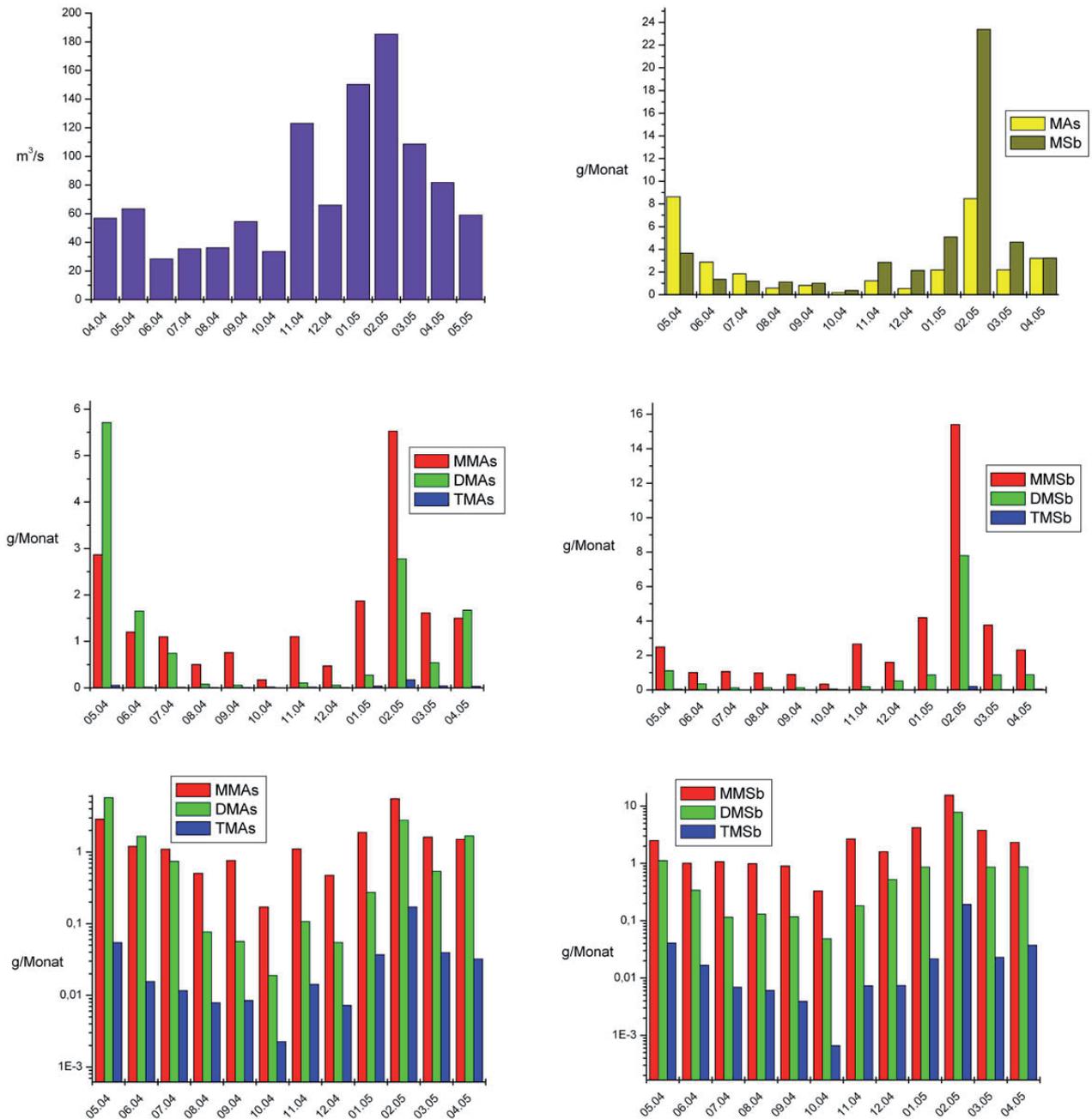


Abb. 4-15: Gesamtabflussmengen (oben links) und Gesamt-MAS- sowie -MSb-Spezies in g Schwebstoffe (0,04-200 µm) pro Monat der Ruhr bei Hattingen (mitte: lineare Darstellung; unten: logarithmische Darstellung).

schlagszeit, in der auch das Schmelzwasser auftritt (Februar), die Abflussmengen den natürlichen Gegebenheiten anzupassen. Dies ist aus Tab. 9-22 und Abb. 4-15 ersichtlich. Es zeigt sich ein Minimum in den Sommermonaten und ein Abflussmaximum im Februar.

Neben den Abflussmengen im Bereich Hattingen zeigt Abb. 4-15 auch die Monatsbilanzen für MOV in Schwebstoffen der Ruhr (siehe auch Tab. 9-23). Die Gesamtbilanzen verstärken den Eindruck, welchen die Rohdaten lieferten. Unter einbeziehen der Abflussmonatsmittelwerte, dem Gehalt an Schwebstoffen, dem Trockengewicht sowie dem Gehalt an MOV ergeben sich unterschiedliche Maxima für MAs und MSb in den Schwebstoffen der Ruhr im Jahresgang. Für MAs-Spezies besteht eine genaue Übereinstimmung der höchsten Gesamtkonzentration und der Verschiebung des Speziesmusters zugunsten von DMAs im April/Mai. Dies deckt sich mit den Chlorophyll a Werten und damit mit der ersten deutlichen Algenentwicklung im Jahresverlauf. Die As(V) Reduktion, As(III) Oxidation und die Bildung von methylierten As-Spezies durch Algen ist sowohl in der Marinen- als in Süßwasser-Umwelt belegt - unter anderem bei Suhendraytna et al. (1999), Santosa (1996) und Hellweger (2005). Die von Howard et al. (1995) in Großbritannien ermittelten Ergebnisse decken sich bezüglich der Jahreszeit mit den hier präsentierten Ergebnissen. In einem salinen und einem

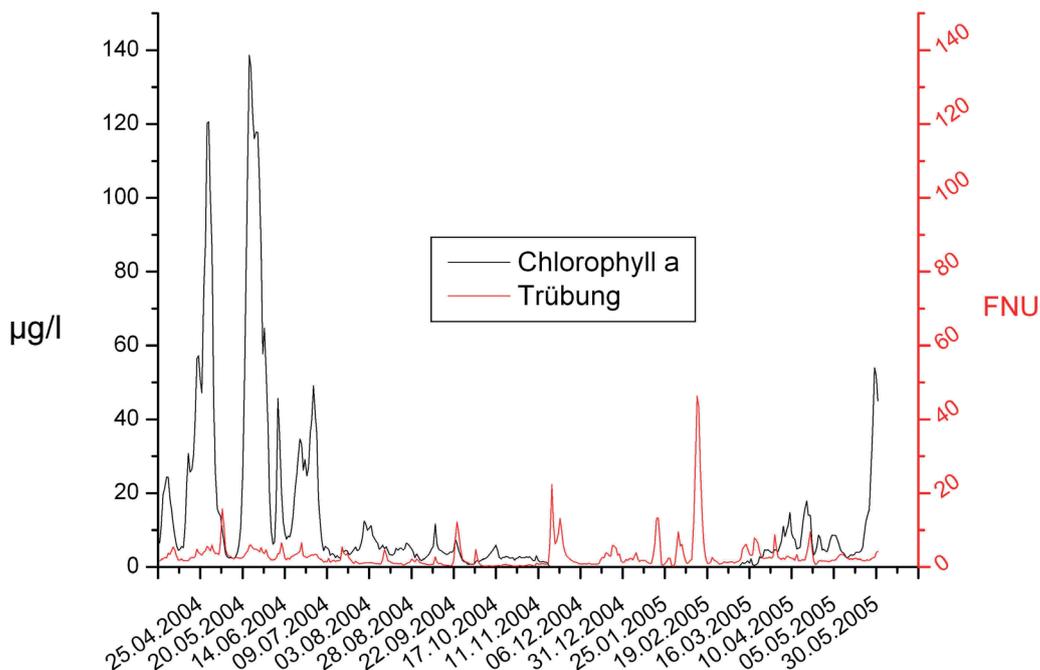


Abb. 4-16: Tagesmittelwerte Chlorophyll a Gehalt in µg/l und Trübung in FNU des Ruhrwassers zwischen 04.04 und 05.05, Überwachungsstation Hattingen Ruhr.

semisalinen Umweltbereich konnten ab April mit steigenden Wassertemperaturen und der Algenblüte methylierte As-Spezies in der Wasserphase nachgewiesen werden. Ebenfalls im Estuarbereich konnten Millward et al. (1993) die Abgabe von MMAs und DMAS durch die Makroalge *Ascophyllum nodosum* nachweisen. Aufgrund der guten Übereinstimmung von Chlorophyll a Gehalt und dem Maximum von 8,6 g/Monat Gesamtfracht im Bereich Hattingen kann die Bildung der MAS-

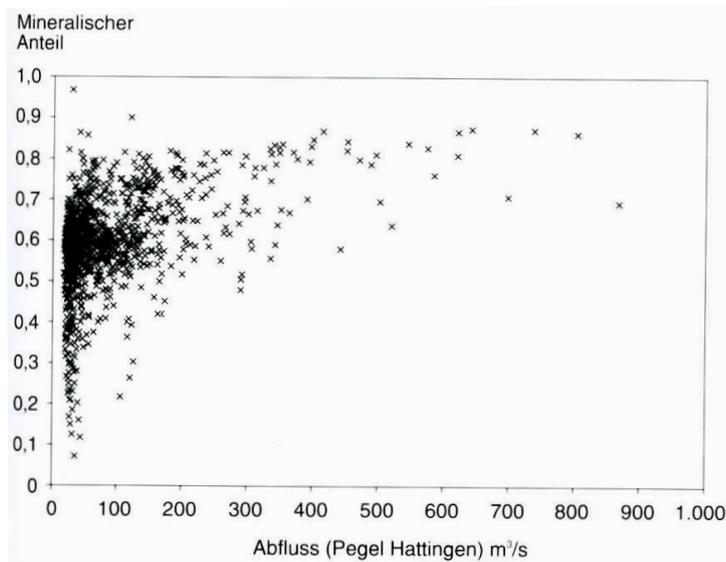


Abb. 4-17: Mineralischer Schwebstoffanteil aufgetragen gegen den Abfluss am Pegel Hattingen Ruhr, Ruhrverband 2002.

tingen kann die Bildung der MAS-Spezies auf eine Methylierung in der fließenden Welle bzw. den Stauseen zurückgeführt werden, da zusätzlich weder die Korngrößenverteilung noch die Trübung in diesem Zeitraum dem widersprechen. Die Trübung liefert jedoch eine Erklärung für das Auftreten des MSb Maximums und des zweiten MAS Jahresmaximums (23 g/Monat für MSb, Abb. 4-15,

rechts oben) im Februar 2005. Dieses Maximum deckt sich mit dem Februarmaximum der Trübung und dem Jahresabflussmaximum. Laut Ruhrverband 2002 treten die höchsten Schwebstoffkonzentrationen vor dem Durchlaufen eines Hochwasserscheitels auf. Im Februar traten Abflussmengen von bis zu 548 m<sup>3</sup>/s auf (13.2.2005). Wie Abb. 4-17 zeigt ist die Zusammensetzung der Schwebstoffe im Bereich der Messstation Hattingen deutlich von der Abflussgeschwindigkeit abhängig. Kleiner 100 m<sup>3</sup>/s liegt die Zusammensetzung der Schwebstoffe im Schwerpunkt zwischen 50-70 % mineralischen Partikeln. Bei steigenden Abflussmengen nimmt der organische Anteil weiter ab, so dass bei einer Abflussmenge zwischen 500-600 m<sup>3</sup>/s die mineralischen Anteile bei 60-90% liegen. Aus diesen Gründen spielt die Methylierung in der fließenden Welle wie für Arsen im Frühjahr beschrieben, bei den Winterpeaks der MAS- und MSb-Spezies eine untergeordnete Rolle. Der Hauptteil des in den Schwebstoffen detektierten methylierten Antimons und Arsens entstammt der Biom-

Tab.4-1: Prozentualer Anteil methylierter Spezies am Gesamtgehalt der schwebstoffbürtigen Sedimente.

Monat	MAs	MSb
05.04	0,34%	2,15%
06.04	0,38%	1,45%
07.04	0,11%	0,91%
08.04	0,03%	0,71%
09.04	0,09%	0,84%
10.04	0,14%	1,00%
11.04	0,03%	0,60%
12.04	0,05%	0,70%
01.05	0,05%	0,66%
02.05	0,05%	0,79%
03.05	0,04%	0,75%
04.05	0,10%	0,97%

ethylierung in Böden und Sedimenten und wird mit den Niederschlägen und dem Schmelzwasser verlagert. Die vorher getätigten Aussagen werden durch die Daten der linearen Korrelation der MAs Konzentration gegen den Chlorophyll a Gehalt ( $r^2 = 0,87$ ,  $p \ll 0,05$ ) und von MSb gegen die Trübung ( $r^2 = 0,35$ ,  $p \ll 0,05$ ) belegt. Das Ausbleiben des Frühjahrspeaks für MSb ist ein Nachweis für die signifikant geringeren Biomethylierung des Antimons, im Vergleich zum Arsen, in der fließenden Welle. Ein weiterer Beleg für die geringere biologische Umsetzung des Antimons im Fließgewässer im Jahresverlauf ist das konservative Speziesmuster (Abb. 4-16 Mitte, lineare Darstellung). Dass die Gehalte an MSb nicht gänzlich auf die Verlagerung aus Böden und Sedimenten zurückzuführen sind, lässt sich aus dem Jahresgang von TMAs und TMSb

ablesen, welche in ihrem Verlauf fast identisch sind und ein Maximum im April (Biomethylierung durch Algen) und eines im Februar aufweisen (Verlagerung durch Niederschläge und Schmelzwasser). Zusätzlich liegen sowohl für MAs- (max. 0,38 %), als auch noch deutlicher für MSb-Spezies (max. 2,15 %) die höchsten prozentualen Anteile am Gesamtgehalt im Frühjahr (Tab. 4-1). Hier besteht ein Zusammenhang zu der geringeren Abflussmenge im Frühjahr (mit Ausnahme weniger Starkregenereignisse). Dadurch sind insgesamt weniger gelöste und weniger partikulär gebundene Metalloide im Fließgewässer vorhanden (Ruhrverband 2002). Neben der Biomethylierung in der fließenden Welle, kann ein Teil der nachgewiesenen MOV in den schwebstoffbürtigen Sedimenten aus der Biomethylierung im Sedimentationsbecken stammen. Wie Tab. 9-22 zeigt, liegen die höchsten Monatsmittelwerte der Wassertemperatur im Sommer vor (August, 21 °C). Wenn die nachgewiesenen MOV zum Großteil auf eine Biomethylierung durch die maximal zweiwöchige Verweilzeit im Sedimentationsbecken zurückzuführen wären, so müsste eine deutliche Konzentrationssteigerung mit den wärmsten Wassertemperaturen einhergehen. Dies ist nicht der Fall. Die

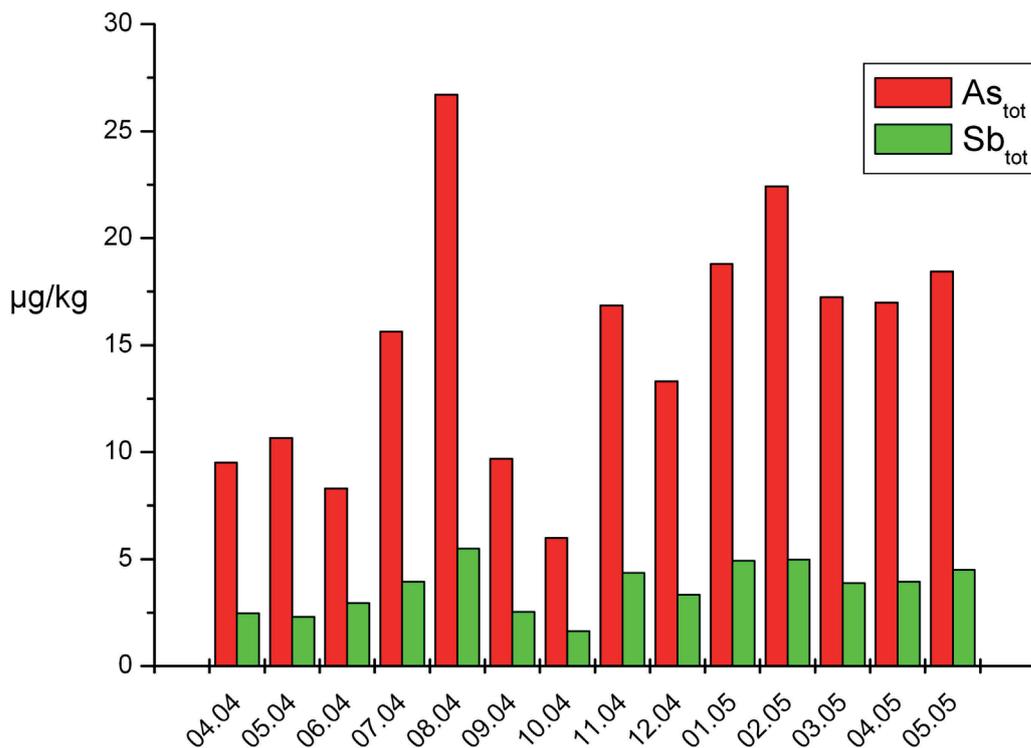


Abb. 4-18: Gesamtgehalte As und Sb Schwebstoffe Sedimentationsbecken Hattingen.

höchsten Konzentrationen an MOV treten während einer Wassertemperatur von 6,4 °C im April auf. Letztlich bleibt jedoch die Verweilzeit im Sedimentationsbecken ein Nachteil dieser Schwebstoffgewinnungsmethode. Eine schnellere Alternative dazu ist sicherlich die Gewinnung von Schwebstoffen mit einer Durchlaufzentrifuge. Die dritte Möglichkeit, die Filtration, birgt ähnliche Probleme wie die Sedimentationsbeckentechnik und hat zusätzlich den Nachteil einer deutlich geringeren Ausbeute an Material.

Die prozentuale Verteilung der Korngrößen liefert leider keine Information über die Herkunft der Schwebstoffe, da die Art der Probengewinnung mittels des Sedimentationsbeckens und die Stauhaltung im Fließverlauf der Ruhr zu einer Schwebstofffraktionierung führen, welche sich in gleichförmigen Jahresgängen äußert (Abb. 9-1).

Die Gesamtmetallgehalte der meisten aufgenommenen Elemente zeigen neben einem Maximum im August ein Maximum im Februar (Tab. 9-25 und Abb. 4-18), jedoch ist dies kein eindeutiges Merkmal für die Herkunft der Schwebstoffe, da Elemente wie z.B. Pb und Fe ebenfalls deutlich anthropogen mobilisiert werden. Für die Zukunft wäre es wichtig, seltene und geringer industriell genutzte Elemente, z.B. Scandium, welche in Böden vorkommen,

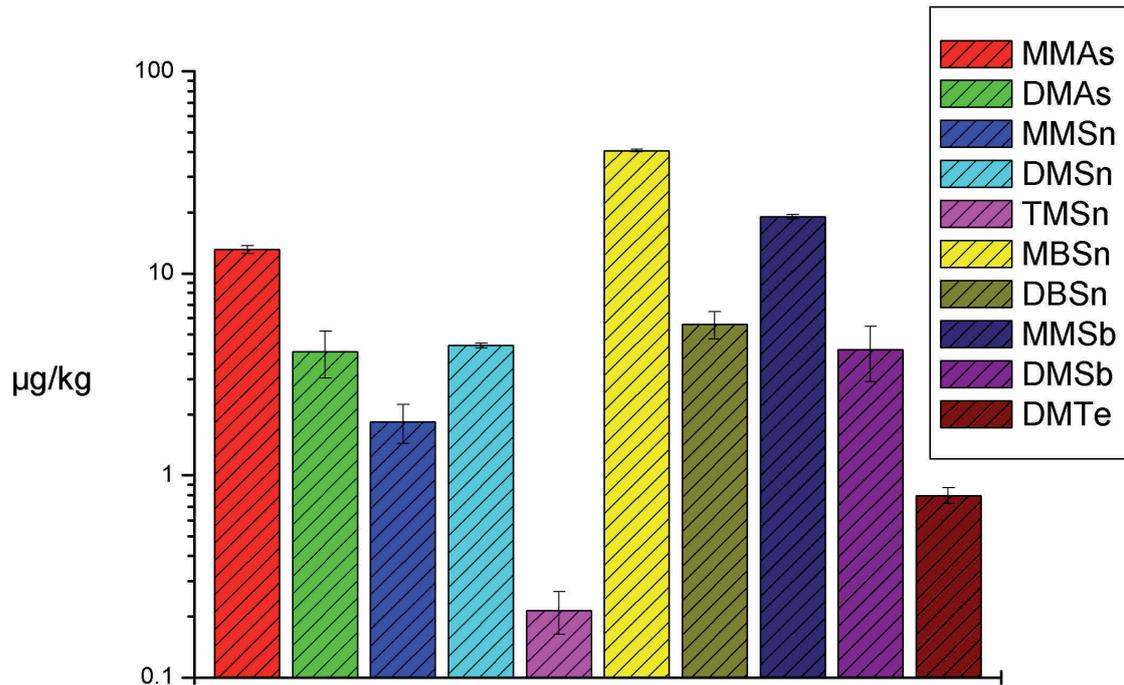


Abb. 4-19: MOV Spezies im Sediment einer Regenwasserüberlaufretentionsstrecke, mitaufgeführt methylierte Sn- und Te-Verbindungen sowie Mono- und Dibuthylzinn.

mit in die Analytik aufzunehmen, um die These über die Herkunft der MSb-Spezies in noch größerem Maße abzusichern.

#### 4.2.5 Sedimente des Ruhrgebietes

Die Gesamtgehalte in den Sedimenten des Ruhrgebietes liegen bei 0,03 – 80,5 mg/kg für As und bei 0,001 – 5,8 für Sb (Tab. 9-16). Die methylierten As- und Sb-Spezies liegen zwischen  $10^{-2}$  –  $10^2$  µg/kg und zeigen durchweg das Spezieskonzentrations-Muster MMX>DMX>TMX (X=As oder Sb). Eine Ausnahme stellt ein dem Sediment aufliegender Biofilm dar, der etwa gleich viel DMAs und TMAAs enthielt.

Wie Tab. 9-16 zeigt lagen die prozentualen Anteile der MOV am Gesamtgehalt für Sedimente im Ruhrgebiet immer unter 10% und zumeist deutlich unter 1%.

#### 4.2.6 Kanalisation

Außer Still- und Fließgewässersedimenten wurde ein Kanalisationssediment (das Sediment wurde durch Mitarbeiter der Stadt Essen abgepumpt) und das Sediment eines Regenwasserüberlaufs (beprobte mit dem Russischem Moorböhrer) mit Retentionsstrecke au-

ßerhalb des Ruhrgebietes, bei Bergkamen beprobt. Wie Abb. 4-19 und Tab. 9-17 zeigen, lagen die Konzentrationen der methylierten Spezies wiederum zwischen 0,0X und X0 µg/kg, wobei TMAs und TMSb nicht nachweisbar waren.

Die relative Gleichförmigkeit der Ergebnisse aus unterschiedlichen Umweltbereichen mit unterschiedlichen Belastungen, wirft folgenden Fragen für die weiteren Untersuchungen auf:

- (1) Treten ähnliche Konzentrationen ebenfalls in weniger stark mit Metalloiden belasteten Regionen auf?
- (2) Sind die Konzentrationsbereiche nur für die feste Sedimentmatrix oder auch im Porenwasser, welches im Hinblick auf die Verlagerbarkeit und Toxikologie deutlich wichtiger ist, zu belegen? Welche Speziesmuster treten dort auf?

#### **4.2.7 Böden und Sediment, ländlicher Bereiche**

##### **4.2.7.1 Biebrza Nationalpark Polen**

Der Biebrza Nationalpark liegt im Nord/Osten Polens und trägt seinen Namen von dem Fluß Biebrza, welcher als letzter frei fließender Strom Europas gilt. Das Gebiet zeigt keine Industrialisierung und wird geprägt durch weitläufige Feuchtgebiete und Moorlandschaften. Die Retentionsflächen der Biebrza sind weitestgehend erhalten geblieben, jedoch wurde ein Teil der Auenflächen und Moorflächen zur landwirtschaftlichen Nutzung entwässert.

Der Metalloidgesamtgehalt der Biebrzaproben lag zwischen  $10^{-1}$  und  $10^2$  µg/kg (Tab. 9-9 und Tab. 9-12). Die Konzentration methylierter Spezies war immer  $< 18$  µg/kg und häufig  $< \text{NWG}$ . Eine Probe aus  $> 4$  m Tiefe enthielt keine methylierten Sb Spezies und nur geringe Anteile methylierter As Spezies. Die Probe wurde mittels eines Moorbohrers genommen und kann auf ca. 10000 Jahre datiert werden (mündliche Auskunft: Dr. Jan Szatyłowicz, Department for Environmental Improvement, Warsaw Agricultural University), somit sind anthropogene Einflüsse für diese Probe weitestgehend auszuschließen.

##### **4.2.7.2 Normandie Contentin**

Die Halbinsel Contentin liegt im Norden Frankreichs im Bereich des Ärmelkanals und gilt als eine der am wenigsten entwickelten Regionen Frankreichs. Haupteinnahmequellen der

Bevölkerung sind neben dem Tourismus, die Landwirtschaft, Fischerei und ein Atomkraftwerk mit einem angegliederten Versuchsreaktor. Wie für den Biebrza-Nationalpark kann hier als Hauptbelastungspfad für Metalloide die Deposition aus der Atmosphäre vermutet werden. Eine Ausnahme bei den drei bearbeiteten Proben stellt der Acker dar, welcher oberhalb des Landungsbereiches alliierter Truppen am D-Day, Omaha Beach lag. Hier konnte eine erhöhte Belastung mit Sb (Munition) durch die Kämpfe zum Ende des zweiten Weltkrieges vermutet werden. Die Konzentrationen des Ackers sind mit bis zu 37 µg/kg für MMSb gegenüber den anderen beiden Standorten erhöht, deren Konzentrationen mit einer Ausnahme  $\leq 6$  µg/kg sind (Tab. 9-13).

#### 4.2.8 Zusammenfassende Diskussion Screening

Die Korrelation der Summen an MAs und MSb aller Proben ergibt für  $r^2$  einen Wert von 0,6 mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $p= 0,001$ , bei  $\text{Alpha}= 0,05$ . Somit besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Auftreten methylierter Arsenspezies und dem Auftreten methylierter Antimonspezies in Böden und Sedimenten und legt die in mikrobiologischen Untersuchungen zu bestätigende Theorie nahe, dass nicht nur ähnliche Bildungsparameter in der Umwelt, sondern auch ähnliche Organismengemeinschaften für die Methylierung der beiden Elemente in Böden und Sedimenten verantwortlich sind.

Die Konzentrationen der MAs und MSb Spezies liegen im Bereich zwischen  $10^{-2}$  und  $10^2$  µg/kg. Dies gilt auch für ländliche Bereiche Europas, welche nur eine indirekte Belastung mit Metalloiden über eine luftbürtige Deposition erfahren. Eine anorganische Belastung durch den Bleibergbau resultiert in Gehalten für methylierte Spezies  $> 100$  µg/kg. Der Jahresgang von MAs- und MSb-Spezies in einem Acker zeigt außer einer Veränderung des Speziesmusters für MSb-Spezies keine deutlichen Veränderungen in der MOV Konzentration. Für den Jahresgang der Konzentration methylierter As- und Sb-Spezies in schwebstoffbürtigen Sedimenten wird ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Winterhochwasser und der damit verbundenen Verlagerung von partikulärem Material aus Böden sowie Sedimenten und der MSb- und MAs-Spezies Konzentration belegt. Für MAs-Spezies tritt zusätzlich während der ersten Algenblüte im Frühjahr ein Maximum der Konzentration an MAs und eine Verschiebung des Speziesmusters auf. Somit wird ein gravierender Unterschied im Auf-

treten von MAs- und MSb-Spezies in den Schwebstoffen eines Fließgewässers belegt der sich in der höchsten Korrelation zwischen der Konzentration der MAs-Spezies und dem Chlorophyll a Gehalt mit  $r^2 = 0,87$  und  $p = 0,0006$  (für MSb-Spezies  $r^2 = 0,06$ ) äußert. Für MSb-Spezies liegt die höchste Korrelation für die Trübungswerte und die Abflussmenge mit  $r^2 = 0,35$  beziehungsweise  $r^2 = 0,37$  sowie jeweils  $p \ll 0,05$ , vor.

Das Auftreten methylierter Spezies des Arsens in sämtlichen betrachteten Umweltbereichen war auf Grund der Literaturdatenlage zu erwarten (vgl. Kapitel 2). Arsen ist durch seine relative Häufigkeit in der Umwelt ein Element, mit welchem Organismen im Laufe der Evolution häufig in Kontakt kamen und das einer vielseitigen Umwandlung durch Organismen unterliegt. Für Arsen existieren generelle Metabolisierungs-, sowie spezielle Akkumulations-, als auch Vermeidungsmechanismen (z.B. Bhumbra und Keefer 1994). Dies ist laut der derzeitig verfügbaren Literatur für Antimon nicht der Fall. Antimon wird im Vergleich zum Arsen deutlich langsamer und im geringeren Maße biologisch umgesetzt, was durch diese Studie unterstützt wird. Insbesondere das Konzentrationsmaximum der MSb-Spezies im Winter und nicht im Frühjahr in den schwebstoffbürtigen Sedimenten ist hier ein Hinweis. Weshalb sollten Organismen Vermeidungsstrategien und Akkumulationsstrategien für Elemente entwickeln, welche zum einen eine geringe Erdkrustenhäufigkeit aufweisen, die eine geringe akute Toxizität zeigen und keine physiologisch ähnlichen Spezies zu essenziellen Nährelementen besitzen (wie z.B. Arsenat und Phosphat)? Antimon wird hauptsächlich durch anthropogene Tätigkeit mobilisiert und wird somit erst seit Beginn menschlicher Verbrennungs- und Verhüttungsprozesse verstärkt in den geochemischen Kreislauf eingebracht. Die Ergebnisse des Screening Teils unterstützen das Bild vom biogeochemisch „trägen“ Antimon jedoch nur zum Teil. So stellt sich die Frage, warum die Konzentrationen für MSb-Spezies in der Feststoffphase der Böden und Sedimente zum Teil deutlich höher sind als die des Arsens. Eine mögliche Erklärung ist, dass die methylierten Arsenspezies deutlich besser verlagerbar sind und somit sich die methylierten Antimonspezies im Verhältnis dazu in den Feststoffen anreichern. Tab. 2-3 veranschaulicht wie viel mehr biologische Transformationsprodukte für Arsen als für Antimon in der Umwelt belegt sind. Diese höhere Zahl an biologischen Transformationsprodukten verdeutlicht, dass für Arsen die Biomethylierung

in der Umwelt nur ein biologischer Prozess neben vielen anderen ist und somit verschiedenste Möglichkeiten bestehen, methylierte Arsenverbindungen durch die Bildung komplexerer Spezies, die Bildung besser löslicher Spezies oder eine schnellere Demethylierung, dem Feststoffanteil zu entziehen. Für Antimon ist nicht bekannt ob die Biomethylierung, die nachweislich in der Umwelt auftritt, den Endpunkt der biologischen Umwandlung zu größeren Molekülstrukturen darstellt. Eine weitere Umwandlung der methylierten Antimonspezies muss erfolgen, da die Konzentrationen die in dieser Arbeit belegt wurden den dreistelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Bereich nicht überschritten. Festzustellen ist, dass für die Bildung methylierter Antimonspezies weniger dynamische Umweltbereiche wie Böden bessere Bedingungen liefern, als dynamische Systeme wie die fließende Welle eines Gewässers.

### 4.3 Laborversuche

#### 4.3.1 Inkubationsversuch 1, Reaktorversuch

Im Inkubationsversuch 1 wurde ein Altstandortboden kontinuierlich mit Wasser durchströmt, um eine mögliche verstärkte Bildung von MOV und deren Verlagerung zu studieren. Die für die Begleitparameter ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 4-2 wiedergegeben. Der

Tab. 4-2: Begleitparameter Inkubationsversuch 1.

Parameter	Einheit	10.02.2005	28.03.2005	14.04.2005	25.05.2005	27.06.2005
pH		7,4	7,5	7,9	8	8,2
Redox	mV	269	220	202	216	183
Lf	$\mu\text{S}$	333	614	817	717	789
O <sub>2</sub>	%	100	69	91,6	95,2	92,7
Temp.	°C	18,7	17,8	20,3	19,9	22,5

Parameter	Einheit	29.07.2005	31.08.2005	06.10.2005	10.12.2005	11.01.2006
pH		8,2	8,2	8,3	8,3	8,2
Redox	mV	220	211	208	188	180
Lf	$\mu\text{S}$	638	817	821	643	483
O <sub>2</sub>	%	96,2	92,3	89,3	95,8	97,5
Temp.	°C	25,6	24	21,0	20,2	20,4

Tab. 4-3: Konzentrationen MAs- und MSb-Spezies Inkubationsversuch 1.

	Start	abs, Stabw.	6 Monate	abs, Stabw.	12 Monate	abs, Stabw.
MMA <sub>s</sub>	2,641	0,818	0,448	0,284	0,417	0,216
DMA <sub>s</sub>	0,072	0,006	0,004	0,006	<NWG	-
TMA <sub>s</sub>	0,468	0,024	0,008	0,008	0,007	0,007
MMS <sub>b</sub>	6,463	0,958	0,053	0,019	0,065	0,028
DMS <sub>b</sub>	1,403	0,006	0,018	0,006	0,015	0,003
TMS <sub>b</sub>	0,009	0,004	0,001	0,001	0,002	0,002

Sauerstoffgehalt sank kurzzeitig in der Wasserphase und war danach, bedingt durch das Pumpen und die damit verbundene Durchmischung des Wassers, konstant (die Werte von 09.05 und 11.05 konnten nicht ermittelt werden). Der Redox Wert sank innerhalb von 3 Wochen um 40 mV und fiel dann innerhalb von 10 Monat diskontinuierlich um weitere 40 mV. Da der Wert nie unter 180 mV waren die Bedingungen im Bereich der Sedimentationsfalle immer eindeutig oxisch. Der Raum in dem der Versuch platziert war ist nicht klimatisiert. Somit traten jahreszeitliche Schwankungen der Temperatur auf. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers konnte bis 03.05 festgestellt werden. Danach lag der Wert zwischen 638 und 817  $\mu\text{S}$ , bis er ab 12.05 wieder sank. Die Erhöhung des Ionenproduktes des Wassers ist bedingt durch die Verlagerung verschiedener Ionen aus der Bodenmatrix. Diese Verlagerung hat sich ab 12.05 erschöpft. Der Gesamtmetalloidgehalt in der Bodenmatrix lag für Sb bei 162 mg/kg, für As bei 9,50 mg/kg. Aus den Ergebnissen in Tab. 4-3 lässt sich eine Abnahme der Konzentrationen der metalloorganischen Verbindungen feststellen. Die Konzentrationen der MOV lagen in den sechs Probenentnahmen im Verlauf des Jahres im Wasser immer unter der Nachweisgrenze, auf ihre Darstellung wird entsprechend verzichtet. Dass keine MOV für As und Sb im Wasser belegt werden können, wird wie folgt begründet: Das Volumenverhältnis Boden/Wasser lag zu stark auf Seiten des Wassers, dies führte zu einer Verdünnung. Das regelmäßige Nachfüllen von Wasser verstärkte diesen Effekt. Eine Abnahme in der Verfügbarkeit des As und Sb über die Bildung von Sulfiden und die Adsorption an Fe- und Mn-Hydroxide ist im Verlauf des Versuches ebenfalls zu vermuten, kann jedoch nicht belegt werden, da keine Begleitparameter im Reaktor aufgenommen wer-

den konnten. Der Boden wies im Feld eine gute Wasserleitfähigkeit auf, somit waren wenige Vertreter von fakultativen Anaerobiern in der Mikrobiozönose vorhanden. Eine Umstellung der Mikrobiozönose innerhalb der ersten acht Wochen der Inkubation scheint nicht aufgetreten zu sein. Die ersten Wochen des Versuches sind von besonderem Interesse, da in diesem Zeitraum die leicht verfügbaren Ressourcen des Bodens aufgebraucht werden und die biologische Aktivität häufig ihr Maximum erreicht. Eine Steigerung des Gehaltes an MOV ist für inkubierte Böden durch eine langfristige Anpassung und bei stabilen Umgebungsbedingungen möglich. Dass eine biologische Umwandlung des anorganischen Arsens und Antimons langfristig in diesem Versuch nicht erfolgte wird auf eine zu geringe Versorgung mit Nährstoffen über die Versuchsdauer zurückgeführt. Eine Demethylierung erfolgte innerhalb der ersten sechs Monate. Innerhalb der zweiten sechs Monate traten keine Veränderungen in der Konzentration MOV mehr auf. Für weitere Versuche wurde aus dem Langzeitversuch geschlossen:

- (1) Kürzere Versuchszeiten und eine größere Parametervarianz sind erforderlich.
- (2) Die Probenentnahmetechnik muss um Störungen zu vermeiden deutlich verbessert werden, dies ist mit SOFIE möglich.
- (3) Für das Studium der Verlagerbarkeit der MOV und die Aufnahme der Begleitparameter ist ein grundsätzlich anderer Versuchsaufbau notwendig.
- (4) Die Förderung einzelner Mikroorganismengruppen, z.B. von anaeroben Gruppen durch eine Stickstoffatmosphäre oder durch die Zugabe von geeigneten Substraten ist notwendig.

#### **4.3.2 Inkubationsversuch 2, Schüttelversuch**

Ziel der Schüttelversuche war es einen Eindruck zu gewinnen, inwiefern eine geringe Aufdotierung (10 µg/kg) eines Auenbodens mit As und Sb zu einer Bildung von MOV führt, bei Förderung von aeroben und anaeroben Bedingungen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-20 und 4-21 graphisch dargestellt und die Daten können Tab. 9-26 entnommen werden. Die Proben wurden, wie in Kapitel 3.2.2 erläutert, über 2 Wochen mit einer Stickstoff- und einer Raumlufatmosphäre inkubiert. Der Referenzversuch (Boden Blind) ohne Zugabe von anorganischen Metalloiden und Substrat zeigte innerhalb der ersten Wochen sowohl für MAs,

als auch MSb-Spezies, eine deutliche Zunahme der Konzentration im Feststoffanteil. Die Konzentrationen aus den aeroben und den anaeroben Inkubationen sind vergleichbar. Für TMAs (0,2 – 0,4 µg/kg) und TMSb (0,005 – 0,046 µg/kg) trat keine signifikante Steigerung

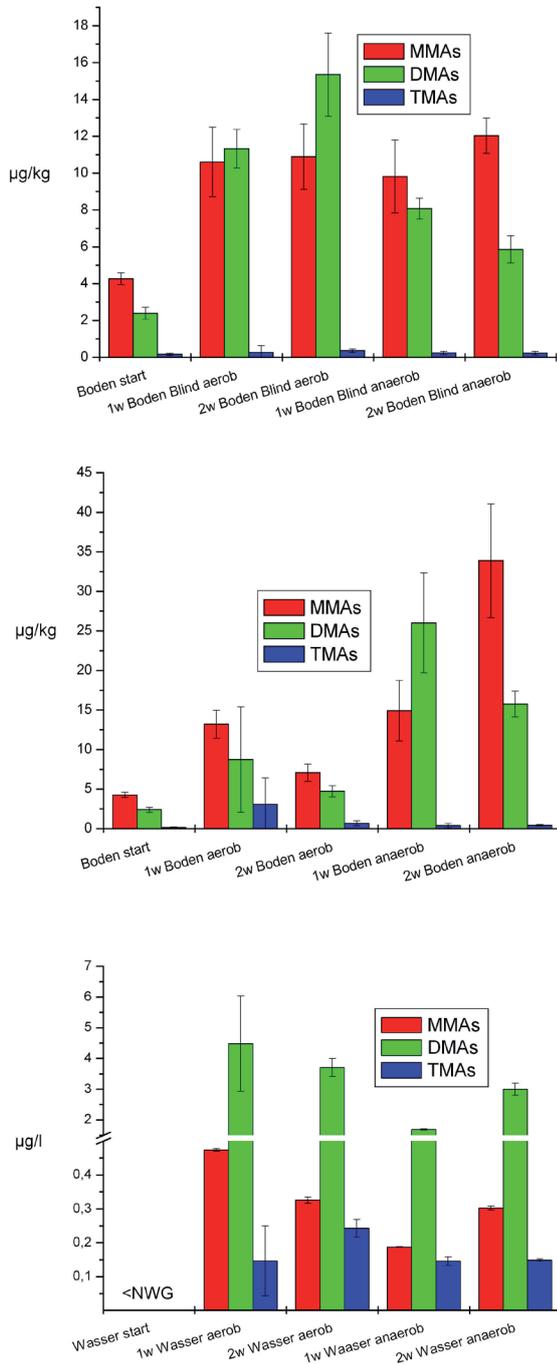


Abb. 4-20: MAs Konzentrationen im zeitlichen Verlauf bei Inkubation eines Auenbodens manipuliert auf 10 µg/kg As als  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ; Oben: Referenzversuch ohne Zusätze, Mitte: Konzentrationen Feststoffe, Unten: Konzentrationen Wasserphase.

der Konzentration im Vergleich derer zu Beginn des Versuches auf.

Die aerobe Inkubation resultierte in höheren Gehalten an DMAs als an MMAs innerhalb der ersten Wochen. Die Konzentration an DMAs stieg bis zur zweiten Woche (2w) auf 15,4 µg/kg, die Konzentration an MMAs nahm nach der ersten Woche nicht weiter zu.

Bei anaerober Inkubation waren die Konzentrationen an MMAs und DMAs nach einer Woche ebenfalls fast gleich. Nach zwei Wochen lag keine höhere Konzentration an DMAs vor, sondern wies eine leichte Abnahme der Spezies und eine Steigerung der Konzentration an MMAs auf. Für das MSb-Speziesmuster zeigte sich eine Zunahme der Konzentrationen an MMSb und DMSb innerhalb der ersten Woche.

In der aeroben Inkubation trat keine Veränderung bis zur Probenentnahme 2w auf.

Die Inkubation des Bodens mit einem Nährsubstrat und 10 µg/kg Kaliumhexahydroxantimonat,  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  und 10 µg/kg Natriumhydrogenarsenat,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , resultierte für MAs-Spezies in einer

Verdopplung der Konzentration im Vergleich zum Referenzteilversuch. Die höheren Konzentrationen, sowie die Verschiebung des Speziesmusters hin zum DMAs, ist für die anaerobe Inkubation belegt. Die aerobe Inkubation resultierte bis zur zweiten Woche in dem Muster MMAs>DMAs>TMAs, wobei in diesem Versuchsteil die Werte von TMAs deutlich anstiegen (3 µg/kg, 1w). Die Konzentration aller MAs-Spezies nahm, bei gespikter aerober Inkubation, zur zweiten Woche hin ab. Die anaerobe Inkubation zeigte eine deutlich Verschiebung des Speziesmusters hin zum DMAs innerhalb der ersten Woche des Versuches. In der zweiten Woche traten dann eine verstärkte Bildung von MMAs und eine Abnahme von DMAs auf. Ob dies auf eine Demethylierung von DMAs, zugunsten der Bildung von MMAs zurückzuführen ist, kann nicht belegt werden. Eine Erhöhung der Konzentration von TMAs trat nicht auf.

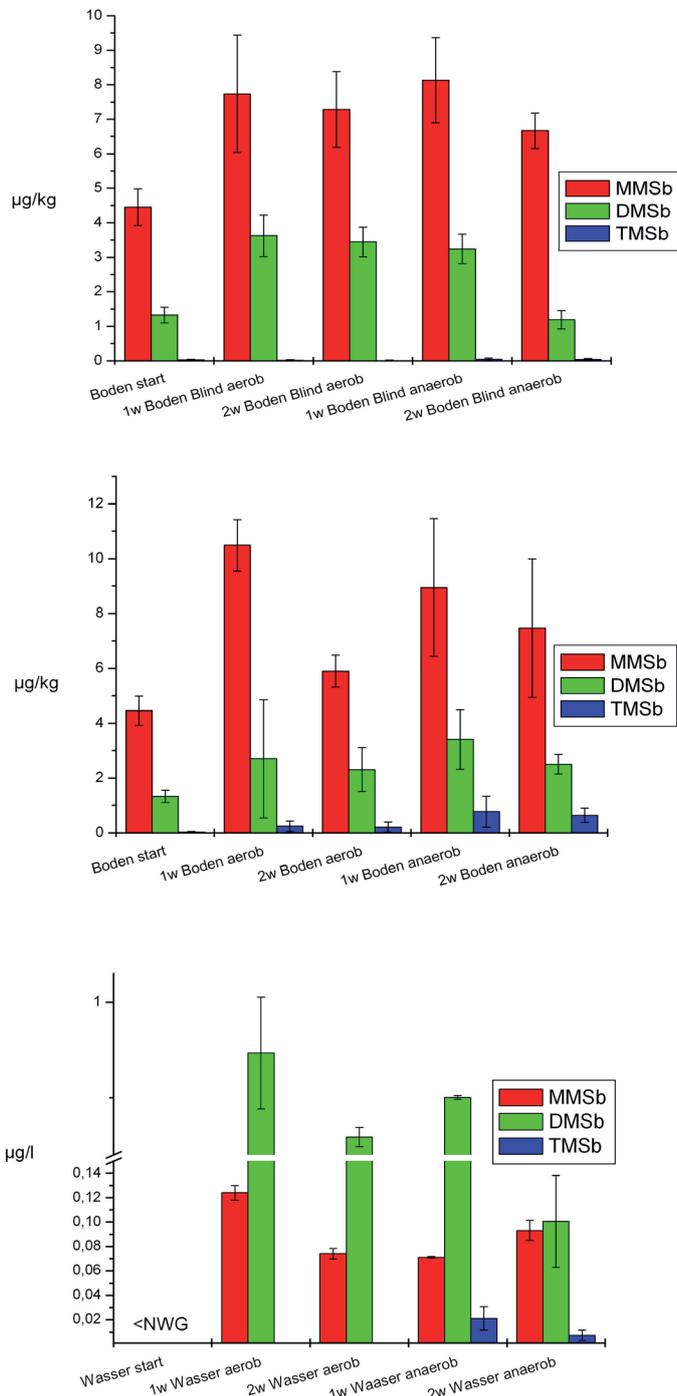


Abb. 4-21: MSb Konzentrationen im zeitlichen Verlauf bei Inkubation eines Auenbodens manipuliert auf 10 µg/kg As als K<sub>2</sub>Sb(OH)<sub>6</sub>; Oben: Referenzversuch ohne Zusätze, Mitte: Konzentrationen Feststoffe, Unten: Konzentrationen Wasserphase.

Die aerobe Inkubation resultierte bis zur zweiten Woche in dem Muster MMAs>DMAs>TMAs, wobei in diesem Versuchsteil die Werte von TMAs deutlich anstiegen (3 µg/kg, 1w). Die Konzentration aller MAs-Spezies nahm, bei gespikter aerober Inkubation, zur zweiten Woche hin ab. Die anaerobe Inkubation zeigte eine deutlich Verschiebung des Speziesmusters hin zum DMAs innerhalb der ersten Woche des Versuches. In der zweiten Woche traten dann eine verstärkte Bildung von MMAs und eine Abnahme von DMAs auf. Ob dies auf eine Demethylierung von DMAs, zugunsten der Bildung von MMAs zurückzuführen ist, kann nicht belegt werden. Eine Erhöhung der Konzentration von TMAs trat nicht auf.

Eine deutliche Steigerung der MSb Konzentrationen in dem gespikten Versuch gegenüber dem Referenzteilversuch, wie es für MAs-Spezies der Fall ist, konnte von den MSb-Spezies nur für TMSb belegt werden. Bei aerober und anaerober Inkubation erfolgte eine Konzentrationssteigerung um den Faktor

~10 gegenüber der Referenz. Die Konzentrationen an MMSb und DMSb waren im aeroben Versuchsteil in der zweiten Woche rückläufig.

Für die gespikten Versuchsteile wurden zusätzlich die Wasseranteile untersucht. Die Konzentration im Wasser lag zu Beginn des Versuches unterhalb der NWG. Das Speziesmuster der Wasserphase unterscheidet sich signifikant von dem der Feststoffphase. Es liegt sowohl für MAs-, als auch für MSb-Spezies eine eindeutige Dominanz der zweifach methylierten Spezies vor. Der Anteil von TMAs an der Summe der MAs-Spezies ist im Vergleich zum Feststoff deutlich erhöht.

Die in Tab. 2-3 genannten umweltrelevanten Spezies des Arsens erscheinen als Erklärungsgrundlage für dieses Phänomen weniger geeignet, da die hydrophoben Eigenschaften mit steigendem Methylierungsgrad zunehmen. Deutlich wahrscheinlicher ist die aktive Abgabe von DMAs und TMAs durch Mikroorganismen an das Wasser, als Ausdruck einer Vermeidungsstrategie. MMAs hingegen liegt stärker gebunden in den Mikroorganismen und somit dem Feststoffanteil vor.

Die MSb-Spezies treten in gleicher Größenordnung wie die MAs-Spezies im Wasser auf. Im aeroben wie anaeroben Versuchsteil zeigt sich eine Dominanz der zweifach methylierten Spezies. Das analoge Auftreten von DMAs und DMSb in der Wasserphase wirft die Frage auf, inwiefern die Biomethylierung des Antimons in der Umwelt physiologisch analog zum Arsen verläuft und ob nicht für beide Elemente eine Vermeidungsstrategie, oder eine „co-Methylierung“ für Sb bei der Methylierung des As, hinter diesem Auftreten steht. Für TMSb konnte nur in dem anaeroben Versuchsteil eine deutliche Konzentrationssteigerung nachgewiesen werden (0,021 µg/kg). Die Konzentration des TMSb bleibt deutlich hinter den Konzentrationen des TMAs zurück.

Auf Begleitparameterdaten basierende Erklärungen für die Veränderungen der Speziesmuster und für die Unterschiede zwischen Referenzversuch und den gespikten Versuchen können nicht gegeben werden, da die Begleitparameter auf Grund des Versuchsaufbaus

nicht aufgenommen wurden. Somit besteht nach Abschluss dieses Versuchteiles die dringende Notwendigkeit einer möglichst vollständigen Aufnahme der Begleitparameter in weiteren Inkubationsexperimenten.

#### 4.3.3 Inkubationsversuch 3, SOFIE®

In den vorangegangenen Versuchen traten Fragen auf, welche nur unzureichend geklärt werden konnten. Insbesondere die Frage, welche und inwiefern die physiko/chemischen Begleitparameter die Bildung von MOV beeinflussen, blieb unbearbeitet. Zusätzlich stellte sich die Frage, ob und in welchem Maße MOV über die Wasserphase verlagert werden? Diese Fragen sollen im dritten Inkubationsexperiment geklärt werden.

Tab. 4-4: Ergebnisse der Voruntersuchung des Sedimentationsbereiches Kläranlage Ölbachtal.

Depth	0-15cm	abs. Stabw.	15-25cm	abs. Stabw.	NWG
pH	7,2		7,2		
Glühverlust (%)	4,1		5,9		
C total (%)	2,1		3,5		
N total (%)	0,14		0,25		
C/N ratio	14		14		
H <sub>2</sub> O (%)	37,2		41,7		
Trockenmasse (%)	62,8		58,3		
As <sub>tot</sub> mg/kg <sup>a</sup>	4,5	0,05	3,8	0,08	0,021
MMA <sub>s</sub> µg/kg <sup>b</sup>	8,5	0,34	7,4	0,52	0,098
DMA <sub>s</sub> µg/kg <sup>b</sup>	0,02	0,003	0,1	0,05	0,011
TMA <sub>s</sub> µg/kg <sup>b</sup>	0,06	0,006	0,02	0,003	0,015
Sb <sub>tot</sub> mg/kg <sup>a</sup>	0,6	0,01	1,4	0,01	0,017
MMSb µg/kg <sup>b</sup>	2,3	0,16	2,1	0,21	0,007
DMSb µg/kg <sup>b</sup>	0,01	0,001	0,01	0,003	0,005
TMSb µg/kg <sup>b</sup>	<NWG	-	<NWG	-	0,001

<sup>a</sup> n=6.

<sup>b</sup> n=3.

Bereits erwähnt bei Lümers, 2005

### 4.3.3.1 Veränderungen der Mesofauna über die Versuchsdauer

Durch die Nutzung einer konventionellen Aquariumpumpe war es möglich den Großteil der Mesofauna in den SOFIE Zellen am Leben zu erhalten. Die folgenden Spezies konnten beobachtet werden:

Klasse: Gastropoda; Klasse: Annelida (Unterklasse: Hirundinea, Tubificidae und Lumbriculidae), Klasse Crustacea (Ordnung: Onychura z.B. Daphnia magna; Ordnung: Copepoda); Klasse: Insecta (Ordnung: Ephemeroptera und Plecoptera).

Nach der Eutrophierung trat, verursacht durch die starke Vermehrung von Bakterien und Pilzen (deutlicher saurer Gärungsgeruch), eine massive Trübung und Gasbildung in der Zelle 2b und 3b auf. Das entstandene Epipelon bedeckte alle Oberflächen im Bereich des Überstandes. In den eutrophierten Zellen starb ein Teil der Organismen, welche nicht in der

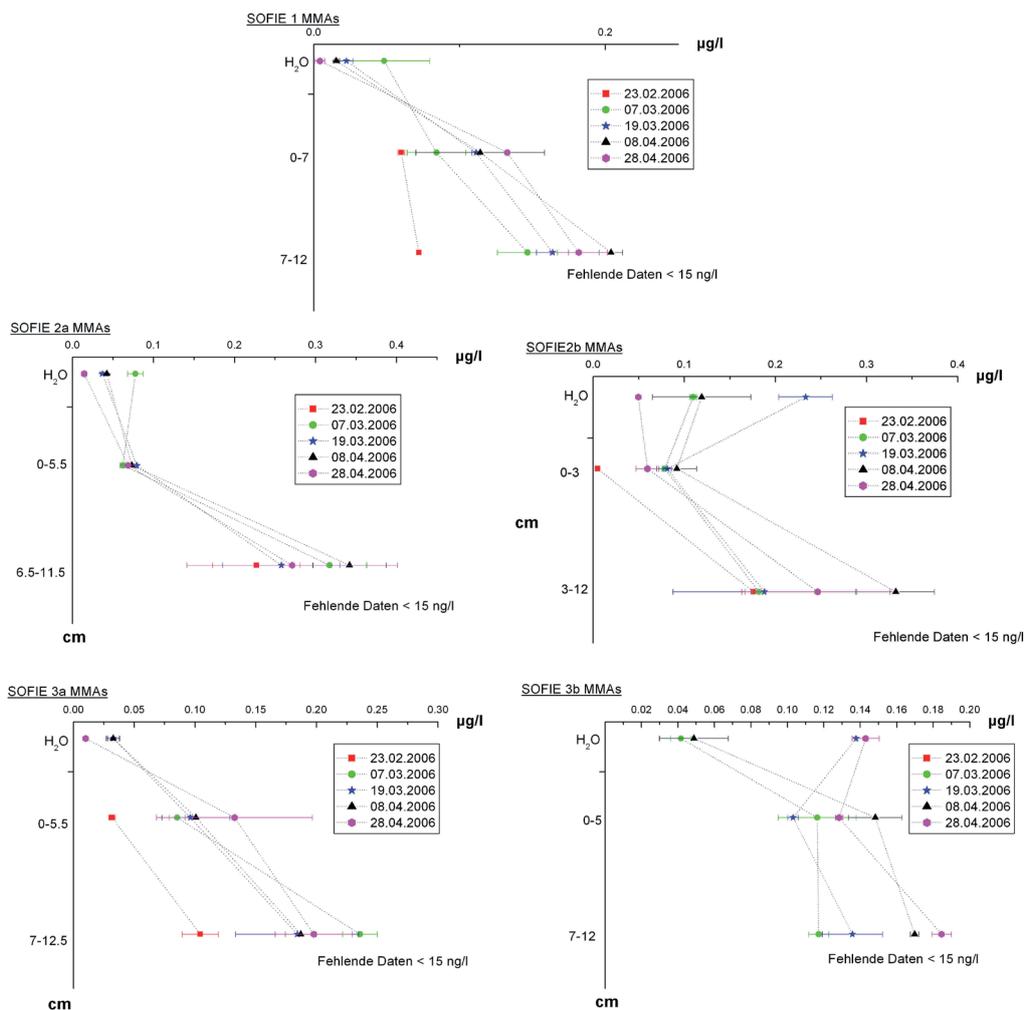


Abb. 4-22: Tiefenverläufe MMAs SOFIE 1-3b.

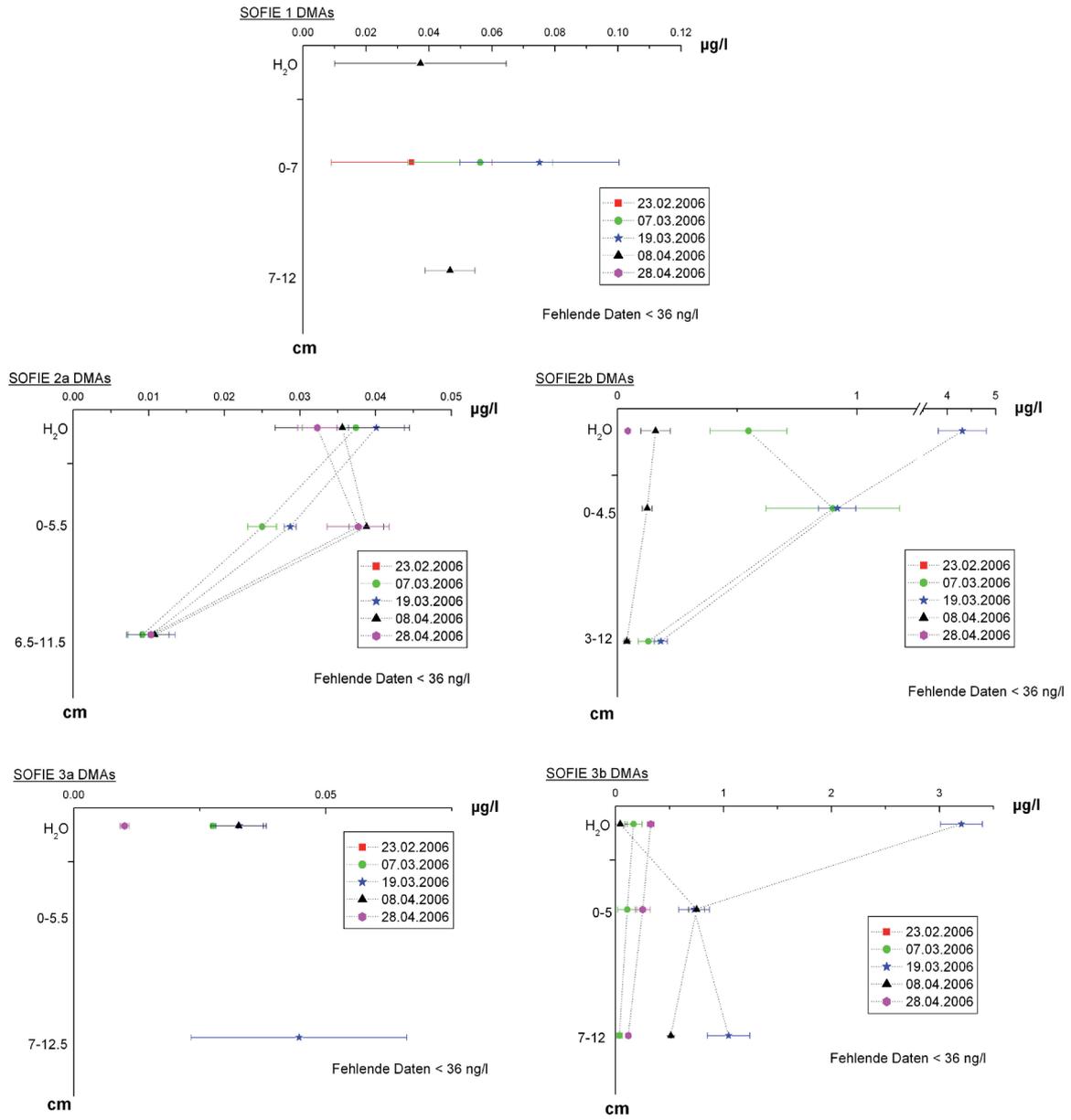


Abb. 4-23: Tiefenverläufe DMAs SOFIE 1-3b.

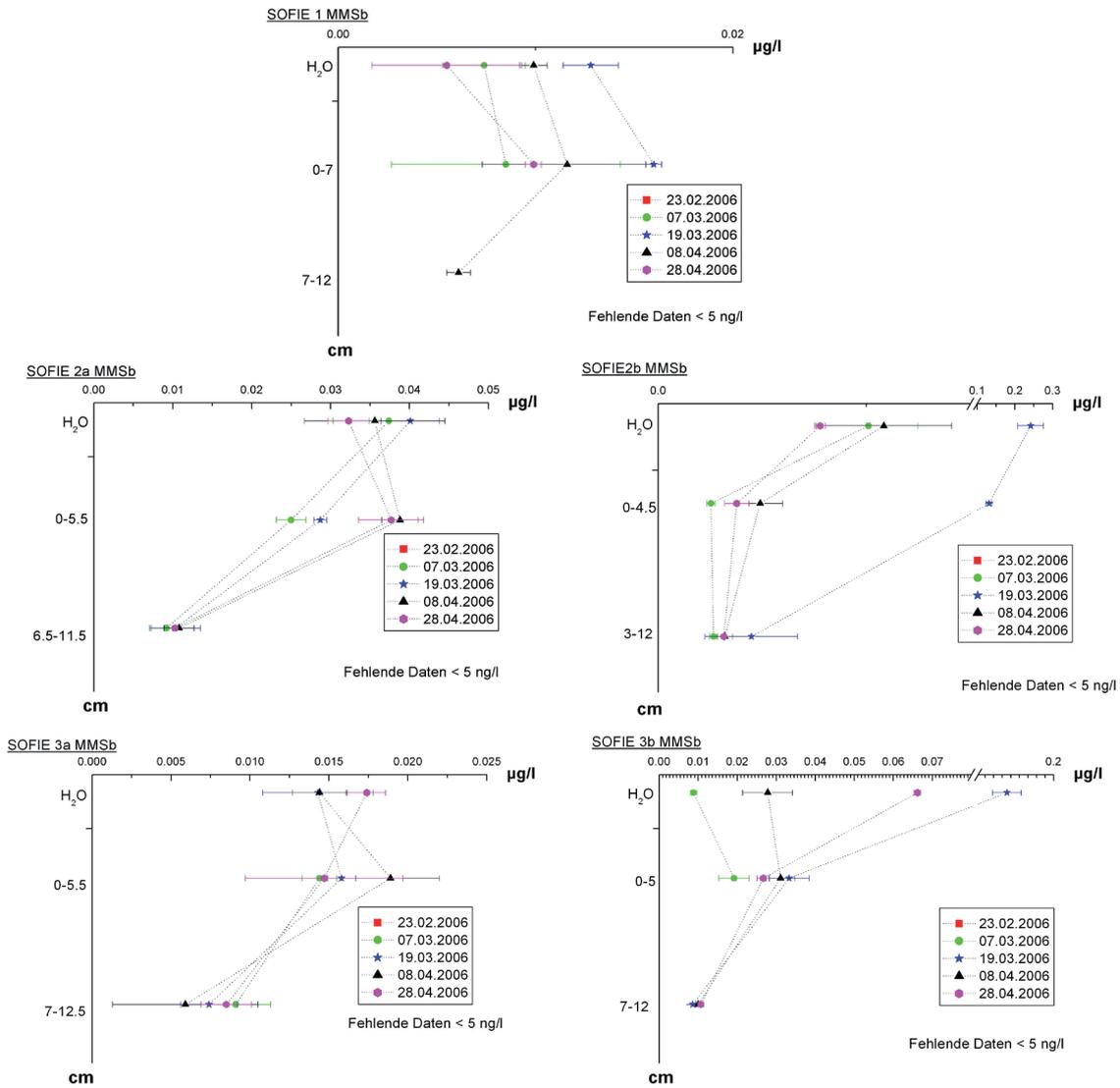


Abb. 4-24: Tiefenverläufe MMSb SOFIE 1-3b.

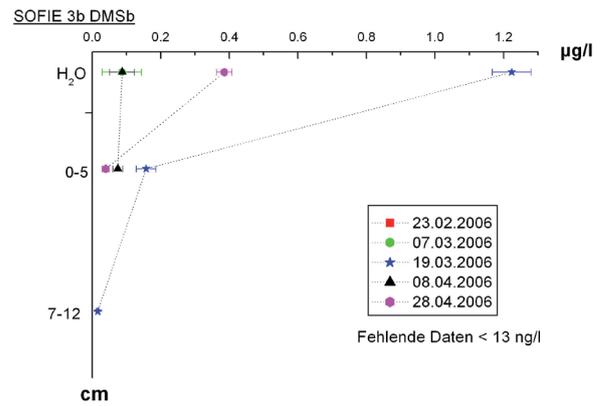
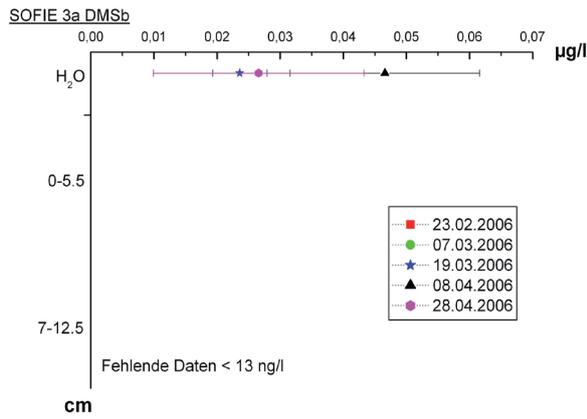
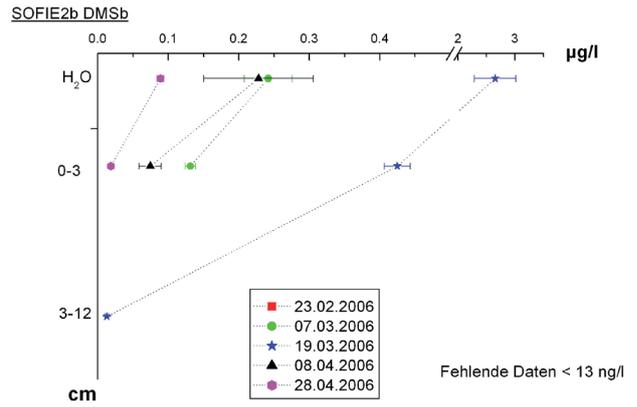
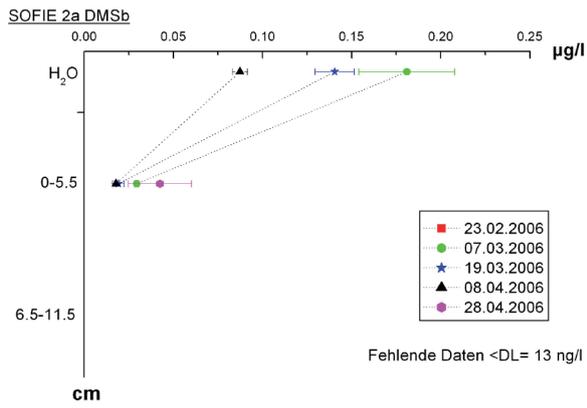


Abb. 4-25: Tiefenverläufe DMSb SOFIE 2a-3b; SOFIE 1 Konzentrationen <NWG.

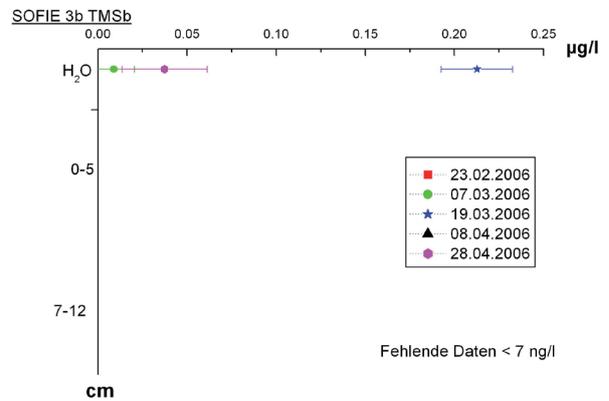
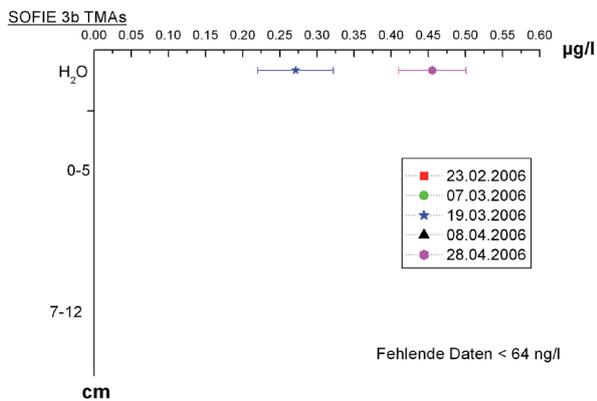
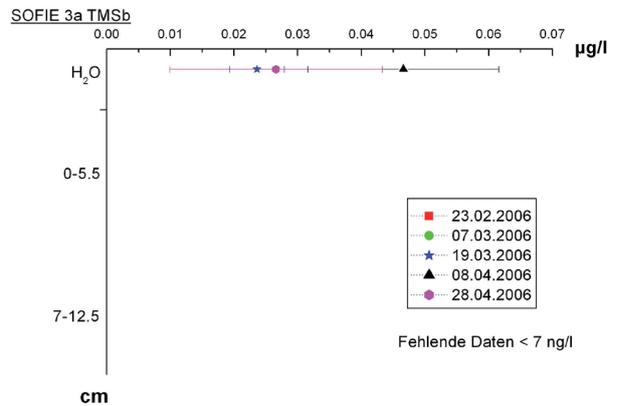
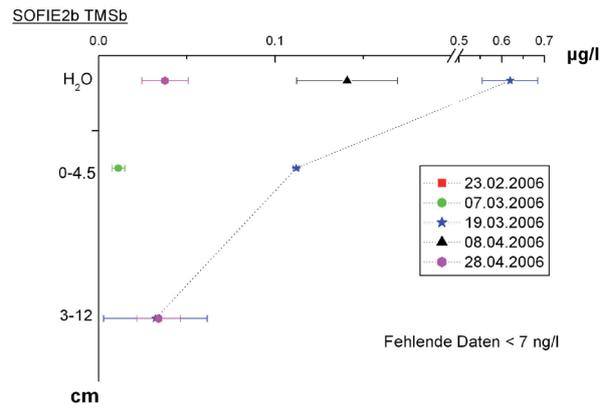
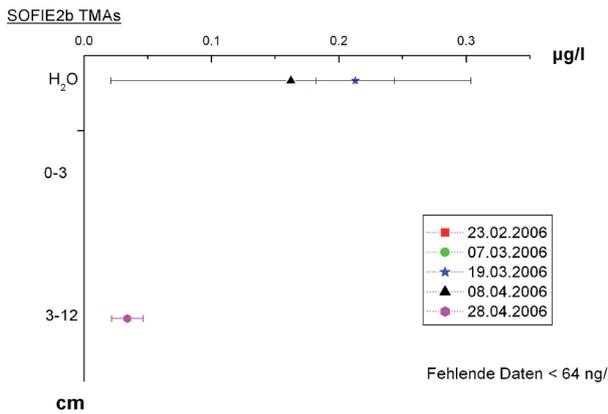
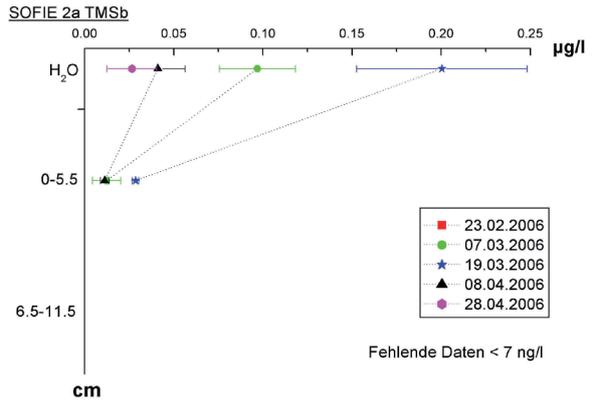
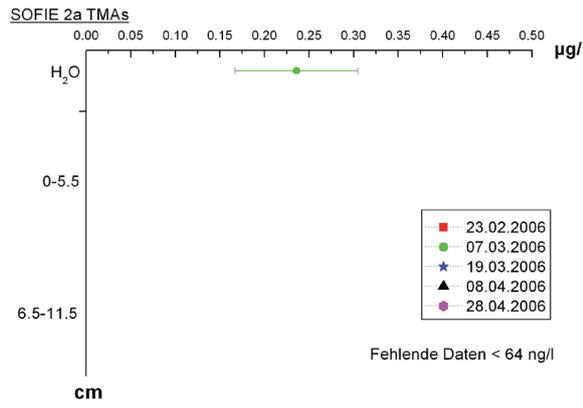


Abb. 4-26: Dreifach methylierte Spezies von As und Sb SOFIE 2a-3b; nicht dargestellte Zellen Konzentrationen <NWG.

Lage waren in tieferen Sedimentschichten Schutz zu suchen oder Dauerstadien zu bilden. Besonders bemerkenswert im Zusammenhang mit der Eutrophierung war die explosionsartige Vermehrung von *Onychura* Arten ~20 Tage nach Manipulation der Zellen, als das Wasser begann aufzuklären. Neben diesen Veränderungen trat, obwohl die Zellen dunkel gehalten wurden, eine deutliche Entwicklung von Algen an den Zellwänden der Zelle 3a auf.

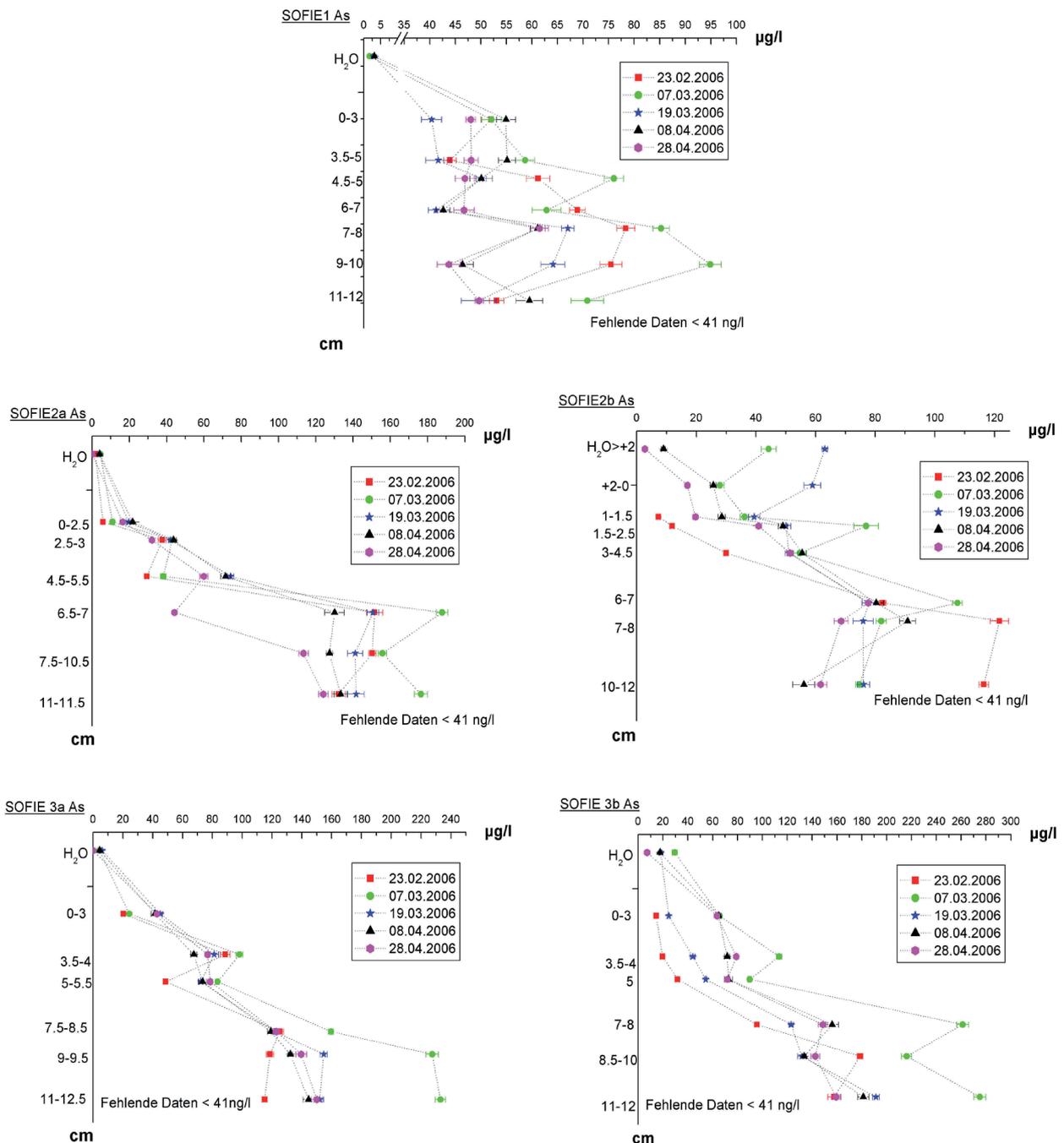


Abb. 4-27: Tiefenverläufe As SOFIE 1-3b.

#### 4.3.3.2 Voruntersuchung des Probenentnahmestandortes

Die Ergebnisse der Voruntersuchung des Probenentnahmestandortes sind in Tab. 4-4 dargestellt. Abb. 9-6 und 9-7 zeigen das mit dem Russischen Moorbohrer entnommene Sediment sowie die SOFIE Zellen im Abzug. Die Glühverluste des feinsandigen Sediments lagen unter 6%, was einem mäßigen Gehalt an organischem Material entspricht. Ein relativ enges C/N Verhältnis von 14 spricht für einen guten Standort im Sinne der biologischen Aktivität. Das Sediment enthielt 10mal mehr Arsen als Antimon und sowohl die Gesamtgehalte als auch die Gehalte an MAs und MSb zeigten keine Auffälligkeiten in Bezug auf die Konzentration, das Speziesmuster und den Tiefenverlauf. TMSb konnte in der Voruntersuchung nicht nachgewiesen werden.

#### 4.3.3.3 SOFIE Zelle1, Referenzzelle

In Tab. 9-28 bis 9-32 sind die Konzentrationen der verschiedenen Spezies nach SOFIE Zellen sortiert wiedergegeben. In Abb. 4-22 bis 26 sind die Konzentrationen der MAs- und MSb-Spezies im 0,1 µm filtrierten Porenwasser sortiert nach Spezies graphisch dargestellt. Im Verlauf der 76 Tage des Versuches trat durch die Inkubation, ohne eine weitere Manipulation der Referenzzelle, eine geringe Zunahme der Konzentration von MMAs, DMAs und MMSb im Porenwasser und der Wassersäule auf. Die Konzentrationen waren < 0,2 µg/l. Die deutlichste Veränderung trat in 0-7 cm Tiefe auf. Die leichten Schwankungen in der Konzentration der MAs- und MSb-Spezies sind auf inkubationsbedingte Veränderungen im Sedimentkern zurückzuführen. Zum einen erfolgte ein Temperaturanstieg, von ~ 8 °C auf ~ 20 °C, was stimulierend auf die biologische Aktivität wirkte, zum anderen unterlagen die Gesamtgehalte in der SOFIE Zelle 1 ebenfalls leichten Schwankungen, was auf eine Veränderung in der Verfügbarkeit des As und Sb nach Inkubation, durch die Änderung des pH- und Redox-Wertes, schließen lässt. Der Redox-Gradient und der pH-Gradient zeigten einen zeitlichen „Reboundeffekt“. Beide Parameter fielen zunächst im zeitlichen Verlauf, näherten sich zum Ende jedoch wieder dem anfänglichen Wert an. Der Redox- und der pH-Wert (Abb. 4-32 und 33, S. 92 und 93) sind unter anderem von der biologischen Aktivität und dem Sauerstoffgehalt abhängige Größen. Nach Inkubation der Sedimentkerne tritt eine verstärkte Zehrung der organischen Substanz bei gesteigerter Temperatur auf. Die Versorgung

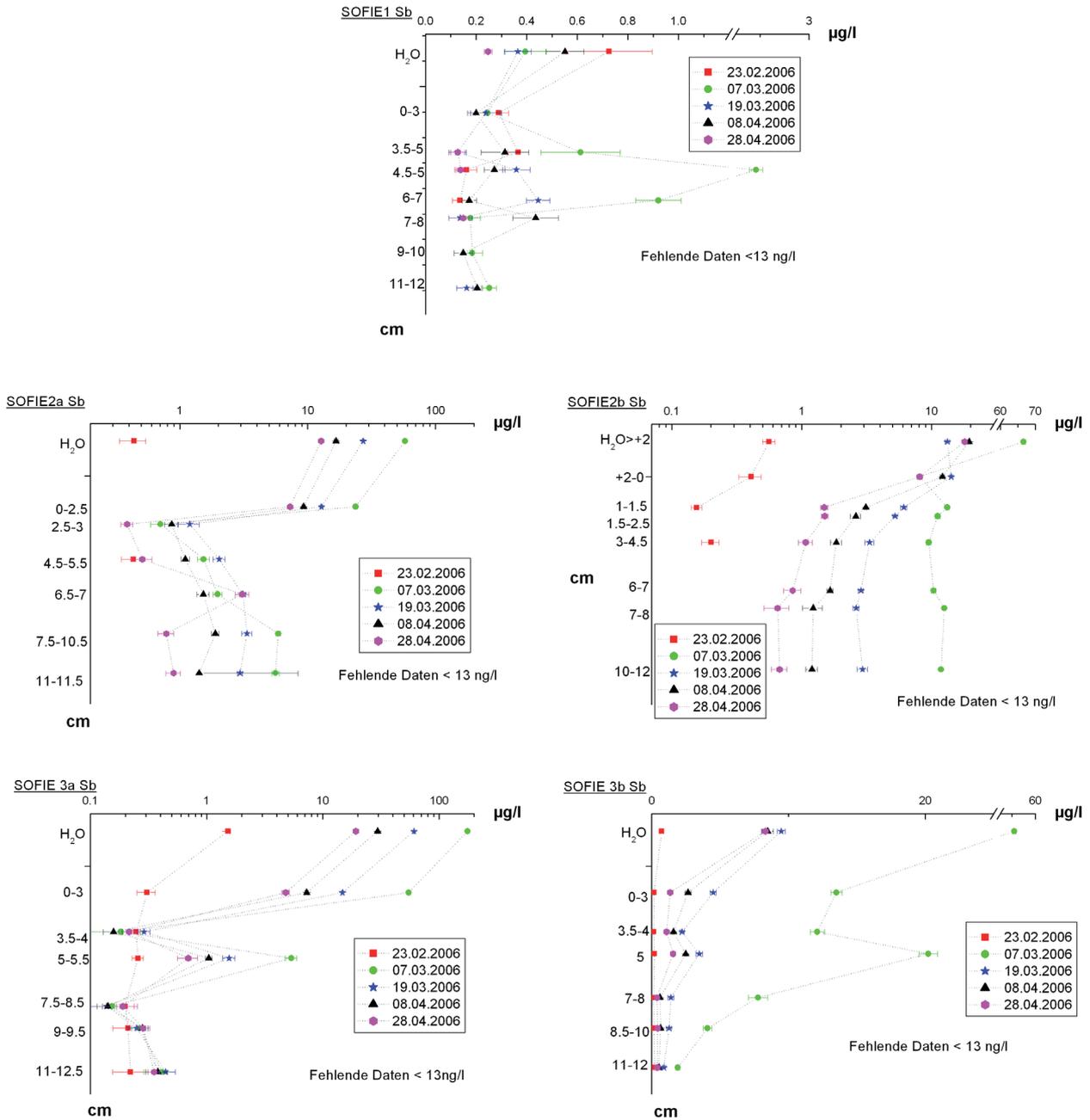


Abb. 4-28: Tiefenverläufe Sb SOFIE 1-3b.

des Überstandes mit Luft verhinderte das Auftreten strikt anaerober Bedingungen (< -200 mV, Iniss 2005) in allen Zellen. Das anfängliche Absinken des Redox- und pH-Wertes konnte jedoch nur abgeschwächt werden. Zusätzlich bedingte die Versorgung der Wassersäule mit Luft eine Verzögerung des Einstellens eines dynamischen Gleichgewichtszustandes zwischen Wasser und Sediment, welches sich nach dem gasdichten Verschließenden der Zellen nach ca. 2 Wochen eingestellt hätte. Auch nach 76 Tagen Versuchsdauer ist dieser Prozess in dieser Versuchsserie nicht abgeschlossen. Wie Abb. 4-27 und 4-28 zeigen, war

Tab. 4-5: Linearkorrelation As, Fe, Mn und Sb Gesamtgehalte SOFIE 1 und 2b

	r <sup>2</sup>	p
SOFIE1 Mn gegen Fe	0.632	1.50E-12
SOFIE2b Mn gegen Fe	0.761	3.73E-04
SOFIE1 Fe gegen As	0.386	3.24E-17
SOFIE2b Fe gegen As	0.137	1.47E-05
SOFIE1 As gegen Sb	0.011	5.19E-14
SOFIE2b As gegen Sb	0.028	3.57E-13
SOFIE1 Fe gegen Sb	0.012	2.34E-12
SOFIE2b Fe gegen Sb	0.023	2.30E-05
SOFIE1 Mn gegen As	0.014	8.99E-13
SOFIE2b Mn gegen As	0.019	3.87E-04
SOFIE1 Mn gegen Sb	0.0001	1.06E-09
SOFIE2b Mn gegen Sb	0.014	5.79E-04
n ≥ 30		

die As<sub>tot</sub> Konzentration im Porenwasser der Referenzzelle im Bereich von 10 µg/l im Durchschnitt zwei Stellen höher als die Sb<sub>tot</sub> Konzentration ~ 10<sup>-1</sup> µg/l. Dabei stieg die Konzentration an Arsen mit zunehmender Tiefe, für Antimon hingegen nahm sie ab. Diese Ungleichverteilung im Auftreten von Arsen und Antimon, über den Redox-Gradienten im mikrofiltrierten Porenwasser, in welchem eine Diskriminierung von Kolloiden und Partikeln > 0,1 µm sowie von Mikroorganismen (Sterilfiltration) erfolgt, trat in allen Zellen auf (vgl. Abb. 4-27 und 4-28). Somit handelt es sich nicht um ein konzentrationsabhängiges Phänomen, da das Spiken der Zellen in einer ausgeglichenen Konzentration in der Größenordnung im Bereich von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>2</sup> µg/l resultierte. In Tab. 9-32 sind die Ergebnisse der linearen Korrelation der Gesamtgehalte und der Parameter der SOFIE Zellen 1-3b, sortiert nach der Höhe des Bestimmtheitsmaßes, dargestellt. Auf die Darstellung von Korrelationen, deren Irrtumswahrscheinlichkeit größer 0,05 ist, wird verzichtet. Das Auftreten von Fe und Mn im mikrofiltrierten Porenwasser zeigt mit 0,67 die beste Korrelation. Dies stimmt mit den Literaturangaben überein, wonach die tiefenbezogene Lösungs- und Festlegungschemie der beiden Elemente in Sedimenten sich weitestgehend gleich (Müller et al. 2002, Vink 2005). Für Sb sind die Bestimmtheitsmaße generell gering. Für As<sub>tot</sub> kann ein Bezug zu Fe, dem pH-Wert, dem Redox-Wert und der Leitfähigkeit belegt werden. In Tab. 4-5 sind die Ergebnisse der linearen Korrelation der Porenwassergehalte

der Referenzzelle im Bereich von 10 µg/l im Durchschnitt zwei Stellen höher als die Sb<sub>tot</sub> Konzentration ~ 10<sup>-1</sup> µg/l. Dabei stieg die Konzentration an Arsen mit zunehmender Tiefe, für Antimon hingegen nahm sie ab. Diese Ungleichverteilung im Auftreten von Arsen und Antimon, über den Redox-Gradienten im mikrofiltrierten Porenwasser, in welchem eine Diskriminierung von Kolloiden und Partikeln > 0,1 µm sowie von Mikroorganismen (Sterilfiltration) erfolgt, trat in allen Zellen auf (vgl. Abb. 4-27 und 4-28). Somit handelt es sich nicht um ein konzentrationsabhängiges Phänomen, da das Spiken der Zellen in einer ausgeglichenen Konzentration in der Größenordnung im Bereich von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>2</sup> µg/l resultierte. In Tab. 9-32 sind die Ergebnisse der linearen Korrelation der Gesamtgehalte und der Parameter der SOFIE Zellen 1-3b, sortiert nach der Höhe des Bestimmtheitsmaßes, dargestellt. Auf die Darstellung von Korrelationen, deren Irrtumswahrscheinlichkeit größer 0,05 ist, wird verzichtet. Das Auftreten von Fe und Mn im mikrofiltrierten Porenwasser zeigt mit 0,67 die beste Korrelation. Dies stimmt mit den Literaturangaben überein, wonach die tiefenbezogene Lösungs- und Festlegungschemie der beiden Elemente in Sedimenten sich weitestgehend gleich (Müller et al. 2002, Vink 2005). Für Sb sind die Bestimmtheitsmaße generell gering. Für As<sub>tot</sub> kann ein Bezug zu Fe, dem pH-Wert, dem Redox-Wert und der Leitfähigkeit belegt werden. In Tab. 4-5 sind die Ergebnisse der linearen Korrelation der Porenwassergehalte

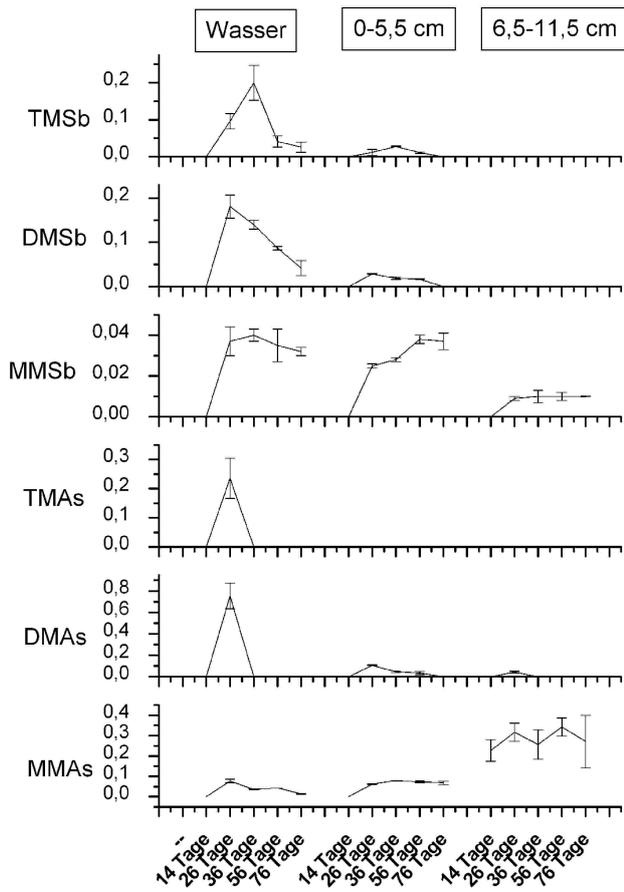


Abb. 4-29: MOV Konzentrationen SOFIE2a dargestellt nach Tiefe und Zeit in µg/l.

der Elemente As, Fe, Mn und Sb der ungestörten Zelle 1 und der am stärksten durch die Manipulation gestörten Zelle 2b aufgelistet. Die Daten zeigen, dass die Manipulation der Zellen eine Beeinflussung der Abhängigkeit des Auftretens der einzelnen Elemente im Porenwasser nach sich zieht. Diese Beeinflussung erfolgt, mit Ausnahme der Korrelation von Mn gegen Sb, innerhalb der gleichen Größenordnung. Die deutlichste Beziehung besteht zwischen dem Auftreten von Fe und As im Porenwasser der SOFIE Zelle 1 ( $r^2=0,39$ ). Für Antimon kann weder für andere Elemente noch für Begleitparameter eine Übereinstimmung belegt werden.

Die höchste wechselseitige Beziehung wird für Sb zwischen As und Sb belegt ( $r^2=0,08$ ). Die Verlagerung von Antimon in das Porenwasser ist somit von anderen, nicht in dieser Versuchsserie detektierten, Faktoren abhängig.

#### 4.3.3.4 SOFIE Zelle 2a, anorganische Belastung

Die SOFIE Zelle 2a wurde nur mit anorganischen Spezies belastet. Lagen die Konzentrationen der MOV im Porenwasser, mit einer Ausnahme (MMAs 6,5 - 11,5 cm), zu Beginn unter der Nachweisgrenze, so traten nach dem Spiken der Zelle deutliche Konzentrationsänderungen auf. 10 Tage nach der Manipulation der Zelle war für As und Sb das vollständige Speziesmuster, wenn auch nicht in allen Tiefen, nachweisbar (Tab. 9-28). Abb. 4-22 bis 4-26 (S. 81- 85). Die Größenordnung der Konzentration und der Tiefenverlauf von MMAs ist vergleichbar zur SOFIE1 Zelle. Zelle 2a unterscheidet sich durch das Auftreten von höher methylierten Spezies von der Referenzzelle. Ähnlich dem Tiefenverlauf für  $As_{tot}$  (Abb. 4-27)

traten für MMAs die höchsten Konzentrationen in 6,5-11,5 cm Tiefe auf. Für alle anderen Spezies nahm die Konzentration über den Redox-Gradient ab. Abb. 4-29 stellt die MOV Konzentrationen der Zelle 2a geordnet nach Spezies und der Tiefe dar und verdeutlicht zusätzlich die Andersartigkeit des Auftretens des MMAs, welches unbeeinflusst durch die Manipulation scheint, da es über den Versuchszeitraum im Rahmen der Standardabweichungen kaum Schwankungen unterworfen ist. Anders muss das Auftreten des MMSb beurteilt werden, welches in allen Sedimentschichten nach der Manipulation der Zelle aufgebaut

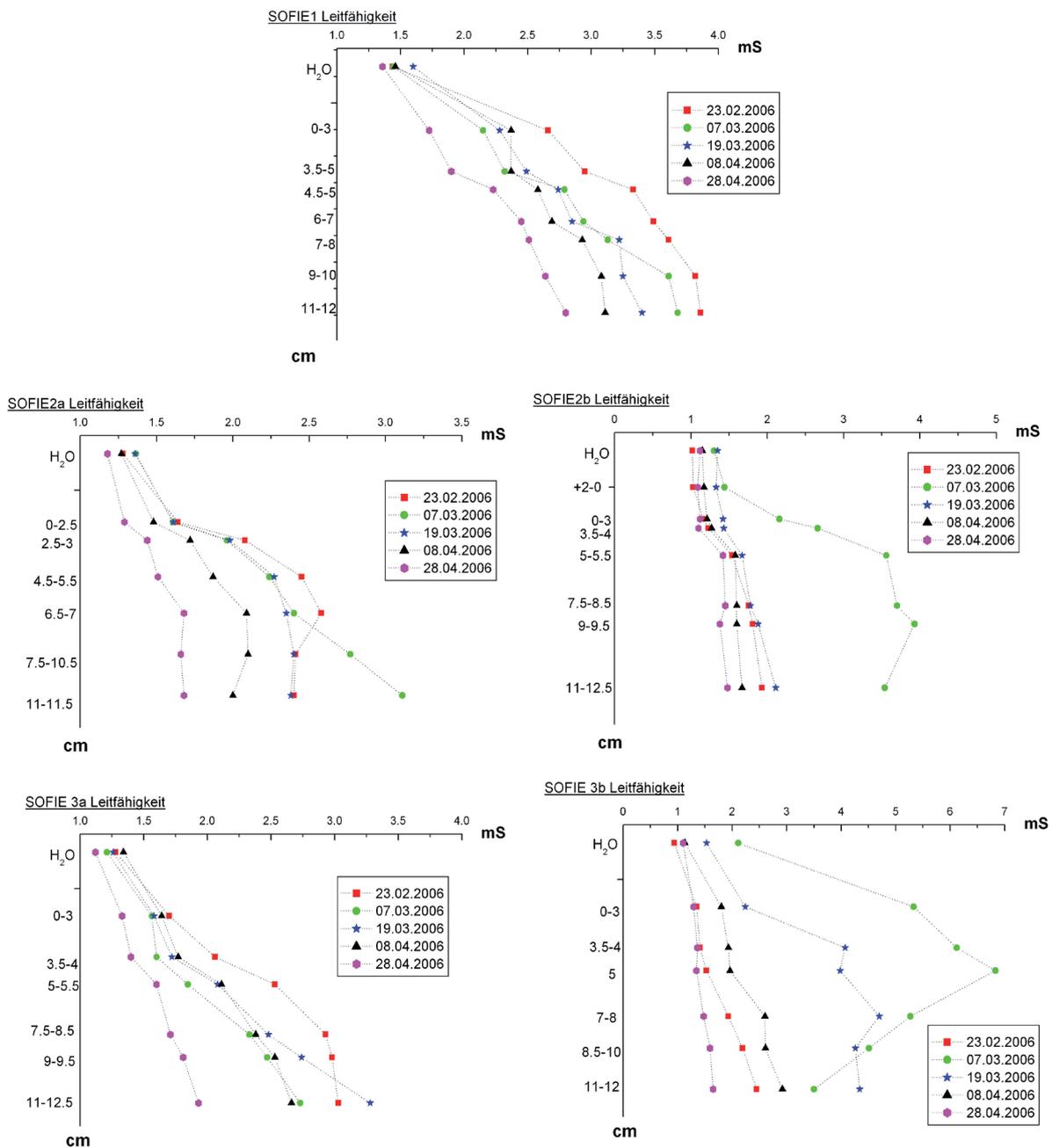


Abb. 4-31: Tiefenverläufe Leitfähigkeit SOFIE 1-3b.

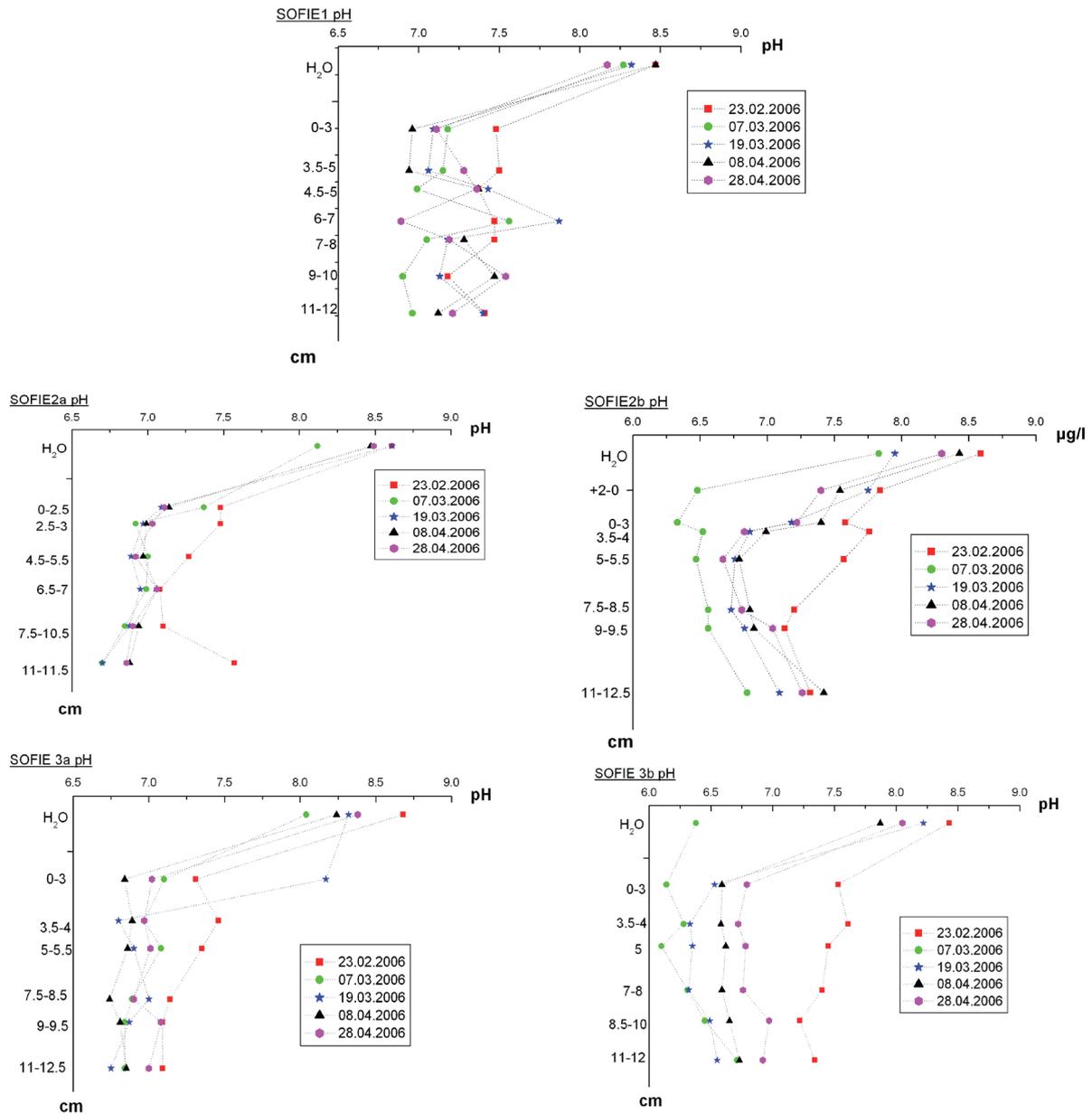


Abb. 4-32: Tiefenverläufe pH SOFIE 1-3b.

wurde. Die höchsten Konzentrationen für MMSb traten im Überstand und dem Porenwasser der oberen Sedimentschicht auf. Dabei ist der Aufbau der Spezies im Sediment gegenüber dem Wasser verzögert, so dass das Maximum im Wasser nach 36 Tagen erreicht war und im Sediment erst nach 56 Tagen erreicht wurde. Höher methylierte Spezies waren im unteren Sedimenthorizont kaum nachzuweisen. Der Aufbau und Abbau von DMAs und TMAs im Wasser erfolgte schnell, so dass nur bei der Probenentnahme nach 26 Tagen diese Spezies nachgewiesen wurden. Deutlich geringer ist die Konzentration von DMAs in der oberen Sedimentschicht, sie zeigte jedoch einen klaren Auf- und Abbaukinetik über die Versuchsdauer. Ähnliches gilt für DMSb und TMSb. Auch diese Spezies traten nicht in den

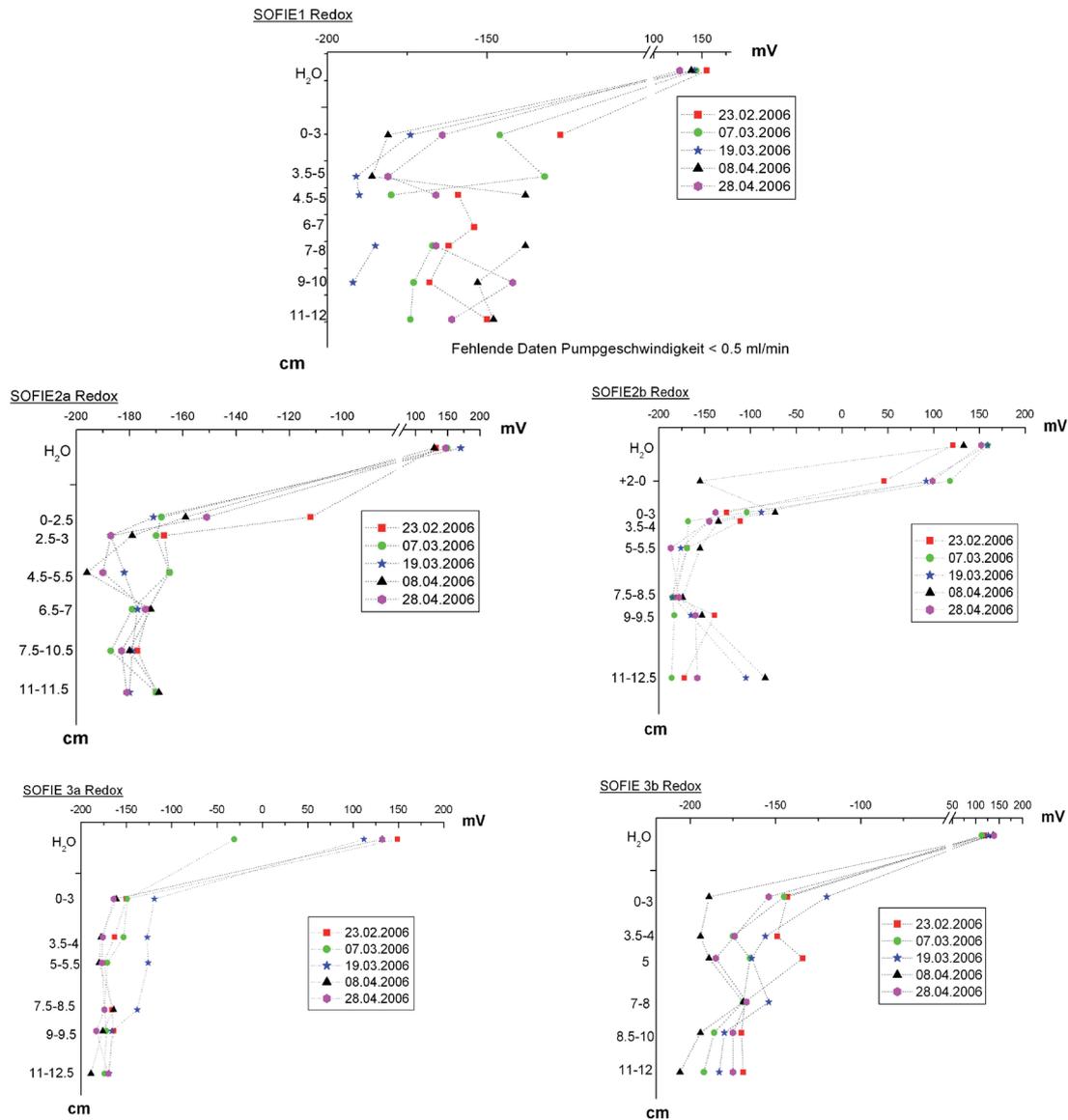


Abb. 4-33: Tiefenverläufe Redox SOFIE Zellen 1-3b.

Proben tiefer 5,5 cm auf. Die Konzentrationen waren im oberen Sedimentbereich deutlich geringer als im Wasser und zeigten ebenfalls eine ausgeprägte Auf- und Abbaukinetik. Insbesondere lässt sich in der Wasserphase über den Vergleich der Konzentrationsmaxima von DMSb und TMSb, welche 10 Tage auseinander lag, der sukzessive Aufbau des TMSb nachvollziehen.

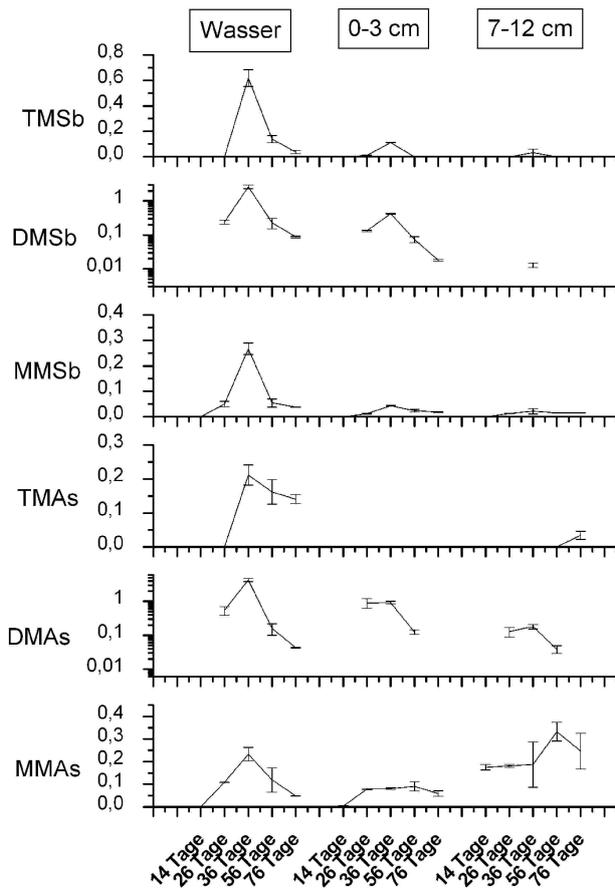


Abb. 4-30: MOV Konzentrationen SOFIE2b dargestellt nach Tiefe und Zeit in  $\mu\text{g/l}$ .

#### 4.3.3.5 SOFIE Zelle2b, anorganische Belastung, Eutrophierung und Ansäuerung

Wie Tab. 9-29 und Abb. 4-22 bis 26 zeigen, traten in der eutrophierten, anorganisch gespikten und angesäuerten Zelle SOFIE2b die höchsten Konzentrationen insgesamt und die höchste Konzentration einer einzelnen methylierten organischen Verbindung in dieser Versuchsserie auf (DMAs  $4,3 \mu\text{g/l}$  nach 36 Tagen). Dabei ähnelte wiederum das Auftreten von MMAs dem des  $\text{As}_{\text{tot}}$ , wohin gegen die Verteilung der anderen Spezies eher der Verteilung des  $\text{Sb}_{\text{tot}}$  glichen (Abb. 4- 28, S. 88).  $\text{Sb}_{\text{tot}}$  hatte sein

Maximum bei der ersten Probenentnahme nach dem Spike und zeigte dann im Versuchszeitraum eine kontinuierliche Abnahme in allen Tiefen. Zeigten die anderen Zellen eine minimale Verlagerung von  $\text{Sb}_{\text{tot}}$  in das mikrofiltrierte Porenwasser im Bereich der Grenzschicht Sediment/Wasser (0 - 4,5 cm), so wird dieses Phänomen durch die massive Belastung der Zelle 2b deutlich abgeschwächt und führte so zu einer verstärkten Lösung von Sb im Porenwasser in diesem Bereich. Im Gegensatz dazu konnte für As eine geringere Konzentration des Gesamtgehaltes in den tieferen Sedimentschichten nach Manipulation der Zelle belegt werden. Dies galt auch für die erste Probenentnahme nach dem Spike, in welcher die höchsten Leitfähigkeits- und niedrigsten pH-Werte auftraten (Abb. 4-31 und 32). Dies geschah ohne eine signifikante Änderung des Redox-Gradienten zu diesem Zeitpunkt im Vergleich zum Versuchsbeginn (Abb. 4-33). Das Auftreten der höchsten MOV Konzentrationen im Überstand der Zelle 2b fand zeitgleich mit dem deutlichsten Abfall der  $\text{O}_2$  Sättigung statt

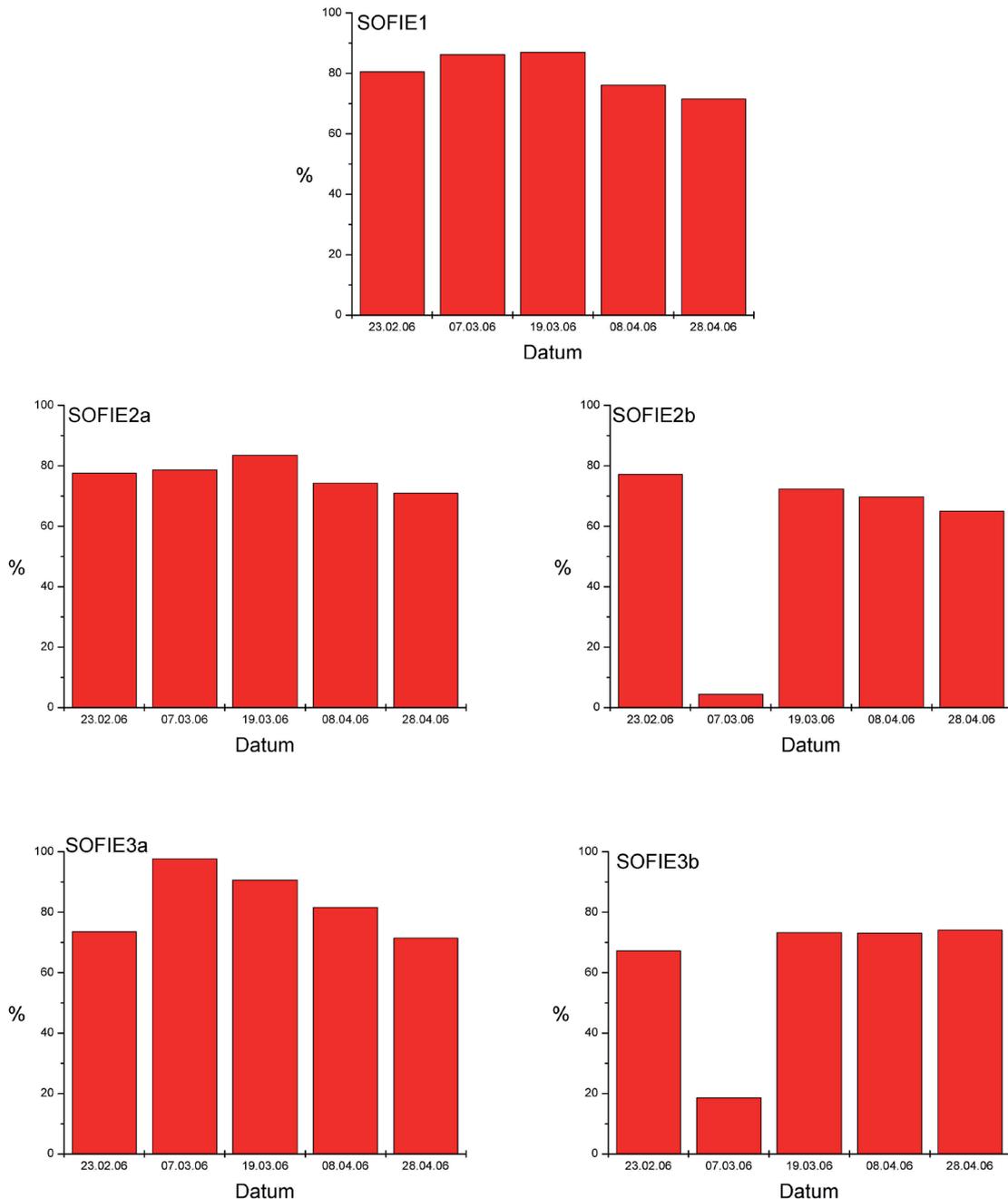


Abb. 4-34: Prozentuale Sauerstoffsättigung in der Wassersäule der SOFIE Zellen 1-3b.

(Abb. 4-34). Der Redox-Wert hatte sich im Vergleich zum Tag der Manipulation (50 mV, nicht dargestellt) bereits wieder an die anfänglichen Werte angeglichen. Die Sauerstoffzehrung wurde durch die starke biologische Aktivität verursacht (vgl. Kapitel 4.2.3.1). Die Konzentrationen aller MOV waren in der Zelle 2b gegenüber der Referenzzelle und der Zelle 2a um ein bis zwei Stellen erhöht. Bei Betrachtung von Abb. 4-22 (S. 80) fällt besonders auf, dass die Grenzschicht-Sediment/Wasser, welche für  $Sb_{tot}$  aufgelöst erscheint, auf MMAs über

die gesamte Versuchsdauer einen deutlichen Einfluss hatte. Da DMAs in diesem Bereich nicht in vermindertem Maße in Lösung auftrat (Abb. 4-23), musste die Ursache in einer verstärkten Bindung des MMAs an Fraktionen  $> 0,1 \mu\text{m}$  und in einer Fixierung in Organismen liegen. Für alle Spezies traten die höchsten Konzentrationen in Zelle 2b 20 Tage nach der Manipulation auf. Dies galt zu diesem Zeitpunkt auch für  $\text{As}_{\text{tot}}$  im Überstand. Für  $\text{Sb}_{\text{tot}}$  lag die Höchstkonzentration in reiner Lösung, in allen Schichten, bereits 10 Tage zurück. Worin ein

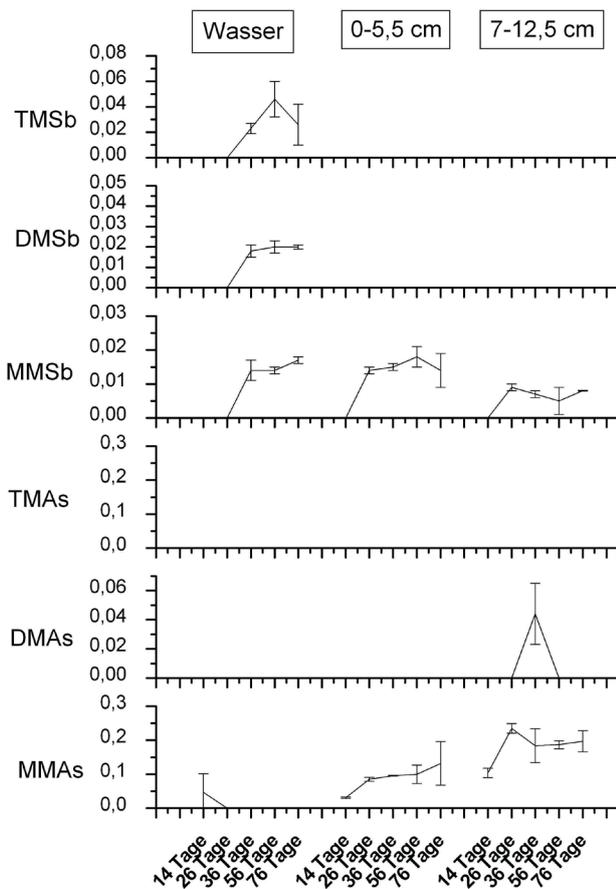


Abb. 4-35: MOV Konzentrationen SOFIE3a dargestellt nach Tiefe und Zeit in  $\mu\text{g/l}$ .

weiteres Indiz für die geringe Aufnahme des Sb durch die Mikrobiozönose deutlich wird. Abb. 4-30 präsentiert die Auf- und Abbaukinetik der einzelnen Spezies in den unterschiedlichen Tiefen. Wiederum trat MMAs am deutlichsten im Bereich zwischen 7 und 12 cm auf. Eine leichte Steigerung trat erst am 56 Tag des Versuches in dieser Schicht auf. Durch das Spiken deutlich stärker beeinflusst war die MMAs Konzentration im Überstand. Hier bestand eine klare Auf- und Abbau der Spezieskonzentration mit einem Maximum nach 36 Tagen. Dabei zeigen die Daten aller tiefenbezogenen Probenentnahmestellen ein ähnliches Bild. TMAs

trat nur in nennenswerter Konzentration im Überstand auf und zeigte dort nach 36 Tagen ein Maximum mit anschließend kontinuierlicher Abnahme. Ob die Spezies im Überstand gebildet wurde oder aus dem Sediment ausgasete, kann aus dieser Versuchsserie nicht beantwortet werden. Das Auftreten von DMSb gleicht sehr dem des DMAs mit dem Unterschied, dass DMSb im Bereich der NWG im unteren Sedimenthorizont lag. TMSb konnte im Porenwasser aller drei Tiefen belegt werden, wobei die höchste Konzentration und die deutlichste

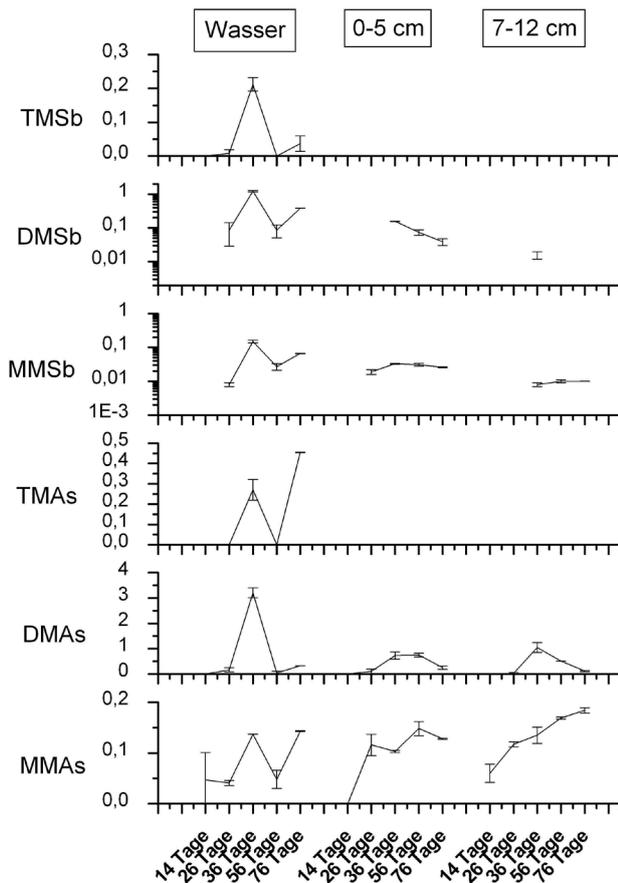


Abb. 4-36: MOV Konzentrationen SOFIE3b dargestellt nach Tiefe und Zeit in  $\mu\text{g/l}$ .

Auf- und Abbaukinetik, mit einem Maximum nach 36 Tagen, im Überstand bestimmt wurde.

#### 4.3.3.6 SOFIE Zelle3a, anorganische Belastung und Ansäuerung

Die SOFIE Zelle 3a wurde mit anorganischen Metalloiden belastet und angesäuert. Tab. 9-30 zeigt die Ergebnisse der MOV Analytik. Die Ansäuerung hatte einen deutlich negativen Einfluss auf die Bildung der MOV. Die Tiefenverläufe der Konzentrationen der verschiedenen Spezies lagen trotz der Addition des anorganischen As und Sb im Konzentrationsbereich der Referenzzelle. Die Tiefenverläufe des

$\text{As}_{\text{tot}}$  und  $\text{Sb}_{\text{tot}}$  zeigen ebenfalls keine Auffälligkeit, neben der erhöhten Konzentration, zur Referenzzelle. Allein im Bereich Grenzschicht Sediment/Wasser war Sb weniger verlagerbar und die Grenzschicht war, im Vergleich zu den anderen Zellen, um wenige cm nach unten verschoben (Abb. 4-28, S. 88). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Abb. 4-35. Es wird noch einmal die Speziesarmut der Zelle 3a deutlich. Allein MMAs im unteren Bereich der Zelle zeigte wiederum das bereits bei den anderen Zellen beschriebene Muster. Die sonst dominanten Spezies DMAs und DMSb traten nur im Bereich der NWG auf. Für Antimon war einzig für MMSb, in allen Tiefen, eine vollständige Auf- und Abbaukinetik nachweisbar. Im Unterschied zu Arsen trat zumindest DMSb und TMSb im Überstand der Zelle auf. Dies war die einzige Zelle, in der die höchsten MSb-Spezieskonzentration für TMSb bestimmt wurden und nicht für MMSb oder DMSb. Zusätzlich war die angesäuerte Zelle die

einzigste Zelle, in welcher sich der Redox-Wert im Überstand 10 Tage nach der Manipulation nicht dem Niveau zu Versuchbeginn angenähert hat (Abb. 4-33, S. 93). Die Ergebnisse der Analysen der Zelle 3a und der anderen Zellen legen die These nahe, dass As schneller und in höherem Maße methyliert wird, die Methylierung des Antimons aber in einem weiteren Bereich von Umweltbedingungen vollständig vollzogen werden kann.

#### 4.3.3.7 SOFIE Zelle3b, anorganische Belastung und Eutrophierung

Auch die zweite eutrophierte Zelle zeigte eine klare Dominanz der zweifach methylierten Spezies im Porenwasser. Der zeitliche und tiefenbezogene Verlauf von  $Sb_{tot}$  und  $As_{tot}$  glich stark dem der Zelle 2b, mit dem Unterschied, dass die Lösung des  $As_{tot}$  im Überstand im zeitlichen Verlauf stärker den anderen Zellen ähnelte. Somit war die maximale  $As_{tot}$  Verfügbarkeit in der Zelle 2b nach 36 Tagen nicht ausschließlich auf die Eutrophierung zurückzuführen, sondern auch von der Ansäuerung abhängig. Die Konzentrationsmaxima für MMSb, DMSb und DMAs traten nach 36 Tagen Versuchsdauer (20 Tage nach Manipulation der Zelle) im Überstand auf (Abb. 4-22 bis 4-26, S. 81-85). Wie für Zelle 2b war in Zelle 3b eine deutliche biologische Aktivität und Gasentwicklung zwischen den Versuchstagen 16 und ca. 36 zu beobachten. Eine deutliche Abnahme des prozentualen Sauerstoffgehaltes auf Grund sauerstoffzehrender biologischer Prozesse trat 10 Tage nach der Manipulation der Zelle auf. Der Redox-Wert hatte sich, analog zu Zelle 2b, zu diesem Zeitpunkt dem Niveau von vor der Manipulation wieder angenähert. Abb. 4-36 zeigt für MMAs im unteren Sedimentbereich einen deutlichen Aufbau von MMAs, der nach 76 Tagen noch nicht abgeschlossen war. Die Ergebnisse der MOV Analytik der Überstandprobe nach 56 Tagen Versuchsdauer muss als Ausreißer eingestuft werden, da die detektierten Konzentrationen deutlich zu niedrig sind und allen Spezieskonzentrationstrends im zeitlichen Verlauf entgegen sprechen. TMAs und TMSb traten nur im Überstand der Zelle mit einem Maximum nach 76 beziehungsweise 36 Tagen auf. Im Vergleich zu allen anderen Zellen, in denen TMAs in der Wasserphase auftrat, ist dies wesentlich später. Insgesamt konnten die Ergebnisse aus Zelle 2b bestätigt werden.

## 4.3.3.8 As und Sb III/V Spezies im auf 0,1 µm filtrierten Porenwasser der SOFIE Zelle

2b

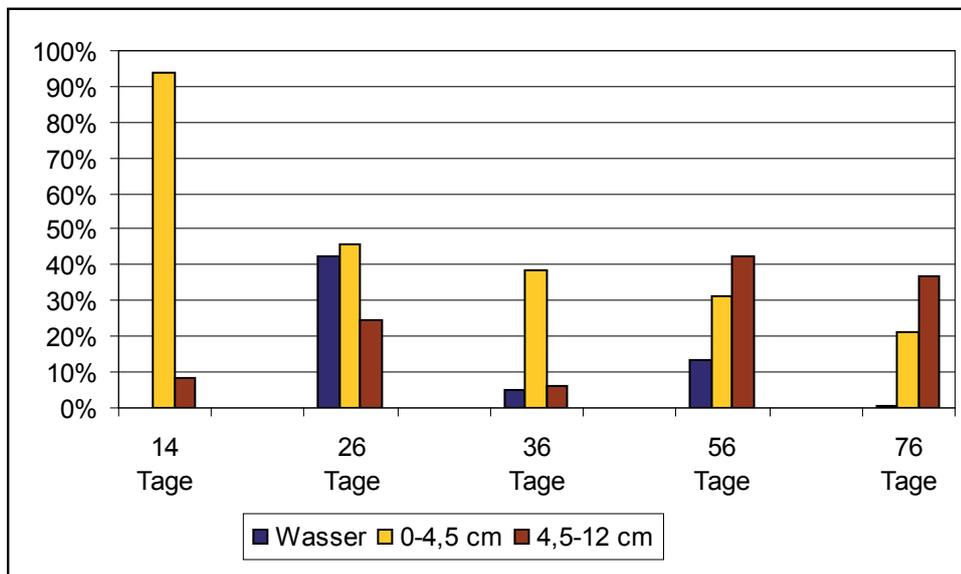


Abb. 4-37: Prozentualer Anteil As(III) an As<sub>tot</sub> im Porenwasser SOFIE Zelle 2b.

Für die Zelle 2b wurde neben dem Gehalt an methylierten Spezies der Gehalt an As(III) und Sb(III) bestimmt. Wie im Theoriekapitel dieser Arbeit erläutert, sollten die geringsten Konzentrationen im Wasser-

rüberstand auftreten, die höchsten, dem Redox-Gradient folgend, in den tieferen Schichten des Sedimentes. Der anorganische Spike erfolgte mit fünfwertigen Spezies.

Tab. 9-40, Abb. 4-37 und 38 stellen die As(III) Rohdaten und die aufbereiteten Daten dar. Zu Beginn des Versuches, im nicht manipulierten Zustand, lag As zu 94 % in der Sediment/Wasser-Grenzschicht (0-4,5 cm) als As(III) vor. Dies kann nicht durch den Redox-Gradient schlüssig erklärt werden und ist nur über die biologische Aktivität in dieser Grenzschicht zu begründen. Die Sediment/Wasser-Grenzschicht besteht aus dem Wasserfilm direkt über dem Sediment und dem mm bis einige cm mächtigen Teil des Sedimentes der in direktem Stoffaustausch mit dem Freiwasser steht. Hier sedimentieren die Partikel aus dem Freiwasser und es laufen die wesentlichen Austauschprozesse zwischen den beiden Kompartimenten ab, wie z.B. der Gasaustausch oder die Phosphor und Eisen Freisetzung sowie Rückfällung (Koschorrek 2005). Aus diesem Grund ist die Grenzschicht der Bereich der größten Mineralisationsaktivität und der höchsten Mikroorganismendichte im gesamten Sediment. Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, ist die biologische As(V) Reduktion ein relevanter Transformationsprozess in der Umwelt. Harrington et al. (1998) belegten in einer Versuchsserie mit verschiedenen Süßwassersedimenten bis zu 50% Reduktion eines Arsenatstandards

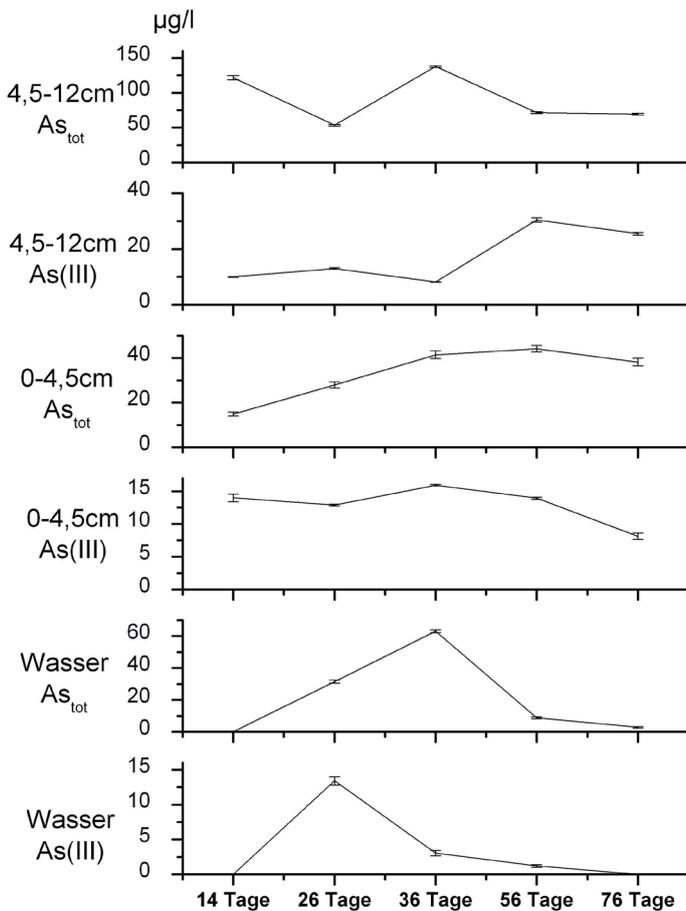


Abb. 4-38: As(III) und As<sub>tot</sub> im Porenwasser der SOFIE Zelle 2b, nach Tiefen geordnet.

zu As(III) durch die Sedimentmikroorganismen und konnten einen deutlichen Einfluss der Gruppe der sulfatreduzierenden Bakterien belegen. Nach 14 Tagen hatte die Mikrobiozönose in dieser Versuchsserie ausreichend Zeit sich an die geänderten Bedingungen in der SOFIE Zelle im Labor anzupassen. Eine massive Zehrung der im Sediment und insbesondere der in der oberen Schicht des Sedimentes vorhandenen Nährstoffe ist wahrscheinlich, da im Gegensatz zum Zustand im Feld keine neuen Nährstoffe aus dem Freiwasser geliefert wurden. Somit kann eine verstärkte Aufnahme des Arsenats mit der Aufnahme des Phosphats und eine verstärkte As(III) Abgabe in das Porenwasser postuliert werden.

Über die Versuchsdauer nahm der prozentuale Anteil des As(III) am As<sub>tot</sub> in der Schicht 0 - 4,5 cm kontinuierlich ab, was mit der Steigerung des As<sub>tot</sub> über den Eintrag des gespickten As(V), zu erklären ist. Dies kann ebenfalls Abb. 4-38 entnommen werden. Zusätzlich wird durch die graphische Aufbereitung deutlich, dass der As<sub>tot</sub> Gehalt bis zum 56 Tag stieg, der As(III) Gehalt nur bis Tag 36. Dies stimmt gut mit den höchsten DMAs, DMSb und TMSb Konzentrationen in der Sediment/Wasser-Grenzschicht überein. In der Wassersäule ist der zeitliche Unterschied zwischen dem As(III)-Konzentrationsmaximum in der mikrofiltrierten Fraktion und dem As<sub>tot</sub> Lösungsmaximum noch deutlicher. Die höchste As(III) Konzentration trat in der Wasserphase zum Zeitpunkt der höchsten biologischen Aktivität 10 Tage nach der Eutrophierung auf. Das Maximum an Löslichkeit des gespickten Arsens war wiederum 10 Tage später. Mit der höchsten biologischen Aktivität war ein Großteil des

gespikten Arsenates biologisch gebunden. As(III) wurde zu diesem Zeitpunkt verstärkt über die biologische As(V) Reduktion gebildet und an das Wasser abgegeben. Das  $As_{tot}$  Konzentrationsmaximum trat später, zu der Zeit als der Überstand wieder aufklarte, auf. Dies wurde verursacht durch biologisch katabole Prozesse, welche zu einer verstärkten Lösung des Arsens als As(V) beitrugen (Tab. 9-40). Aus der Literatur ist zu erwarten, dass der Anteil an As(III) über den Redox-Gradient hin zunimmt (vgl. Kapitel 2. 1). Dies war für die Zelle im nicht manipulierten Zustand nicht der Fall. Einem Anteil von 94% in der oberen Sedimentschicht im mikrofiltrierten Porenwasser, stand ein Anteil von 8% in der unteren Sedimentschicht gegenüber. Begründet werden kann dies durch die geringere Löslichkeit der anorganischen As(III) Spezies unter den herrschenden pH Bedingungen ohne den Einfluss einer gesteigerten biologischen Aktivität. Eine signifikante Erhöhung des As(III) Gehaltes im Vergleich zum Gesamtgehalt trat in genauer Umkehrung der zuvor geschilderten Verhältnisse erst nach 56 Tagen im unteren Bereich des Sedimentkerns auf sowie 20 Tage nach der höchsten Verfügbarkeit des  $As_{tot}$  in dieser Schicht und erreicht mit 30,27  $\mu\text{g/l}$  die höchste absolute As(III) Konzentration. Hier zeigte sich eine höhere Kompetenz der tieferen Sedimentbereiche für die Pufferung von äußeren Einflüssen. Die tieferen „trägen“ Sedimentbereiche bzw. deren Mikrobiozönose regieren (mit z.B. MAs- und MSb-Bildung, As(V) Reduktion), im Vergleich zu der hochdynamischen Wassersäule, mit einer Verlagerung ins Porenwasser bis zu 30 Tage später. Die Mikroorganismen müssen in diesem Bereich des Sedimentes die Metalle und Metalloide nach der chemisch/physikalischen Festlegung, bedingt durch niedrigere Redox-Werte, erst wieder verfügbar machen.

Für Antimon konnte nur im Überstand nach 36 Tagen Sb(III) in der Konzentration  $0,32 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$  belegt werden. Dies entspricht einem Anteil von 2,4% am Gesamtgehalt. Wie im Vorfeld dargelegt, ist das Auftreten von As(III) durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen liegt zu Beginn des Versuches ein erhöhter Anteil in der Sediment/Wasser Grenzschicht vor. Die geringere,  $Sb_{tot}$  Gehalte in der Zelle (maximal 0,2  $\mu\text{g/l}$ ) resultierten in Sb(III) Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze ( $< 0,13 \mu\text{g/l}$ ) zu Beginn des Versuches. Zum anderen trat eine biologische Reduktion von As(V) zu As(III) auf. Diese biologische Reduktion kann als weniger effektiv für Sb postuliert werden. Diese These wird durch die geringere biolo-

Tab.4-6: Prozentualer Anteil der MAS- und MSb-Spezies am Gesamtgehalt des mikrofiltrierten Porenwassers der SOFIE Ver-  
suche, Anteile > 10 % sind gelb, Anteile > 1-10 % sind grün hervorgehoben .

		Sb									
		As					Sb				
Tiefe cm		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage
SOFIE 1											
Wasser		<NWG	1,3%	0,8%	1,8%	<NWG	<NWG	2,1%	3,3%	1,6%	2,0%
0-7		<NWG	0,02%	0,03%	0,02%	0,01%	29%	24%	56%	43%	129%
7-12		0,1%	0,2%	0,4%	0,3%	0,4%	<NWG	5,9%	8,4%	4,4%	6,0%
SOFIE 2a											
Sb											
As											
Tiefe cm		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage
Wasser		<NWG	21%	0,9%	1,0%	<NWG	<NWG	0,4%	1,4%	1,0%	0,8%
0-5,5		<NWG	1,7%	1,0%	0,4%	0,2%	<NWG	2,2%	2,4%	2,9%	2,2%
6,5-11,5		<NWG	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%	<NWG	1,8%	2,2%	3,5%	4,2%
SOFIE 2b											
As											
Tiefe cm		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage
Wasser		<NWG	2,1%	7,5%	5,0%	8,4%	<NWG	0,4%	26%	2,2%	0,9%
0-3		<NWG	1,0%	8,5%	1,0%	0,4%	1,5%	12%	21%	9,0%	4,1%
7-12		<NWG	1,8%	0,7%	0,3%	0,1%	<NWG	1,7%	48%	7,7%	3,5%
SOFIE 3a											
As											
Tiefe cm		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage
Wasser		<NWG	0,1%	0,3%	0,3%						
0-5,5		<NWG	<NWG	0,1%	0,1%	0,1%	4,9%	0,4%	1,7%	3,2%	7,8%
7-12,5		0,02%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	<NWG	6,1%	4,0%	4,8%	4,7%
SOFIE 3b											
Sb											
As											
Tiefe cm		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage
Wasser		<NWG	30%	20%	0,5%	12,8%	<NWG	0,2%	17%	1,3%	5,9%
0-5		<NWG	11%	3,9%	0,2%	0,7%	<NWG	2,1%	25%	36%	31%
7-12		<NWG	9,7%	22%	0,6%	0,2%	<NWG	0,6%	7,0%	13%	12%

Tab. 4-7: Lineare Korrelation MOV gegen den Gesamtgehalt des Elementes, zeitgleich und zeitversetzt (MOV Konz. des nachfolgenden Probenentnahmetages)

	r <sup>2</sup>	p
As versetzt	4,8E-03	9,3E-11
As zeitgleich	3,2E-07	9,2E-13
Sb versetzt	0,48	2,3E-04
Sb zeitgleich	0,03	5,0E-05
n > 48		

gische Umwandlung des Antimons im Vergleich zum Arsen in Kapitel 4.1.2 gestützt. Für eine verstärkte Bildung von Sb(III) im Sediment sind somit niedrigere Redox-Werte, wie sie in tieferen Sedimentschichten auftreten, oder länger anhaltende Phasen hoher biologischer Aktivität erforderlich.

**4.3.3.9 MAs und MSb Gehalte im Feststoff vor und nach dem Versuch**

Vergleicht man Tab. 4-4 und Tab 9-41 so ist ersichtlich, dass es zu keiner signifikanten Veränderung des

Gehaltes an MOV in der Sedimentmatrix kam. Die detektierten Veränderungen gelten somit nur für den wässrigen Bereich.

**4.3.3.10 Zusammenfassende Diskussion, SOFIE – Inkubationsexperiment 3**

Die Fragen zu Anfang dieses Kapitels lauteten: Tritt eine Verlagerung von MOV in gelöster Form über das Porenwasser auf und können Einflussgrößen für ein etwaiges Auftreten der MOV bestimmt werden? Die erste Frage kann eindeutig positiv beantwortet werden. Die Verlagerung in wässriger Lösung (< 0,1 µm filtriert) erfolgt in deutlichem Maße in Form von MAs und MSb. Die dominanten Spezies sind die zweifach methylierten. Dieses Erkenntnis ist für Antimon gänzlich neu und ist für MAs-Spezies in der mikrofiltrierten Form noch nicht beschrieben. In Tab 4 - 6 sind die prozentualen Anteile der MAs- und MSb-Spezies am Gesamtgehalt dargestellt. Es treten Anteile der methylierten Spezies am Gesamtgehalt zwischen < 0,01% und 22% für As bzw. 56% für Sb auf. Die hohen Anteile für MSb am Sb<sub>tot</sub> in der Referenzpro-

Tab. 4-8: Bestimmtheitsmaß und Irrtumswahrscheinlichkeit Konzentration MAs und MSb gegen Begleitparameter (alpha = 0,05).

	r <sup>2</sup>	p
MAs gegen MSb	0,85	1,6E-04
MSb gegen Redox	0,13	3,7E-03
MSb gegen pH	0,07	2,0E-57
MAs gegen Redox	0,06	9,8E-06
MSb gegen Lf	0,03	5,3E-22
MSb gegen As	0,02	3,4E-11
MAs gegen Fe	0,02	1,5E-04
n > 59		

be bis 129% sind auf Messunsicherheiten aufgrund der geringen Konzentrationen, die im Bereich der Nachweisgrenze lagen, zurückzuführen. In höheren Konzentrationsbereichen sowohl der methylierten Spezies, als auch des Gesamtgehaltes lagen die Standardabweichungen um 10% beziehungsweise unter 3%, woraus eine größere Genauigkeit auch der prozentualen Anteile resultiert. Werte  $> 1\%$  treten seltener für MAs- als für MSb-Spezies auf, für welche Werte  $< 1\%$  die Ausnahme sind. In 15 von 63 Proben war der Anteil der MSb-Spezies am  $Sb_{tot}$   $> 10\%$ . Für MAs-Spezies trat dies nur in 6 von 55 Fällen auf. Dies unterstreicht die Bedeutung die der Biomethylierung für die Mobilisierung und Verlagerung des Antimons, auch kurzfristig ( $< 3$  Monate), zukommt. Insbesondere in der Wasser/Sediment-Grenzschicht und 20 Tage nach Manipulation der Zellen sind die Anteile der MSb-Spezies am Gesamtgehalt des in Lösung auftretenden Antimons hoch.

Betrachtet man die in dieser Studie untersuchten Begleitparameter, so führt eine Kontamination mit fünfwertigen As- und Sb-Spezies zu einer Methylierung der Metalloide im Sediment und im Freiwasser. Ein eindeutiger Einfluss der Eutrophierung und der damit einhergehenden Steigerung der biologischen Aktivität auf den Gehalt an gelösten MOV ist belegt. Eine kurzzeitige Versauerung, ohne eine Zugabe von Nährstoffen, ist mit einer verminderten Methylierung verbunden. Dieser Effekt trifft die Methylierung von As stärker als die des Sb. Die höchsten Konzentrationen an MSb treten gegenüber den Maxima methylierter Arsen-spezies ca. 10-20 Tage verspätet auf. Ein weiterer Beleg für ein „trägeres“ Umweltverhalten des Sb im Vergleich zu As. Die Gesamtgehalte an MAs und MSb treten im Porenwasser in den manipulierten Zellen in vergleichbaren Konzentrationen auf. Eine Veränderung der Gehalte an MOV in der Sedimentmatrix konnte in Zellen 1, 3a und 3b nicht festgestellt werden. Die Korrelation des Auftretens von  $As_{tot}$  und den MAs Konzentrationen beziehungsweise von  $Sb_{tot}$  und MSb Konzentrationen zeigt für Sb in geochemischen Maßstäben eine gute Korrelation zwischen dem  $Sb_{tot}$  und dem MSb Gehalt der darauf folgenden Probenentnahme (Tab. 4-8). Somit liegt der zeitlichen Rahmen in dem die Methylierung des Sb im Sediment und Freiwasser vollzogen wird zwischen 10 und 20 Tagen. Eine Beeinflussung der Methylierung durch die Konzentration an gelöstem Sb ist hierdurch belegt. Ein Bestimmtheitsmaß von 0,85 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $1,6 \times 10^{-4}$  bestätigt den signifikanten Zusam-

menhang zwischen dem Auftreten von MAs- und MSb-Spezies, wie es bereits in Kapitel 4.1.4 belegt (Tab. 4-9). Eine gewisse wechselseitige Beziehung kann noch für das Auftreten von MSb-Spezies im Porenwasser und den Redox-Wert belegt werden, die Ergebnisse der weiteren Korrelationen zeigen alle Bestimmtheitsmaße  $< 0,1$ . Das Auftreten von As(III) im mikrofiltrierten Porenwasser erfolgt hauptsächlich im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzschicht und zu Zeiten der höchsten biologischen Aktivität.

## 4.4 Phytotoxizitätstests

### 4.4.1 Ergebnisse der ICP-MS Analytik

Die Konzentrationen in den einzelnen Versuchsserien wurden mittels ICP-MS überprüft (vgl. Kapitel 3.3.1) und gegebenenfalls korrigiert. Auf Basis der korrigierten Konzentrationen wurden die  $EC_{50}$ -Werte ermittelt (vgl. Kapitel 4.3.2).

#### 4.4.1.1 Überprüfung der Speziation im Verlauf der Toxizitätstests mit *Lemna minor*

Die während des Lemnatoxizitätstests herrschenden Bedingungen können zu einer Oxidation der dreiwertigen Spezies im Medium zu führen. Möglich ist eine Photooxidation unter Vermittlung von z.B. Eisen/Mangan, oder eine biologische Umwandlung durch die Testorganismen (Aufnahme von As/Sb(V), Abgabe von As/Sb(III)). Ob tatsächlich eine Umwandlung dreiwertiger in fünfwertige Spezies erfolgte, wurde in einem gesondert durchgeführten Belastungsversuch überprüft. Zusätzlich wurde eine etwaige Veränderung des Methylierungsgrades für MMAs(III) getestet. Zu diesem Zweck wurde *Lemna minor* über 8 Tage hinweg Konzentrationen ausgesetzt, die den in den Belastungsversuchen ermittelten  $EC_{50}$ -Werten entsprachen. An Stelle der Glasbecher mit 100 ml Inkubationsmedium wurden größere Gefäße benutzt (250 ml), um ausreichend Biomasse für den Anreicherungsversuch (vgl. Kapitel 4.4.1.2) zur Verfügung zu haben. Nach 1, 2, 3, 5 und 8 Tagen wurden jeweils 10 ml Medium sowie ungefähr 0,1 g Lemna – Frischmasse entnommen (vgl. Kapitel 3.1.2). Der Wassergehalt der Wasserlinsen lag zwischen 87 und 89 %. Die Speziesanalytik erfolgte unmittelbar im Anschluss an die Probenentnahme.

Abb. 4-39 zeigt die Veränderung der Spezieskonzentrationen im Medium. Bei As(III) war

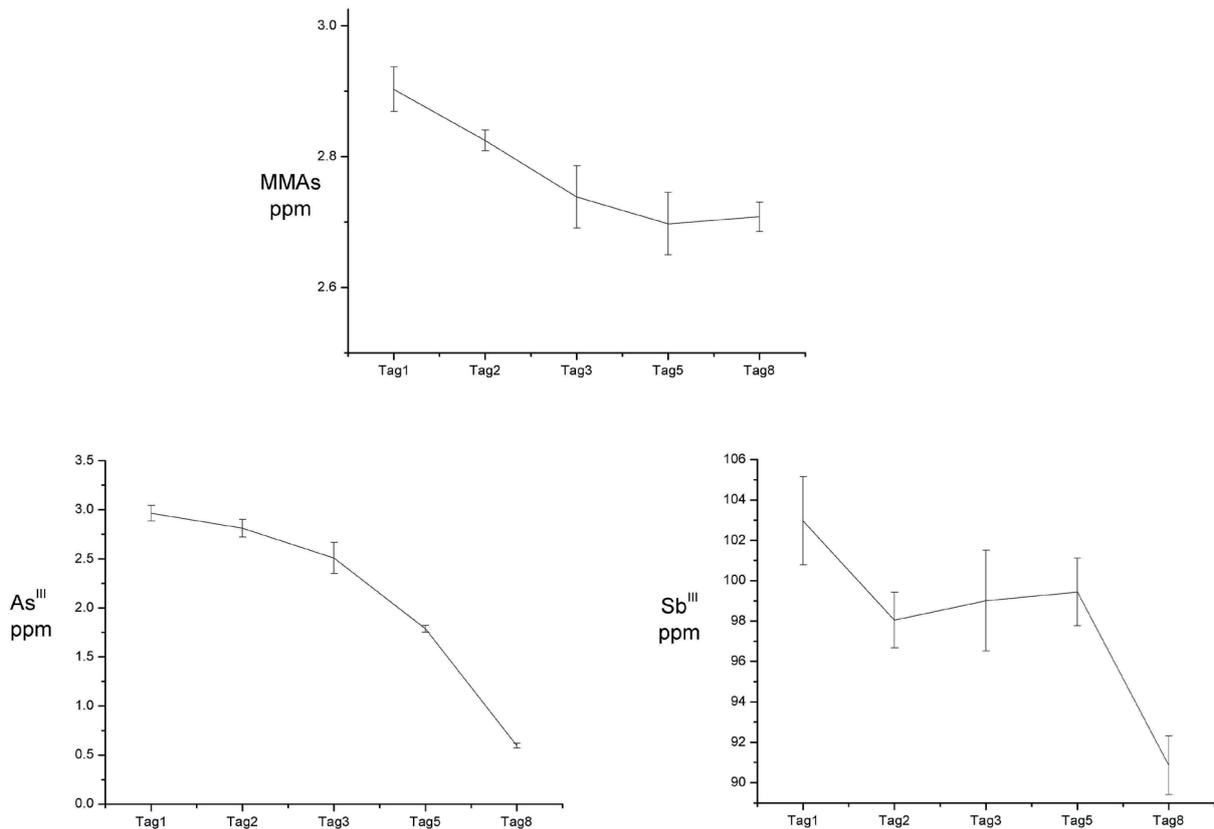


Abb. 4-39: Veränderung der MMA(III)-, As(III) und Sb(III)-Spezieskonzentration im Steinbergmedium bei Inkubation unter Versuchsbedingungen des Lemnatoxizitätstests.

eine signifikante und kontinuierliche Oxidation zu beobachten. Nach ca. 5 Tagen waren 50 % des As(III) in As(V) umgewandelt. Der Gesamtgehalt im Medium wies im Verlaufe aller Teilversuche keine signifikante Änderung auf, daher wird auf eine Darstellung der Gesamtgehalte an dieser Stelle verzichtet.

Die Oxidation des Sb(III) vollzog sich deutlich langsamer als die des As(III), so dass nach 8 Tagen Inkubation im Klimaschrank noch 93 % des Sb(III) im Kulturmedium nach Steinberg vorlagen. Im Gegensatz zur As(III) Oxidation verlief die Sb(III) Oxidation diskontinuierlich; es trat eine verstärkte Oxidation am ersten Versuchstag sowie zwischen den Tagen 5-8 auf.

MMA(III) unterlag im Laufe der acht Versuchstage nur einer geringen Umwandlung, was den Methylierungsgrad betrifft (< 10 %). Zur Redoxspeziation kann keine Aussage getroffen werden, da die pH-Gradient Hydridgenerierung dies nicht zulässt. Eine Änderung des Methylierungsgrades wird auf eine Demethylierung des MMA zurückgeführt, da kein DMA

und TMAs im Medium nachweisbar war.

Die Oxidationskinetik des As(III) und Sb(III) entspricht der Mehrzahl der in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 zusammengefassten Literaturdaten. Im Unterschied zu den eigenen Befunden weisen Leuz et al. (2006) allerdings auf eine schnellere Sb(III)-, als As(III)- Oxidation (unter dem Einfluss von Fe(II) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und in Abhängigkeit vom pH Wert) hin. Dies kann auf die voneinander abweichenden Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. So wurden die Versuche von Leuz et al. unter Vermeidung von photooxidativen Prozessen durchgeführt. Photooxidative Prozesse müssen jedoch auf Grund der hohen Lichtintensität während der Toxizitätstests, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe(II) im Medium, als Hauptfaktor für die Bildung von Sb(V)- und As(V) angenommen werden.

#### **4.4.1.2 Anreicherung von As und Sb durch *Lemna minor***

Abb. 4-40 zeigt die Anreicherung von As und Sb durch *Lemna minor*. Bei allen Spezies erfolgte innerhalb des Versuchszeitraums eine kontinuierliche Aufnahme durch die Wasserlinsen. Dabei konnte für die Spezies mit hohen EC<sub>50</sub>-Werten (z.B. Sb(V) EC<sub>50</sub> > 100 mg/l, Aufnahme bis 13 g/kg Trockenmasse) und der damit einhergehenden geringen Toxizität die höchste Aufnahme durch *Lemna minor* belegt werden. Für die Spezies As(III) und MMAs(III) (EC<sub>50</sub> ~ 3 mg/l) mit deutlich stärkerer Wirkung wurde eine Aufnahme bis ca. 1 g/kg Tg gefunden. Die geringere Aufnahme muss zum einen auf die niedrigere Gesamtkonzentration und zum anderen auf die stärkere Schädigung des Metabolismus der Pflanzen zurückgeführt werden. Des Weiteren verfügen Pflanzen, wie bereits in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 sowie in Kapitel 4.1.4 erläutert, über eine größere Bandbreite an Metabolisierungsmöglichkeiten für Arsen (z.B. Meharg et al. 2002, Levy et al. 2005), als für die Metabolisierung von Antimon. So reagieren Pflanzen, welche in Medien mit Phosphatmangel bei Anwesenheit von anorganischen As-Spezies kultiviert werden, mit einer Wachstumssteigerung (Suhendrayatna et al. 1999, Evans et al. 2005). Für Antimon sind solche Effekte nicht bekannt. Aus diesem Grund muss, nach heutigem Stand des Wissens, von einer weitestgehend unregulierten Aufnahme des Antimons bei ausreichender Verfügbarkeit ausgegangen werden. Die Antimonverfügbarkeit in Böden und Sedimenten ist jedoch häufig niedrig (Hammel et al. 2000,

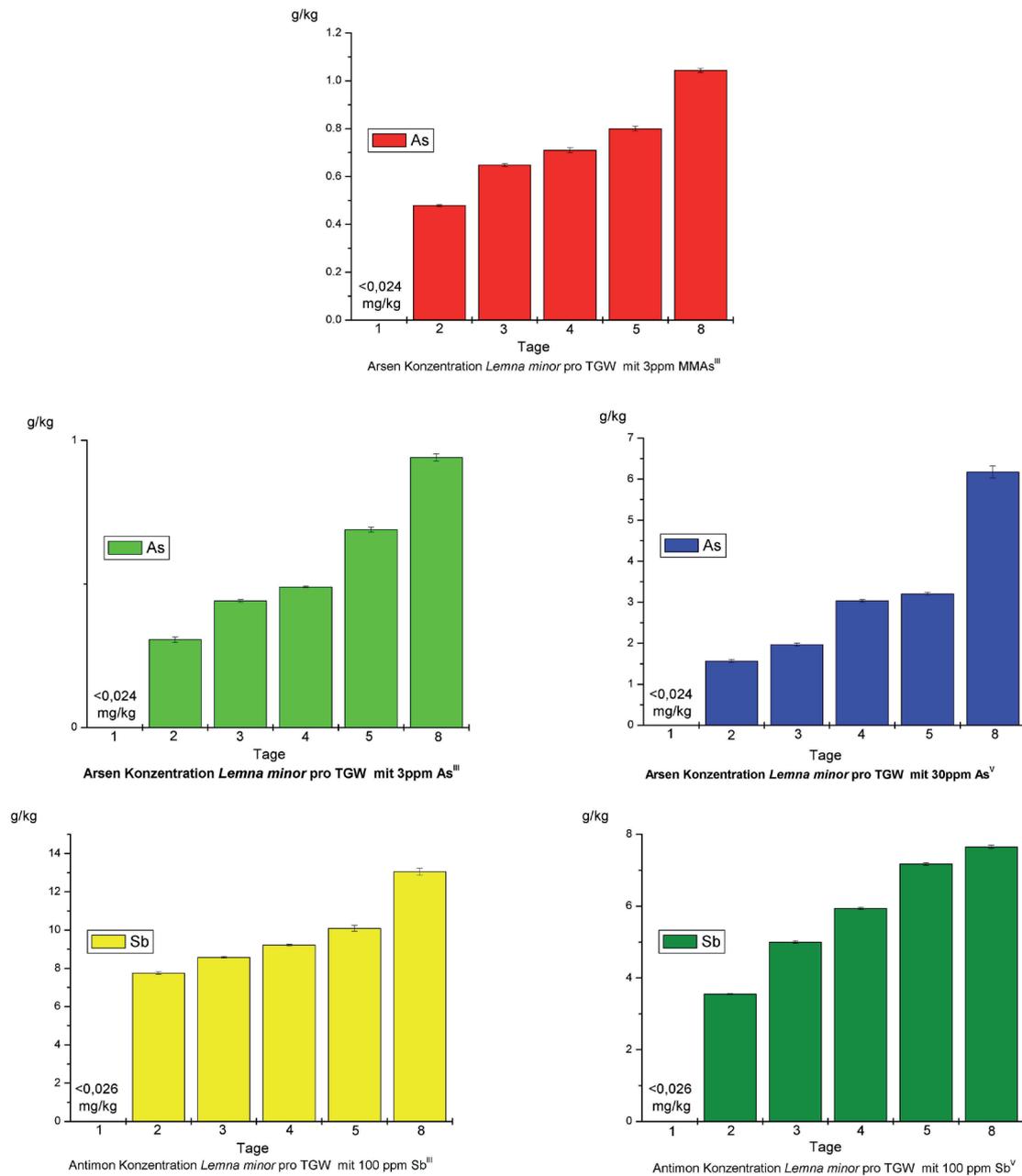


Abb. 4-40: Anreicherung von As und Sb durch *Lemna minor* im Lemnatoxizitätstest, rot = 3 mg/l MMAs(III); hell grün = 3 mg/l As(III); blau = 30 mg/l As(V); gelb = 100 mg/l Sb(III); dunkel grün = 100 mg/l Sb(V).

Düster 2004, Gal et al. 2006). Die Aufnahme von Arsen durch Wasserpflanzen erfolgt in der Regel als Arsenat, welches durch seine Phosphatähnlichkeit und geringere Toxizität charakterisiert ist. Nach Aufnahme des Arsenates erfolgt eine Reduktion zum Arsenit und anschließend die Bildung methylierter Arsenspezies sowie von Verbindungen höherer Molekülmasse, z.B. Arsenocholin. Somit lässt sich die höhere Aufnahme des Arsenates in dieser Studie gegenüber dem Arsenit schlüssig klären.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Toxizitätstests

Wie in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben, wurde bei *Selenastrum capricornutum* die Leistungsfähigkeit des PSII im Vergleich zur unbelasteten Kontrolle als Wirkungskriterium herangezogen; bei *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* wurde die Hemmung des vegetativen Wachstums im Vergleich zur Kontrolle beurteilt. Auf die Darstellung der Rohdaten der Toxizitätstests wird aus Platzgründen verzichtet.

##### 4.4.2.1 Toxische Wirkung methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf die Grünalge *Selenastrum capricornutum*

MMAs(III) ist die einzige Spezies in dieser Versuchsserie die nach 15 min in der höchsten getesteten Konzentration eine signifikante Verminderung der photochemischen Effizienz bei *Selenastrum capricornutum* bewirkte (vgl. Tab. 4-9). Wie Abb. 4-41 und Tab. 4-10 verdeutlichen konnte neben MMAs(III) auch für TMSb(V) ein  $EC_{50}$ -Wert ermittelt werden. Da alle anorganischen Spezies, in der höchsten applizierten Konzentration die Effektkonzentrationen von 50 % in den Versuchen mit *Selenastrum capricornutum* nicht erreichten, war hier eine Berechnung von  $EC_{50}$ -Werten nicht möglich. Die  $EC_{50}$  liegen für TMSb(V), unabhängig von der Belastungsdauer, bei ca. 100 mg/l. Für MMAs(III) nimmt die Toxizität mit der Expositionsdauer zu. Die Effektkonzentration 50 % sinkt zwischen 15 min und 24 h um 52 mg/l (Tab. 4-8). Die Abweichungen der 95 % Vertrauensintervalle liegen alle unter 10 %. Eine gesteigerte Toxizität mit zunehmender Belastungsdauer lässt sich gut über eine Schwächung der Organismen und eine Herabsetzung der Schutzmechanismen (z.B. umwandeln, vermeiden, ausschleusen, kompartimentieren) erklären. Im zeitlichen Vergleich ist interessant, dass für einen Teil der Spezies die höchste Schwächung der prozentualen photochemischen Ausbeute im Vergleich zur korrespondierenden Kontrolle nach 24 h auftritt und somit eine Anpassung an die Belastung innerhalb von 4 Tagen nachzuweisen ist (Tab. 4-9). Eine Ausnahme bildet As(III) wo, wie oben ausgeführt, ebenfalls eine Oxidation in Betracht gezogen werden muss. Zusammengefasst ist die Wirkung aller Spezies auf die photochemische Ausbeute des PSII von *Selenastrum capricornutum*, mit Ausnahme von MMAs(III) ( $EC_{50}$ -Wert: 8 mg/l nach 24 h und nach 4 Tagen), als gering zu bewerten.

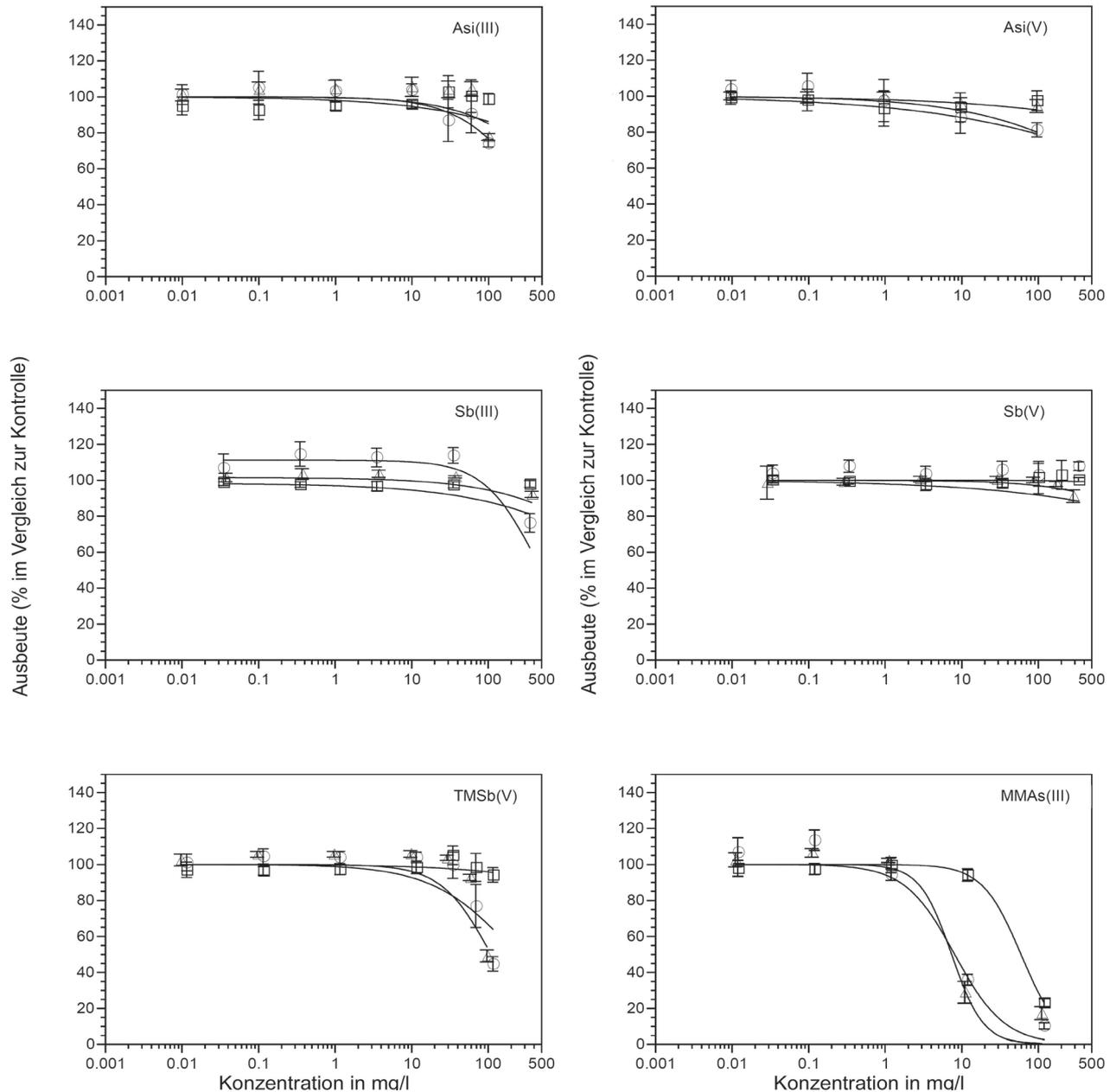


Abb. 4-41: Maximale photochemische Ausbeute der Grünalge *Selenastrum capricornutum*, ausgedrückt als prozentualer Anteil zur korrespondierenden Kontrolle, nach 15 min (Quadrate), 24 h (Kreise) und 4 Tage (Dreiecke),  $n = 8$  (nach Mölleken 2007).

#### 4.4.2.2 Toxische Wirkung methylierter und anorganischer Arsen- und Antimonspezies auf die Wasserlinsen *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor*

Im Falle von *Wolffia arrhiza* wurde zunächst eine Testserie durchgeführt, mit deren Hilfe die Toxizität der einzelnen Spezies grob eingegrenzt werden konnte. Aus diesen Ergebnissen wurde deutlich, welche Spezies von vordringlichem Interesse sind und deren Toxizität daher in detaillierten Tests außer mit *Wolffia arrhiza* noch mit *Selenastrum capricornutum*

Tab. 4-9: Prozentuale Reduktion der maximalen photochemischen PSII Ausbeute der Grünalge *Selenastrum capricornutum* im Vergleich zur korrespondierenden Kontrolle bei der höchsten eingesetzten Spezieskonzentration (nach Mölleken 2007).

Spezies	Höchste getestete Konzentration	Reduktion der maximalen PSII Ausbeute bei der höchsten Konzentration nach der Expositionszeit		
		%		
		15 min	24 h	4 Tage
	mg/l			
As(III)	99	1	26	22
As(V)	96	2	19	5
Sb(III)	348	2	24	-
	369	-	-	8
Sb(V)	336	0	0	-
	285	-	-	9
TMSb(V)	115	6	55	-
	96	-	-	51
MMAs(III)	119	77	90	-
	110	-	-	83

Tab. 4-10: EC<sub>50</sub> Werte der Grünalge *Selenastrum capricornutum* auf Basis der prozentualen Minderung der PSII Ausbeute zur korrespondierenden Kontrolle nach unterschiedlichen Belastungszeiten (nach Mölleken 2007).

Spezies	Belastungszeit	EC <sub>50</sub> mg/l	95 % Vertrauensintervall
TMSb(V)	24 h	106	101 - 112
	4 Tage	95	93 - 98
MMAs(III)	15 min	60	53 - 66
	24 h	8	6 - 10
	4 Tage	8	4 - 12

und *Lemna minor* untersucht werden sollte. *Wolffia arrhiza* ist durch seine geringe Größe, bei gleichzeitig großer morphologischer und ökophysiologischer Ähnlichkeit mit *Lemna spec.*, hervorragend geeignet in Voruntersuchungen zur groben Charakterisierung der toxikologischen Kenngrößen von Substanzen sowie Stoffgemischen genutzt zu werden. Die geringe Größe ermöglicht den Einsatz von Mikrotiterplatten und somit eine große Anzahl von parallelen Ansätzen, bei geringem Verbrauch von Ressourcen. In Tab. 4-9 sind die Ergebnisse sowohl des Vorversuches, als auch der zweiten Versuchsserie, zusammengefasst. Für sämtliche fünfwertigen methylierten Arsenspezies überstiegen die  $EC_{50}$ -Werte die höchsten in dieser Versuchsserie getesteten Konzentrationen (100 mg/l). Gleiches gilt für die beiden anorganischen Sb-Spezies. In dieser Studie war es wichtig Substanzkonzentrationen einzusetzen, die eine größt mögliche Nähe zu realen Umweltbedingungen aufweisen. Zusätzlich waren die Kapazitäten für die zu testenden Substanzen beschränkt. Aus diesen Gründen wurde auf weitere Tests mit MMAs(V), DMAs(V) und TMAs(V) verzichtet. Im Falle

Tab. 4-11:  $EC_{50}$ -Werte von *Wolffia arrhiza*, basierend auf der Wachstumsrate/Anzahl Fronds (nach Mölleken 2007).

Spezies	Belastungs Zeit Tage	$EC_{50}$ mg/l	95 % Vertrauensintervall mg/l
MMAs(III)	4	2,2	1,9 - 2,6
	7	1,1	0,9 - 1,3
MMAs(V)	7	> 100	
DMAs(V)	7	> 100	
TMAs(V)	7	> 100	
As(V)	4	63	46 - 80
	7	57	34 - 80
As(III)	4	5,6	3,3 - 7,9
	7	3,0	1,5 - 4,4
TMSb(V)	4	65	18 - 113
	7	33	18 - 48
Sb(III)	7	> 100	
Sb(V)	7	> 100	

Tab. 4-12: EC<sub>50</sub>-Werte von *Lemna minor*, basierend auf der Wachstumsrate/Anzahl Fronds (nach Mölken 2007).

Spezies	Belastungs Zeit	EC <sub>50</sub> mg/l	95 % Vertrauensintervall
	Tage		mg/l
MMAs(III)	4	2,6	2,2 - 3,0
	7	1,9	1,7 - 2,2
As(III)	4	3,0	2,4 - 3,6
	7	2,4	2,1 - 2,7
As(V)	4	87	66 - 108
	7	82	76 - 87
Sb(III)	4	> 500	
	7	374	119 - 629
Sb(V)	4 & 7	> 500	

von TMSb(V) wurde auf Grund der geringen in der Umwelt auftretenden Konzentrationen kein Test mit *Lemna minor* durchgeführt. Die Ergebnisse der Toxizitätstests für TMSb(V) mit *Selenastrum capricornutum* und *Wolffia arrhiza* sind, wie in Kapitel 2.4, dargelegt, die ersten toxikologischen Kenndaten dieser Verbindung aus Tests mit umweltrelevanten Organismen. Für *Wolffia arrhiza* wurde im 4-Tage-Test ein EC<sub>50</sub>-Wert von 65,2 mg/l und im 7-Tage-Test eine EC<sub>50</sub> von 32,8 mg/l ermittelt. Für *Selenastrum capricornutum* lagen die EC<sub>50</sub>-Werte nach 24 h sowie nach 4 Tagen bei ca. 100 mg/l. Somit liegen die aus den Experimenten errechneten EC<sub>50</sub> deutlich über der ökosystemar relevanten Größenordnung die im Bereich von 10<sup>-2</sup> - 10<sup>2</sup> µg/l einzuordnen ist. Anstelle zusätzlicher Tests mit TMSb(V) wurden weitere Versuche mit den anorganischen Antimonspezies durchgeführt, da für diese Konzentrationen > 10<sup>2</sup> mg/l in der Umwelt belegt sind und somit deren Umweltrelevanz, nicht zuletzt auf Grund der massiven anthropogenen Verbreitung (vgl. Kapitel 2.1.2), höher einzuschätzen ist. Für *Lemna minor* konnte nach 7 Tagen bei Belastung mit Sb(III) eine EC<sub>50</sub> Konzentration von 374 mg/l ermittelt werden (Tab. 4-10 und Abb. 4-32). Sb(V) zeigte für alle getesteten Organismen EC<sub>50</sub>-Werte deutlich oberhalb der höchsten getesteten Konzentration. *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* zeigen eine vergleichbare Wachstumshemmung durch As(V) mit

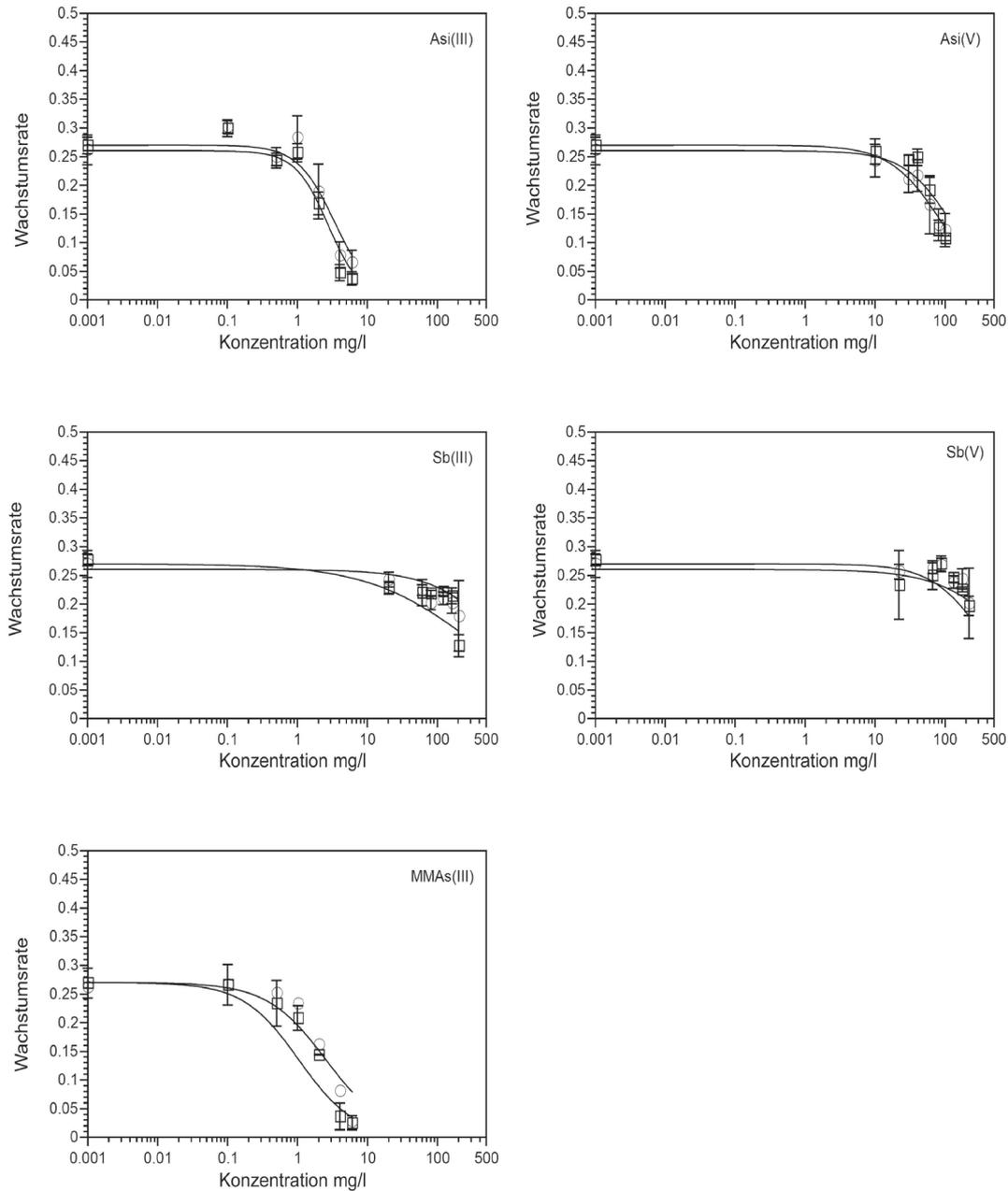


Abb. 4-42: Auf der Zunahme der Anzahl der Fronds basierende Wachstumsrate von *Lemna minor* nach 4 (Kreise) und 7 Tagen (Vierecke),  $n = 3$  pro Konzentration (nach Mölleken 2007).

$EC_{50}$ -Werten zwischen 57 und 87 mg/l. Somit reagieren die beiden höheren Pflanzen empfindlicher auf eine Belastung mit As(V) als die Grünalge. Gleiches gilt in noch deutlicherem Maße für As(III). Konnte für *Selenastrum capricornutum* bei viertägiger Exposition keine  $EC_{50}$  Konzentration ermittelt werden, liegen für *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* nach 4 und 7 Tagen die  $EC_{50}$ -Werte gut vergleichbar zwischen 2,4 und 5,6 mg/l. Für alle untersuchten Organismen wies MMAs(III) die höchste Toxizität, mit  $EC_{50}$  Konzentrationen zwischen 1,1

und 2,6 mg/l auf. Somit ist die Toxizität von As(III) und MMAs(III) für die höheren Pflanzen vergleichbar. Das Ergebnis verdeutlicht, dass eine Biomethylierung im Sinne einer Entgiftung nur nutzbringend erscheint, wenn ein besseres Kompartimentieren oder ausschleusen von MMAs(III), als von As(III) möglich ist, oder die weitere Methylierung zu DMAs(V) in der Form erfolgt, dass MMAs(III) seine toxische Wirkung in den Pflanzen nicht entfalten kann.

#### **4.4.3 Zusammenfassende Diskussion der Toxizitätstests**

Wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert sind nur wenige phytotoxikologische Daten über methylierte As- und Sb-Spezies verfügbar, obwohl sowohl As(III) (Clayton and Tanner 1994), als auch MMAs(V)- und DMAs(V)-Spezies als Pestizide, insbesondere beim Anbau von Baumwolle und der Bekämpfung von submersen Makrophyten in Stillgewässern eingesetzt werden (Cheng et al. 2005, Sierra-Alvarez et al. 2006). In der hier präsentierten Studie zeigen die fünfwertigen Spezies die geringste Toxizität. Die höchste Toxizität zeigte Monomethylarsendijodid, welches in wässriger Lösung die korrespondierende Säure, also die monomethylarsinige Säure bildet und als solche getestet wurde. Weniger im Grünalgentest als im Test mit *Wolffia* und *Lemna* muss von einer Unterbewertung der ermittelten Toxizität von As(III) ausgegangen werden, da eine deutliche Oxidation zu As(V) unter den herrschenden Versuchsbedingungen auftritt (50 % nach fünf Tagen). Trotz dieser Umwandlung wurden für As(III) neben MMAs(III) die niedrigsten  $EC_{50}$ -Werte für die beiden Wasserlinsenarten als Modellorganismen für höhere Pflanzen ermittelt, wohingegen bei der Grünalge kaum eine Reduktion der photochemischen PSII Effizienz zu verzeichnen war. Die photochemische Effizienz ist ein sehr selektiver Parameter für die Beurteilung der Vitalität eines Organismus. Der Indikator Wachstumsrate, gemessen an der Frondzahl, ist demgegenüber wenig selektiv und stellt als Gesamtreaktion der Pflanze einen integrierenden Faktor dar. Darüber hinaus gibt es zahlreiche weitere Wirkungsparameter, wie die Biomasseproduktion, die Frondfläche, das Wurzelwachstum, Verlust der Schwimmfähigkeit, Vermeidungsreaktionen oder die Aufnahme von  $CO_2$ , die aus zeitlichen Gründen nicht in diese Studie aufgenommen werden konnten. Die optische Bonitur zur Erfassung äußerer Schädigungsmerkmale könnte ebenfalls eingesetzt werden, wie Abb. 4-33 anhand der Chlorosen-/Nekrosenbildung bei *Lemna minor* nach 7 Tagen Belastung mit unterschiedlichen Konzentrationen von MMAs(III)

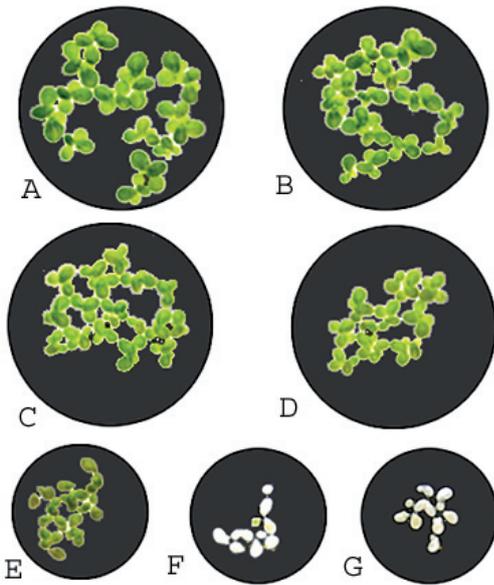


Abb. 4-43: Nekrosenbildung bei *Lemna minor* nach 7 Tagen bei A = Kontrolle; B = 0,1; C = 0,5; D = 1; E = 2; F = 4; G = 6 mg/l MMAs(III).

zeigt. Für die exakte Beurteilung dieses Parameters wäre jedoch eine zusätzliche instrumentelle Ausstattung wie die Bildverarbeitung notwendig gewesen. Mit deren Hilfe wäre eine quantitative Erfassung von Schädigungssymptomen in den Lemna- und Wolffia-Tests, ähnlich den in Tab. 4-7 zusammengestellten Daten für *Selenastrum capricornutum*, und damit eine über die rein beschreibende Ebene hinausgehende, Charakterisierung toxischer Effekte neben der Ermittlung von  $EC_{50}$ -Werten möglich gewesen.

Eine detaillierte Charakterisierung der Phytotoxizität der Sb-Spezies, die auf Grund der geringen Empfindlichkeit der verwendeten Parameter im

Rahmen der vorliegenden Studie über  $EC_{50}$ -Werte nicht zu erzielen war, hätte möglicherweise bei Berücksichtigung zusätzlicher Parameter erfolgen können.

## 5 Ausblick

Im Bereich der instrumentellen Analytik gilt es in Zukunft die Multielement-Speziesanalytik methylierter Verbindungen in Bezug auf die Redoxspeziation zu erweitern. Zum jetzigen Zeitpunkt erscheint es sinnvoll die Ergebnisse aus der pH-Gradientmethode durch Ergebnisse aus der HPLC und der GC-MS Analytik zu ergänzen, um ein vollständigeres Bild des Spezierungszustandes ausgewählter Proben zu erhalten.

Die Ergebnisse aus den Inkubationsversuchen mit SOFIE sollten durch Versuche mit weiteren Sedimenten und Böden unterstützt und erweitert werden. Insbesondere für wechselfeuchte Ackerböden, in welchen sich die Mikrobiozönose an häufig ändernde Redox-Bedingungen angepasst hat, stellen ein interessantes Forschungsobjekt dar. Diese Versuche könnten mittels SOFIE unproblematisch mit Wachstumsversuchen in den Zellen kombiniert werden, welche dann zu einer Detektion der Aufnahme der Metalloide durch Kulturpflanzen genutzt werden können. Die dabei entstehenden komplexen organischen Verbindungen (z.B. Arsenzucker) können mittels HPLC-ICP analysiert werden. Parallel sollten, zwecks der Aufschlüsselung der Sb Metabolisierung, weitere Inkubationsversuche mit *Selenastrum capricornutum*, *Lemna spec.* und *Wolffia arrhiza* vorgenommen werden. Alle drei Organismen haben sich als stark genug erwiesen, als Reverenzorganismen in Metabolisierungsversuchen genutzt zu werden.

Die Ergebnisse der SOFIE Inkubationen legen nahe die Methylierung und Verlagerung weitere Elemente in Böden und Sediment mit diesem Gerät zu untersuchen. Es bietet sich als ein Beispiel Quecksilber an. Für Quecksilber sind recht genaue Modelle bezüglich der Transformation und Verlagerung in Sedimenten bereits erarbeitet worden. Eine Überprüfung der Theorie und eine mögliche Ergänzung der Modelle ist anhand nativer Sedimente und unter Verwendung von SOFIE möglich. Zusätzlich können die Versuche für bereits kontaminierte Sedimente und Böden zur Risikoabschätzung eingesetzt werden.

## 6 Zusammenfassung

Die Methylierung von As und Sb ist Teil des biogeochemischen Kreislaufes der Elemente Arsen und Antimon. Methylierte Metalloidspezies wurden bereits in verschiedenen Umwelt- und Industriebereichen belegt. Die quantitativ maßgeblichen Methylierungsprozesse sind dabei die Biomethylierungsprozesse. Algen, Pilze und Bakterien spielen in Böden und Sedimenten nicht nur bei der Biomethylierung eine signifikante Rolle, sondern tragen zu einer Änderung der Redoxspeziation und der Verfügbarkeit bei. Trotz der zuvor genannten Punkte ist bisher wenig über die exakten Parameter bekannt, welche eine Methylierung von As und Sb in Böden sowie Sedimenten fördern. Ob es zu einer Verlagerung der Metalloide über das Porenwasser in Böden und Sedimenten kommt, ist ebenfalls nicht geklärt.

Die Konzentrationen methylierter As- und Sb-Verbindungen in Böden und Sedimenten (93 Proben) liegen im Bereich von  $10^{-2}$  -  $10^2$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Die dominierenden Spezies sind MMAs, DMAs und MMSb sowie DMSb. Die höchsten Konzentrationen treten in Böden und Sedimenten auf, welche entweder eine deutliche Förderung der Bodenbiologie erfahren (z.B. Äcker) oder eine starke Belastung mit anorganischem As und Sb zeigen (z.B. Spülteich der Bleierzgewinnung). An Standorte, welche keiner direkten anthropogenen Kontamination mit As und Sb unterliegen traten Konzentrationen  $< 20$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  auf. Für das Vorkommen von MAs und MSb im Feststoffanteil von Böden und Sedimenten, als auch in echter Lösung des Sedimentporenwassers (Mikrofiltration), liegt ein statistisch signifikanter Zusammenhang vor.

In verschiedenen Inkubationsexperimenten, unter anderem mit dem Sediment Or Fauna Incubation Experiment (SOFIE®, EU-patent 1018200 / 02077121.8), wird das gesamte Muster an methylierten As und Sb Spezies (mono-, di-, trimethyl-,) im  $0,1$   $\mu\text{m}$  filtrierten Porenwasser belegt (im Bereich von  $1$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ). Dies ist der erste Nachweis dieser Spezies in echter Lösung des Porenwassers und unterstreicht die Umweltrelevanz des Methylierungsprozesses bei der Verlagerung der Metalloide. Die Methylierung erfolgt für beide Elemente sowohl aerob, als auch anaerob. Im Gegensatz zu den Speziesmustern im Feststoffanteil, sind die Muster in den Porenwässern der Inkubationsversuche eindeutig durch das Auftreten zweifach methylierter Spezies dominiert.

Sowohl in den Umweltstudien, als auch in den Laborversuchen, werden Unterschiede

bei der Bildung der MOV deutlich. Erscheinen die Daten der Einzelprobenentnahmen des Screeningteils gleichförmig mit einer Dominanz von MMAs und MMSb, so werden in den Jahresgängen Veränderungen in den Speziesmustern und in der Herkunft der MOV ermittelt. Im Gegensatz zu den MAs-Spezies erfahren die MSb im Frühjahr in einem Ackerboden eine Speziesmusterverschiebung hin zum DMSb. MAs Spezies hingegen nicht. Der Gehalt an MSb Spezies in sedimentbürtigen Schwebstoffen der Ruhr steht in einer direkten Beziehung zum Winterhochwasser und ist am deutlichsten durch die Verlagerung von Sediment- und Bodenmaterial aus dem Einzugsgebiet der Ruhr (Niederschläge und Schneeschmelze) beeinflusst. MAs Spezies in den schwebstoffbürtigen Sedimenten zeigen die stärkste Beeinflussung durch die Frühjahrsalgenblüte. Dies ist ein Beleg der besseren Metabolisierung von As im Vergleich zu Sb durch Süßwasseralgen. Zusätzlich erfolgt die Umwandlung von As in Inkubationsexperimenten schneller als von Sb, ist jedoch störungsanfälliger.

Eine stärkere biologische Transformation des Arsens lässt sich zusätzlich aus der Reduktion des As(V) zu As(III) im Sediment ablesen. So wird mittels der simultanen Bestimmung von As(III) und Sb(III) durch eine neu entwickelte pH stat. Hydridgenerierung ICP-MS Methode nachgewiesen, dass im Sediment keine Umwandlung von Sb(V) zu Sb(III) innerhalb von 76 Tagen erfolgt, jedoch eine signifikante tiefen- und zeitabhängige Verlagerung von As(III) nach der Applikation von As(V) in das Porenwasser vorliegt. Der höchste prozentuale Anteil von As(III) am  $As_{tot}$  (94%) tritt zu Beginn des Versuches, vor der Manipulation der Zelle, im Bereich der Sediment/Wasser-Grenzschicht auf. Dies ist auf die biologische Aktivität in diesem Bereich mit der höchsten Mikroorganismendichte des Sediments zurückzuführen.

Die Methylierung beider Elemente wird durch eine Eutrophierung des Sedimentes gefördert. Somit ist als maßgebliche Einflussgröße die Biomethylierung belegt, auch ohne das vorherige Autoklavieren eines Versuchsteils, welches eine Zerstörung der physiko-/chemischen Integrität der Probe zur Folge gehabt hätte. Eine kurzzeitige Versauerung hingegen vermindert die Konzentrationen an MOV im Porenwasser nachhaltig. Die Tiefenverläufe der MAs- und MSb- Spezieskonzentrationen im Porenwasser sind vergleichbar. Die Gesamtgehalte an  $As_{tot}$  und  $Sb_{tot}$  sind es nicht.  $As_{tot}$  erfährt im Bereich bis 12 cm Tiefe eine

kontinuierliche Zunahme im mikrofiltrierten Porenwasser. Der  $Sb_{tot}$  Gehalt hingegen sinkt mit zunehmender Tiefe.

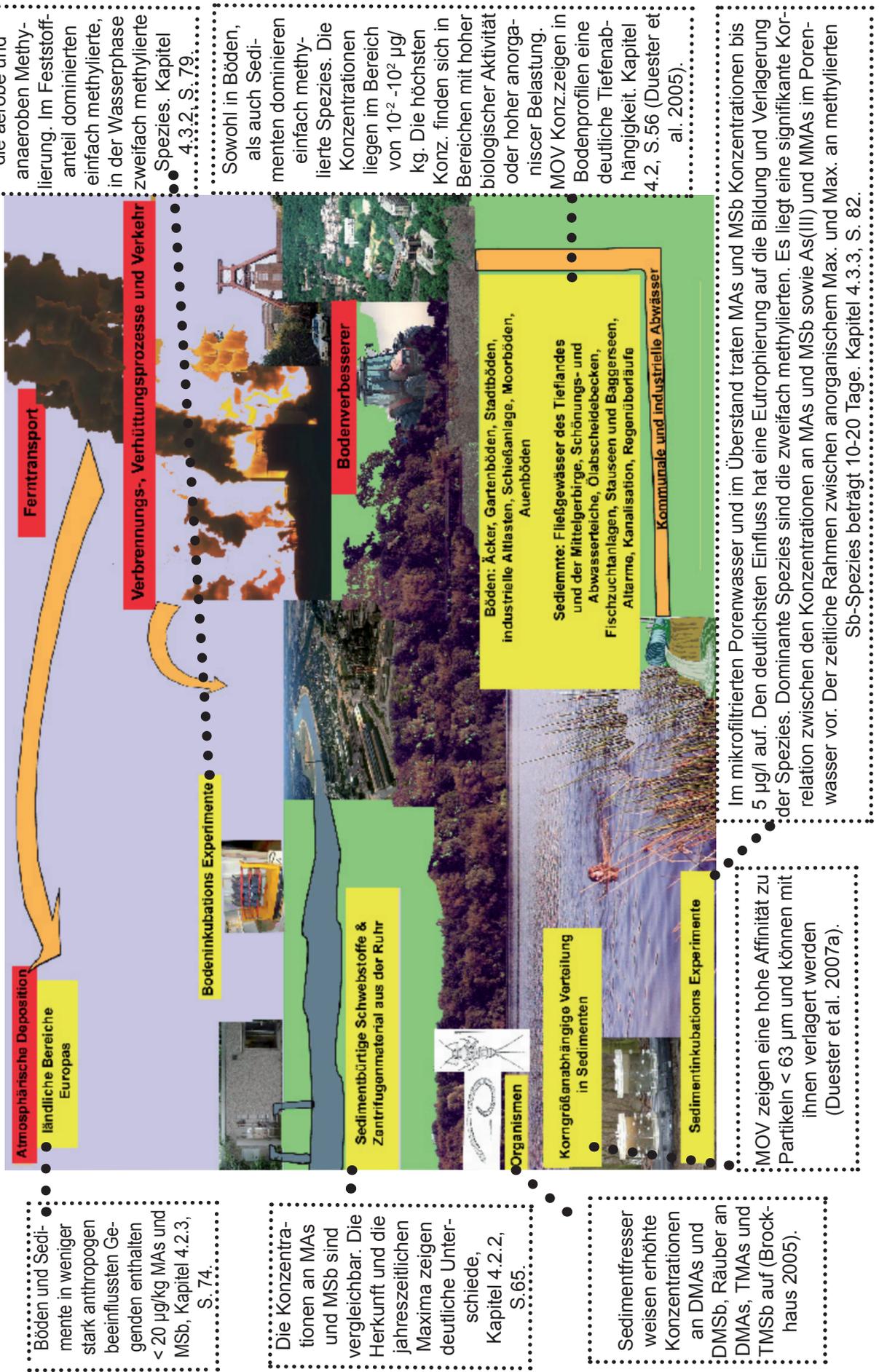
Neben der signifikanten Korrelation zwischen MAs und MSb im Porenwasser und im Feststoffanteil, wird ein statistischer Zusammenhang zwischen der  $Sb_{tot}$  Konzentration der einen Probenentnahme und der MSb Konzentration der darauf folgenden Probenentnahme belegt. Dies legt den zeitlichen Rahmen zwischen der höchsten Verlagerbarkeit/Verfügbarkeit der anorganischen Spezies bis zu der Verlagerung der methylierten Spezies auf 10 - 20 Tage fest. Weitere Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Sb-Spezies im Porenwasser und Begleitparametern waren nicht zu belegen. Für As wird ein Zusammenhang zwischen dem As(III) Gehalt und dem Gehalt an MMAs dokumentiert. Die Reduktion von As(V) zu As(III) ist Teil des Challengermechanismus bei der Bildung methylierter As-Spezies durch Mikroorganismen. Das parallele Auftreten von As(III) und MMAs in echter Lösung des Porenwassers zeigt, dass ein zählbarer Anteil der beiden Spezies nicht einer weiteren Umwandlung durch eine Methylierung unterworfen ist, sondern von den Organismen unter nativen Bedingungen an die Umgebung abgegeben wird. Auch hier spricht die gute Übereinstimmung mit den Zeitpunkten der höchsten biologischen Aktivität gegen eine maßgebliche anorganische Umwandlung der Spezies.

Für eine Beurteilung der Umweltrelevanz der in den Screening- und Laborversuchsteilen ermittelten Konzentrationen an MAs und MSb, wurden *Selenastrum capricornutum*, *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* mit As- und Sb-Spezies belastet. Als Merkmal für die Schädigung der Organismen wurde für die Grünalge die Reduktion der photochemischen Effizienz des PSII genutzt und für die höheren Pflanzen die Reduktion des Wachstums über die Anzahl der Fronds. Die höchste Toxizität zeigten As(III) und MMAs(III). Die beiden As-Spezies zeigen  $EC_{50}$ -Werte im Bereich von 1 mg/l. Die  $EC_{50}$ -Werte von TMSb(V) und As(V) sind im Bereich von  $10^1$  -  $10^2$  mg/l. Sb(III), Sb(V), MMA(V), DMAs(V) und TMAs(V) zeigen  $EC_{50}$ -Werte deutlich über  $10^2$  mg/l. Für As(III) muss von einer Unterbewertung der Toxizität ausgegangen werden, da eine 50 %ige Oxidation des As(III) nach ~ 5 Tagen, unter den herrschenden Versuchsbedingungen, erfolgte.

Ein Vergleich der in der Umwelt- und der in Laborversuchen auftretenden Konzentrationen

sowie der Daten aus den Toxizitätstests zeigt, dass allein von As(III) und MMAs(III) ein akutes Risiko durch die insitu Bildung der Spezies für die Gewässerflora ausgeht. Da fünfwertige methylierte As-Spezies geeignet sind in höheren Konzentrationen und über längere Zeiträume, als Pestizid in Gewässern zur Reduktion der submersen Flora eingesetzt zu werden, sei noch einmal betont, dass sich die zuvor getätigte Risikobewertung auf Konzentrationen bis max. 300 mg/l und die Toxizität über max. 7 Tage bezieht. Wie die Akkumulationsstudie belegt erfolgt eine Anreicherung sowohl für dreiwertige als auch für fünfwertige Spezies durch *Lemna minor* in hohem Maße (z.B. bis zu 13 g/kg für Sb(III) über 8 Tage) und kann somit zu Langzeitschäden, als auch zu einer Anreicherung in der Nahrungskette führen. Deutlich höher in der Umweltrelevanz als die akute Toxizität ist eine Verlagerung methylierter As- und Sb- Verbindungen in echter Lösung (0,1 µm filtriert) über das Porenwasser zu beurteilen. Für Antimon traten im filtrierten Porenwasser und dem Freiwasser in 15 von 63 Fällen prozentuale Anteile der MSb am  $Sb_{tot} > 10\%$  auf. Dies lag für MAs- Spezies in 6 von 55 Fällen vor. Somit kommt der Methylierung insbesondere bei der Verlagerung des Antimons eine wesentliche Rolle zu. Abb. 6-1 fasst noch einmal die zentralen Ergebnisse dieser und drei weiterer Umweltstudien des Institutes für Umweltanalytik der Universität Duisburg-Essen zusammen.

Abb. 6-1: Die wichtigsten Arsen- und Antimonquellen in der Umwelt (rot) sowie die zentralen Ergebnisse (gelb) dieser und drei weiterer Studien.



Böden und Sedimente in weniger stark anthropogen beeinflussten Gebieten enthalten < 20 µg/kg MAs und MSb, Kapitel 4.2.3, S. 74.

Die Konzentrationen an MAs und MSb sind vergleichbar. Die Herkunft und die jahreszeitlichen Maxima zeigen deutliche Unterschiede, Kapitel 4.2.2, S. 65.

Sedimentfresser weisen erhöhte Konzentrationen an DMAs und DMSb, Räuber an DMAs, TMAs und TMSb auf (Brockhaus 2005).

Die Inkubation eines Auenbodens belegt die aerobe und anaeroben Methylierung. Im Feststoffanteil dominierten einfach methylierte, in der Wasserphase zweifach methylierte Spezies. Kapitel 4.3.2, S. 79.

Sowohl in Böden, als auch Sedimenten dominieren einfach methylierte Spezies. Die Konzentrationen liegen im Bereich von  $10^{-2}$  -  $10^2$  µg/kg. Die höchsten Konz. finden sich in Bereichen mit hoher biologischer Aktivität oder hoher anorganischer Belastung. MOV Konz. zeigen in Bodenprofilen eine deutliche Tiefenabhängigkeit. Kapitel 4.2, S. 56 (Duester et al. 2005).

Im mikrofiltrierten Porenwasser und im Überstand traten MAs und MSb Konzentrationen bis 5 µg/l auf. Den deutlichsten Einfluss hat eine Eutrophierung auf die Bildung und Verlagerung der Spezies. Dominante Spezies sind die zweifach methylierten. Es liegt eine signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen an MAs und MSb sowie As(III) und MMAs im Porenwasser vor. Der zeitliche Rahmen zwischen anorganischem Max. und Max. an methylierten Sb-Spezies beträgt 10-20 Tage. Kapitel 4.3.3, S. 82.

MOV zeigen eine hohe Affinität zu Partikeln < 63 µm und können mit ihnen verlagert werden (Duester et al. 2007a).

## 7 Summary

Methylation of As and Sb is part of the biogeochemical cycle of these elements. Methylated As and Sb species have been detected in many different environmental compartments, e.g. fresh water and marine environments and their associated organisms, soils, plants, compost and during the waste water treatment process. The most significant methylation process in the environment is biomethylation. Algae, fungi and bacteria in soils and sediments convert inorganic metal(oid) species to methylated species and as a result, influence the redox speciation and the availability of these elements. However little is known, about the specific physico-/chemical conditions that promote the methylation and the translocation of antimony- and arsenic species in soils and sediments.

Concentrations of methylated antimony and arsenic species in soils and sediments (93 samples) are in a magnitude of  $10^{-2} - 10^2$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Dominant species are MMAs, DMAs and MMSb as well as DMSb. Highest concentrations are detected in soils and sediments influenced by anthropological promotion of biological activity (e.g. agricultural sites) or influenced by a high load of As and Sb (e.g. a lead mining basin). Close to nature sites, only influenced by indirect (atmospheric) contamination with As and Sb, contain MAs and MSb concentrations  $< 20$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The concentration of MAs and MSb in the solid phase of sediments and soils, as well as in the micro-filtered sediment pore water, is significant on statistical basis.

Incubation experiments, among others using the Sediment Or Fauna Incubation Experiment (SOFIE®, EU-patent 1018200 / 02077121.8), reveal the entire species pattern (mono-, di-, and trimethyl) for arsenic and antimony in the sediment pore water. This constitutes the first report of methylated As- and Sb species in true pore water solution (micro-filtration). Predominant species are dimethylantimony (DMSb up to 2.7  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) and dimethylarsenic (DMAs up to 4.3  $\mu\text{l}/\text{l}$ ) followed by monomethylated species. Methylation of arsenic and antimony occurred under aerobic as well as under anaerobic conditions.

In both environmental examinations and in laboratory studies remarkable differences in the formation of MAs and MSb are detected. The species pattern of the screening appears to be uniformly dominated by MMAs and MMSb, but the annual cycle of the MSb-species pattern of an agricultural soil presents a species shift towards DMSb in spring; this drift is

not detected for MAs-species. The MSb content of sediments derived from a sedimentation bowl from river Ruhr is directly correlated to the winter flood and is hence originating from the translocation of soil and sediment particles from heavy rains and the melting of the snow. In contrast the MAs-species and the DMAs concentration maximum occurred in spring and is directly correlated to the first algal bloom of the year. This is a direct evidence for the faster transformation of As compared to Sb in the environment. It is further supported by the results from the incubation experiments where As-transformations occur faster in sediments than do Sb-transformations, but are more susceptible to disturbances.

Furthermore, a higher efficiency of transformation of As than Sb is demonstrated by As(V) reduction in the sediment incubation experiments. Following spiking, significant transformation of As(V) to As(III) in the water column and the sediment layers is observed. Only in the water column a small amount of Sb(V) is transferred to Sb(III) (2.4 % of  $Sb_{tot}$ ). The highest As(III)/As<sub>tot</sub> ratio is detected at the beginning of the experiment before spiking (94 %) in the layer 0 - 4.5 cm, including the sediment/water interface. This can be ascribed to the high microbial density and activity in this layer.

Methylation of both elements is promoted by eutrophication in sediments and the free water phase. Even if no sample was autoclaved (this would cause the loss of physico-/chemical integrity of the sediment sample) this phenomenon can be ascribed to biomethylation as it appears in parallel with the highest bioactivity detected in the incubation experiments. A short term acidification leads to a sustainable lasting lowering of MAs- and MSb- species content in the pore waters. In contrast to the depth profiles of methylated species the As<sub>tot</sub>- and Sb<sub>tot</sub>-distributions across the redox gradient are not comparable. The Sb concentration in the pore water decreases with depth (0 to 12 cm) whilst As<sub>tot</sub> increases.

Apart from the statistically significant correlation of MAs and MSb concentrations in the solid and the water phase a good correlation between Sb<sub>tot</sub> content of one sampling and the MSb concentration of the pore water sampling next in order is proven. The correlation between all other parameters and methylated Sb-species content are not statistically significant. This discloses the time frame between the occurrence of inorganic species and the release of methylated species to the pore water to 10 - 20 days under native sediment

conditions.  $As_{tot}$  is directly correlated to pH, redox and conductivity. The As(III) and MMAs concentration in the pore waters show a good accordance. The simultaneous occurrence of these species in true solution proves that during biomethylation (following the Challenger mechanism) a detectable amount of the biologically reduced As(V) is released under native sediment conditions from the microorganisms to the pore water and is hence not included in further methylation processes.

In order to evaluate the environmental relevance of the specie concentrations detected in the screening and the incubation studies, green algae *Selenastrum capricornutum* and the higher plants *Wolffia arrhiza* and *Lemna minor* are exposed to various As- and Sb-species. As a criterion in the tests using *Selenastrum capricornutum* the maximum PSII photochemical yield is deployed. For the tests with higher plants the growth rate based on the number of fronds is used. As(III) and MMAs(III) are found to be the most toxic species. The  $EC_{50}$  are in the low mg/l range. The  $EC_{50}$ -values of TMSb(V) and As(V) are in the magnitude of  $10^1 - 10^2$  mg/l and for Sb(III), Sb(V), MMAs(V), DMAs(V) as well as TMAs(V) the  $EC_{50}$ -values are well above  $10^2$  mg/l. However the  $EC_{50}$ -values of As(III) are under estimated, as 50 % of the As(III) was oxidised to As(V) during 5 days under prevailing testing conditions.

Comparison of the screening, the laboratory studies and  $EC_{50}$ -values for As(III) and MMAs(III) indicates a risk towards limnic flora for the in situ production of these species. However, as pentavalent methylated arsenic species are used as pesticides, it should be emphasised that these toxicity data include only concentrations of up to 500 mg/l and up to 7 days. Accumulation experiments with *Lemna minor* highlighted a significant uptake of trivalent and pentavalent species (e.g. up to 13 g/kg for Sb(III) over 8 days), presenting a high long term potential of damage and accumulation in the food chain. Of greater environmental relevance is that MAs and MSb species are translocated via the (micro-filtered) pore water. In 15 of 63 samples tested the proportion of methylated Sb species to  $Sb_{tot}$  is  $> 10\%$ . For methylated As species this occurred in 6 of 55 samples. Hence particularly with regard to the translocation of antimony, methylation is a relevant factor. Abb. 6-1 summarizes the results of this study and three other studies from the Institute of Environmental Analytical Chemistry of University of Duisburg-Essen.

---

## 8 Literatur

- Adriano CA (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer, Berlin
- AG Bodenkunde DBG (1994) Bodenkundliche Kartieranleitung. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Alloway BJ (1999) Schwermetalle in Böden. Springer, Berlin
- Andrews P, Cullen WR, Polishchuk E (2000) Arsenic and Antimony Biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: Interaction of Arsenic and Antimony Compounds. *Environmental Science and Technology* 34: 2249-2253
- Andrews P and Cullen WR (2003) Organoantimony Compounds in the Environment. In: *Organometallic Compounds in the Environment*. 277-303 Wiley, Sussex
- Belzie N, Chen Y-W, Wang Z (2001) Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology* 174: 379-387
- Bentley R, Chasteen TG (2002) Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony and Bismuth. *Microbial and Molecular Biology Reviews* 66 (2): 250-271
- Benson AA, Cooney RV (1987) Antimony metabolites in marine Algae. In: *The Biological Alkylation of Heavy Elements*. RSC, London
- Bhumbla DK, Keefer RF (1994): Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: *Arsenic in the Environment*, 1: 52-81, *Advance in Environmental Science and Technology*, Wiley, New York

Böhm G (1935) Die Arsentherapie mit der Dürkheimer Maxquelle. Rheinpfalz: Arsen-Heilquellen-Verwaltg., Bad Dürkheim

Blume HP (1992) Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed, Landsberg

Berg M, Hug S, Zobrist J (2002) Arsen, eine neue Herausforderung für Wasserfachleute. Chemie 10: 3-13

Brock V, Kiel E, Piper W (1995) Gewässerfauna des nordeutschen Tieflandes. Blackwell Wissenschaft Berlin

Brockhaus I (2005) Metall(oid)organische Verbindungen in limnischen Systemen – Darstellung von Quellen und biogener Aufnahme an ausgewählten Beispielen. Diplomarbeit FB9, Universität Duisburg-Essen

Cai Y and Braids OC Hrsg. (2003) Biogeochemistry of environmentally important trace elements. ACS Symposium Series 835. American Chemical Society, Washington

Calmano W (2001) Untersuchung und Bewertung von Sedimenten. Springer Verlag, Berlin Heidelberg

Chasteen TG, Bentley R (2003) Frederick Callenger, 1887-1983: Chemist and Biochemist. Applied Organometallic Chemistry 17: 201-211

Chen Y-W, Deng T-L, Fiella M, Belzile N (2003) Distribution and Early Diagenesis of Antimony in Sediments and Porewaters of Freshwater Lakes. Environmental Science and Technology 37: 1163-1168

Cheng Z, van Geen A, Louis R, Nicolaidis N, Baily R (2005) Removal of Methylated Arsenic in Groundwater with Iron Fillings. *Environmental Science and Technology* 39: 7662-7666

Clayton JS, Tanner CC (1994) Environmental Persistence and Fate of Arsenic Applied for Aquatic Weed Control. In: *Arsenic in the Environment, Part 1*: 345-377 Advance in Environmental and Technology, Wiley, New York

Craig PJ (2003) *Organometallic Compounds in the Environment*. 2. Auflage, Wiley, Sussex

Cullen WR, Bentley R (2005) The toxicity of trimethylarsine: an urban myth. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 11-15

Cutter LS, Cutter CA, San Diego-McGlone MLC (1991) Simultaneous Determination of Inorganic Arsenic and Antimony Species in Natural Waters Using Selective Hydride Generation with Gas Chromatography/Photoionization Detection. *Analytical Chemistry* 63: 1138-1142

Cutter CA, Cutter LS, Featherstone AM, Lohrenz SE (2001) Antimony and Arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research II* 48: 1895-2915

Cutter CA (2005) Biogeochemistry: now and into future. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219: 191-198

Diaz-Bone RA, Felix J, Hirner AV (2003) Multi-element organometal(loid) analysis by pH-gradient hydride generation. Book of Abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry S.296, Garmisch-Partenkirchen Germany

Diaz-Bone (2006) Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen nach biologischer Abfallbehandlung mittels einer neu entwickelten GC-ICP-MS-Methode. Dissertation FB Chemie, Universität Duisburg-Essen

DIN ISO 10390 (2002) Bestimmung des pH-Wertes. Deutsches Institut für Normung Berlin

DIN ISO 11465 (1996) Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse. Deutsches Institut für Normung Berlin

DIN EN 12879 (2001) Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse. Deutsches Institut für Normung Berlin

DIN ISO 17155 (2002) Bestimmung der Abundanz und Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven. Deutsches Institut für Normung Berlin

DIN EN ISO 20079 (2006) Wasserbeschaffenheit –Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*). Deutsches Institut für Normung Berlin

Drabkova M, Admiraal W, Marsalek B (2007) Combined Exposure to Hydrogen Peroxide and Lights Selective Effects on Cyanobacteria, Green Algae and Diatoms. *Environmental Science and Technology* 41: 309-314

Duester L (2004) Organometall(oid) Verbindungen in Böden und Gewässersedimenten des urbanen Umfeldes. Diplomarbeit FB9, Universität Duisburg-Essen

Duester L, Diaz-Bone RD, Koesters J, Hirner AV (2005) Methylated arsenic, antimony and tin species in soils. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1186-1193

---

Edmonds JS, Francesconi (2003) *Organoarsenic Compounds in the Marine Environment*. In: *Organometallic compounds in the environment*, 2nd Edition, Wiley

Ellwood MJ und Maher WA (2002) An automated hydride generation-cryogenic trapping-ICP-MS system for measuring inorganic and methylated Ge, Sb and As species in marine and fresh waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17: 197-203

Evans G, Evans J, Redman A, Johnson N, Foust AD (2005) Unexpected Beneficial Effects of Arsenic on Corn Roots grown in Culture. *Environmental Chemistry* 2: 167-170

Fatoki OS (1997) Biomethylation in the natural Environment: A review. *South African Journal of Science* 93: 366-370

Feldmann J (1997) Summary of a calibration method for the determination of volatile metal(loid) compounds in environmental gas samples by using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12: 1069-1076

Fiedler HJ, Rösler HJ (1993) *Spurenelemente in der Umwelt*. Fischer, Jena

Filella M, Belzile N, Chen YW (2001) Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57: 125-176

Filella M, Belzile N, Chen YW (2002) Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* 59:265-285

Filella M, May M (2003) Computer simulation of the low-weight species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67(21): 4013-4031

Filella M (2005) Antimony in aquatic systems. *Encyclopedia of Water*, 4: 589-594, Wiley, New York

Fohrmann G (2002) Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver Transportmodellierung. Dissertation Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München

Förstner U, Müller G (1974) Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer Verlag, Berlin

Gürleyük H, Van Fleet-Stalder V, Chasteen TG (1996) Confirmation of the Biomethylation of Antimony Compounds. *Applied Organometallic Chemistry* 11: 471-483

Gal J, Hursthouse AS, Cuthbert SJ (2006) Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environmental Chemical Letters* 3: 149-153

Gebel T (1999) Umwelthygiene des Elements Antimon. Cuvillier Verlag Göttingen

Gresch et al. (2002) Antimony and lead pollution in the soil of shooting ranges. *Goldschmidt Conference Abstracts*

Guillard RRL and Lorenzen CJ (1972) Yellow-green algae with chlorophyllide c. *Journal of Phytology* 8: 10-14

Guillard RRL (1975) Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. 29-60 in Smith und Chanley [Hrsg.] *Culture of marine invertebrate animal*. Plenum Pub. Co., New York

- 
- Haanstra L, Doelman P, Voshaar JHO (1985) The use of dose response curves in soil ecotoxicological research. *Plant and Soil* 84: 293-297
- Hamasaki T, Nagase H, Yoshitada Y, Sato T (1995) Formation, Distribution and Ecotoxicity of Methylmetals of Tin, Mercury and Arsenic in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25(1): 45-91
- Hammel W, Steubing L, Debus R (1996) Assessment of the Ecotoxic Potential of Soil Contaminants by Using a Soil-Algae Test. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 40: 173-176
- Hammel W, Debus R, Steubing L (2000) Mobility of Antimony in Soils and its Availability to Plants. *Chemosphere* 41: 1791-1798
- Hansen H, Pergantis SA (2006a) Detection of antimony in citrus juices and drinking water stored in PET containers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21: 731-733
- Hansen H, Pergantis SA (2006b) Investigating the formation of Sb(V)-citrate complex by HPLC-ICP-MS and HPLC-ES-MS(/MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21: 1240-1248
- Harrington JM, Fendorf SE, Rosenzweig RF (1998) Biotic Generation of Arsenic(III) in Metalloid-Contaminated Freshwater Lake Sediment. *Environmental Science and Technology* 32: 2425-2430
- Hartmann L, Craig PJ, Jenkins RO (2003) Influence of arsenic on antimony methylation by the aerobic yeast *Cryptococcus humicolus*. *Archives of Microbiology* 180 (5): 347-352

Hellweger FL (2005) Dynamics of arsenic speciation in surface waters: As(III) production by algae. *Applied Organometallic Chemistry* 19: 727-735

Hirner AV, Rehage H, Sulkowski M (2000) *Umweltgeochemie*. Steinkopf, Darmstadt

Hitzke M, (2005) Validierung der Bestimmung metalloidorganischer Verbindungen mittels Hydridgenerierung unter Verwendung eines pH-Gradienten. Diplomarbeit, Institut für Umweltanalytik, Universität Duisburg-Essen

Hock B, Elstner EF (1984) *Pflanzentoxikologie*. B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim

Howard Ag, Comber SDW, Kifle D, Antai EE, Purdie DA (1995) Arsenic Speciation and Seasonal Changes in Nutrient Availability and Micro-plancton Abundance in Southampton Water, U.K.. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 40: 435-450

Iniss EC (2005) Use of Redox potential in waste water treatment. *Encyclopedia of Water* 1: 399-400 Wiley, New York

Jenkins RO, Craig PJ, Goessler W, Miller D, Ostah N, Irgolic KJ (1998) Biomethylation of inorganic antimony compounds by an aerobic fungus : *Scopulatoris brevicaulis*. *Environmental Science and Technology* 32: 882-885

Kabata-Pendias A, Pendias H (1984) *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida

Koesters J, Hippler J, Diaz-Bone RA, Hirner AV (2005) Parallel ICP-MS and EI-MS detection after GC separation as a unique tool for simultaneous identification and quantification of volatile heteroatomic organic compounds. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20: 996-999

---

Koschorreck M (2005) Biogeochemische Prozesse an der Grenzschicht Sediment/Freiwasser. In Seinberg et al. Handbuch der Angewandten Limnologie 2: 3-14, ecomed

Krachler M (2005) Antimon – ein globaler Schadstoff. Nachrichten aus der Chemie 53: 883-886

Kühnelt D, Goessler W (2003) Organoarsenic Compounds in the Terrestrial Environment. In: Organometallic compounds in the environment, 2nd Edition, Wiley

Kueppers K, van der Geest H, Moelleken S, Duester L (2007) Comparative phytotoxicity of metal(loid) organic compounds to the duckweed *Wolffia arrhiza* and the green alga *Selenastrum capricornutum*. In Vorbereitung

Leuz A-K, Hug SJ, Wehrli B, Johnson CA (2006) Iron-Mediated Oxidation of Antimony(III) by Oxygen and Hydrogen Peroxide Compared to Arsenic(III) Oxidation. Environmental Science and Technology 40: 2565-2571

Levy JL, Stauber JL, Adams MS, Maher WA, Kirby JK, Jolley DF (2005) Toxicity, Biotransformation and Mode of Action of Arsenic in two Freshwater Microalgae (*Chlorella* sp. and *Monoraphidium Arcuatum*). Environmental Toxicology and Chemistry 24(10): 2630-2639

Lindemann T (2000) Simultane Bestimmung von Arsen-, Selen-, Antimon- und Tellur-Spezies mit einer neu entwickelten HPLC/ICP-MS-Kopplung sowie vergleichende Untersuchungen mittels CE/ICP-MS. Dissertation Universität Hamburg

Lindemann T, Prange A, Dannecker W, Neidhart B (2000) Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS Fresenius Journal of Analytical Chemistry 368: 214–220

Ludwig HW, Tiere und Pflanzen unserer Gewässer, BLV, München.

Lümers L (2005) Korngrößenabhängige Verteilung metall(oid)organischer Verbindungen in Gewässersedimenten. Diplomarbeit, FB9, Universität Duisburg-Essen

Maeda S (1994) Biotransformation of Arsenic in the Environment. In: Arsenic in the Environment, 1: 155-187, Advance in Environmental Science and Technologie, New York

Maher B (2005) Foreword: Research Front - Arsenic Biogeochemistry. Environmental Chemistry 2: 139-140

Mair C (2002) Hydrogeologie, Hydrogeochemie und Isotopie der Grund- und Grubenwässer im Einzugsgebiet des Burgveyer Stollens bei Mechernich/Eifel. Dissertation Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Matschullat J (2000) Arsenic in the geosphere – a review. The Science of the Total Environment 249 (1-3): 297-312

Meharg AA, Hartley-Whitaker J (2002) Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. New Phytologist 154: 29-43

Merian E (1984) Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Chemie Verlag, Basel

Millward GE, Ebdon L, Walton AP (1993) Seasonality in estuarine sources of methylated arsenic. Applied Organometallic Chemistry 7: 499-511

---

Mitsunobu S, Harada T, Takahashi Y (2006) Coparison of Antimony Behaviour with that of Arsenic under Various Soil Redox Conditions. *Environmental Science and Technology* 40: 7270-7276

Mkandawire M, Lyubun YV, Kosterin PV, Dudel EG (2004) Toxicity of arsenic species to *Lemna gibba* L. and the influence of phosphate on arsenic Bioavailability. *Environmental toxicology* 19 (1): 26-34

Mkandawire M, Dudel EG (2005) Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L. (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany. *The Science of the Total Environment* 336 (1-3): 81-89

Mölleken S (2007) Toxizität von anorganischen und methylierten Arsen- und Antimonverbindungen auf die Grünalge *Selenastrum capricornutum* sowie die Wasserpflanzen *Lemna minor* und *Wolffia arrhiza*. Examensarbeit im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg - Essen

Mühle U (2006) Methodenentwicklung zur Analytik von volatilen und partikulären Metall(oid)spezies mittels ICP-MS. Diplomarbeit, Institut für Umweltanalytik, Universität Duisburg-Essen

Müller B, Granina L, Schaller T, Ulrich A, Wehrli B (2002) P, As, Sb, Mo, and other Elements in Sedimentary Fe/Mn Layers of Lake Baikal. *Environmental Science and Technology*, 36: 411-420

Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S (2006) Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behaviour. *Environmental Pollution* 141: 321-326

Nash MJ, Maskall JE, Hill SJ (2000) Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring* 2: 97-109

Nash MJ, Maskall JE, Hill SJ (2006) Developments with anion exchange stationary phases for HPLC-ICP-MS analysis of antimony species. *Analyst* 131:724-730

Nicholas DR, Ramamoorthy S, Palace V, Spring S, Moore JN, Rosenzweig RF (2003) Biochemical transformation of arsenic in circumneutral fresh water sediments. *Biodegradation* 14: 123-137

Nichols HW (1973) Growth media – freshwater. in Stein [Hrsg.] *Handbook of phycological methods*. 7-24, Cambridge University Press, New York

Ning RY (2005) Arsenic in natural waters. *Encyclopedia of Water*, 1: 81-83, John Wiley & Sons, New York

Niragu JO Hrsg. (1994) *Arsenic in the Environment, Part 1: Cycling and Characterization*. Advance in Environmental Science and Technology, New York

Niragu JO Hrsg. (1994) *Arsenic in the Environment, Part 2: Human Health and Ecosystem Effects*. Advance in Environmental Science and Technology, Wiley, New York

Norman NC (1998) *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Blackie Academic&Professional, London

Oberdorfer E, *Pflanzensoziologische Exkursionsflora*. Ulmer Stuttgart

Oremland RS, Stolz JF (2003) The ecology of Arsenic. *Nature* 300: 939-944

- Oremland RS, Stolz JF (2005) Arsenic, microbes and contaminated aquifers. Trends in microbiology 13: 45-49
- Polmear IJ (1998) Metallurgy of elements. In: Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Blackie Academic&Professional, London
- Reglinski J (1998) Environmental and medical chemistry of arsenic, antimony and bismuth. In: Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Blackie Academic & Professional, London
- Richt- und Grenzwerte im deutschen und europäischen Umweltrecht (2006) Umwelt Magazin, Springer VDI Verlag (CD ROM)
- Römpp H (1946) Chemische Zaubertränke. Frank'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart
- Ruhrverband und AWWR (2002) Ruhrgütebericht 2002. Ruhrverband Essen
- Ruhrverband und AWWR (2003) Ruhrgütebericht 2003. Ruhrverband Essen
- Santosa SJ, Mokudai H, Takahashi M, Tanaka S (1996) The Distribution of Arsenic Compounds in the Ocean: Biological Activity in the Surface Zone and Removal Processes in the Deep Zone. Applied Organometallic Chemistry 19: 697-705
- Schaefer M (Hrsg.) (2000) Brohmer – Fauna von Deutschland. Quelle&Meyer Wiebelsheim
- Scharlich J, Schneider FK, Stadler G (1986) Die Bleierzlagerstätte Mechernich – Grundlage des Wohlstandes, Belastung für den Boden. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen 34: 11-91

Senghans K, Seybold S (1996) Schmeil/Fitschen: Flora von Deutschland, Quelle&Meyer Wiesbaden

Shotyk W (1994) Natural and Anthropogenic Enrichments of Arsenic Through Three Canadian Ombrotrophic Sphagnum Bog Profiles. In: Arsenic in the Environment, 1: 381-402, Advance in Environmental Science and Technologie, New York

Shotyk W, Krachler M, Chen B (2005) Anthropogenic Impacts on the Biogeochemistry and Cycling of Antimony. In: Biogeochemistry, Availability, and Transport of Metals in the Environment, Metal Ions in Biological Systems Vol. 44: 171-203 Hrsg. M. Dekker, New York

Shotyk W, Krachler M and Chen B (2006) Contamination of European bottled waters with antimony leaching from PET containers. Journal of Environmental Monitoring 8: 288-292

Sierra-Alvarez R, Yenal U, Field JA, Kopplin M, Gandolfi AJ, Gabarino JR (2006) Anaerobic Biotransformation of Organoarsenical Pesticides Monomethylarsonic Acid and Dimethylarsinic Acid. Journal Agriculture and Food Chemistry 54: 3959-3966

Sloof W, Bont PFH, Hesse JM, Loos B (1992) Exploratory Report Antimony and Antimony Comounds. RIVM, The Netherlands

Smith LM (2001) An Investigation of Microbial Transformation of Antimony. PhD Thesis, De Montfort University, UK

Suhendrayatna AO, Kuroiwa T, Maeda S (1999) Arsenic Compounds in the Freshwater Green Microalga *Chlorella vulgaris* After Exposure to Arsenite. Applied Organometallic Chemistry 13: 127-133

Thayer JS (2002) Biological methylation of less-studied elements. *Applied Organometallic Chemistry* 16: 677- 691

Tighe M, Lockwood P, Wilson S (2005) Adsorption of antimony by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1177-1185

Tretner A (2003) Bedeutung und Verhalten von Arsen in der Hydrosphäre. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 3-12

UNEP Chemicals (2002) *Global Mercury Assessment*. IOMC Genf Schweiz

Vink JPM (2002) Measurement of Heavy Metal Speciation over Redox Gradients in Natural Waters – Sediment Interfaces and Implications for Uptake by Benthic Organisms. *Environmental Science and Technology* 36: 5130-5138

Vink JPM (2005) Heavy Metal Uptake Rates among Sediment Dwelling Organisms. *Encyclopedia of Water* 2: 211-219, John Wiley & Sons, New York

Vink JPM, Rotteveel S, Miermans CJH (2005) SOFIE; An Optimized Approach for Exposure Tests and Sediment Assays. *Encyclopedia of Water* 2: 418-423, John Wiley & Sons, New York

Wang J und Wai C (2004) Arsenic in Drinking Water – A Global Environmental Problem. *J. Chem. Educ.* 81: 207-213

Watt C, Lee XC (2005) Arsenic compounds in water. *Water Encyclopedia* 2: 7-14

Wehmeier S, Raab A, Feldmann J (2004) Investigation into the role of methylcobalamin and glutathione for the methylation of antimony using isotopically enriched antimony(V). *Applied Organometallic Chemistry* 18: 631-639

Wehmeier S, Feldmann J, Investigation into antimony mobility in sewage sludge fermentation. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1194-1199

Yamamoto M, Urata K, Murashige K, Yamamoto Y (1981) Differential determination of arsenic(III) and arsenic(V), and antimony(III) and antimony(V) by hydride generation-atomic absorption spectrophotometry, and its application to the determination of these species in sea water. *Spectrochimica Acta* 36B(7): 671-677

Yamauchi H, Fowler BA (1994) Toxicity and Metabolism of Inorganic and Methylated Arsenicals. *Arsenic in the Environment, 2: Advance in Environmental Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York

Yan-Chu H (1994) Arsenic distribution in soils. In: *Arsenic in the Environment, 1: 52-81, Advance in Environmental Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York

### **World Wide Web:**

IAOIA (2006) Antimon Trioxid Frequently Asked Questions. IAOIA Website

Food and Agricultural Organization of the UN (2006) World reference base for soil resources, Rome: <http://www.fao.org/ag/Agl/agll/wrb/doc/wrb2006final.pdf>

[www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de)

## 9 Anhang

Tab. 9-1: Ergebnisse MAs Spezies des Aufbereitungsversuchs.

Aufbereitung	MMA <sub>s</sub>	abs. Stabw.	DMA <sub>s</sub>	abs. Stabw.
Nicht Aufbereitet	0,235	0,039	0,195	0,112
2 mm gesiebt	0,239	0,083	0,148	0,092
2 mm gesiebt gemörsert	0,261	0,050	0,188	0,078
Kryogemahlen	0,466	0,086	0,204	0,122
2 mm gesiebt kryogemahlen	0,485	0,074	0,142	0,067
2 mm gesiebt luftgetrocknet	0,406	0,126	0,163	0,033
NWG	0,028		0,005	

Tab. 9-2: Ergebnisse MS<sub>b</sub> Spezies des Aufbereitungsversuchs.

	MMS <sub>b</sub>	abs. Stabw.	DMS <sub>b</sub>	abs. Stabw.
Nicht Aufbereitet	1,166	0,942	0,226	0,196
2 mm gesiebt	1,868	0,614	0,297	0,230
2 mm gesiebt gemörsert	2,378	0,283	0,406	0,294
Kryogemahlen	3,298	0,536	0,439	0,354
2 mm gesiebt kryogemahlen	2,736	0,120	0,273	0,223
2 mm gesiebt luftgetrocknet	3,396	0,443	0,441	0,213
NWG	0,064		0,062	

Tab. 9-3: Ergebnisse MAs Spezies Lagerung.

2 mm LT	Woche 0	abs. Stabw.	Woche 1	abs. Stabw.	Woche 2	abs. Stabw.	NWG
MMA	0,406	0,126	0,245	0,025	0,337	0,159	0,028
DMA	0,163	0,033	0,083	0,054	0,237	0,160	0,005
<b>-20°C</b>							
MMA	0,389	0,169	0,356	0,035	0,152	0,035	0,028
DMA	0,089	0,059	0,100	0,083	0,161	0,070	0,005
<b>-80°C</b>							
MMA	0,293	0,123	0,301	0,024	0,328	0,249	0,028
DMA	0,182	0,076	0,123	0,024	0,261	0,239	0,005
<b>4°C</b>							
MMA	0,281	0,071	0,233	0,032	0,538	0,068	0,028
DMA	0,217	0,069	0,089	0,025	0,319	0,053	0,005

Tab. 9-4: Ergebnisse MSb Spezies Lagerung.

2 mm LT	Woche 0	abs. Stabw.	Woche 1	abs. Stabw.	Woche 2	abs. Stabw.	NWG
MMSb	3,396	0,443	1,587	0,201	1,856	0,881	0,064
DMSb	0,441	0,213	0,246	0,108	0,521	0,319	0,062
TMSb	0,005	0,004	0,002	0,002	0,004	0,004	0,004
<b>-20°C</b>							
MMSb	3,141	0,585	2,627	0,110	0,889	0,264	0,064
DMSb	0,167	0,087	0,427	0,103	0,165	0,064	0,062
TMSb	0,002	0,0001	0,003	0,001	<NWG	-	0,004
<b>-80°C</b>							
MMSb	3,400	0,973	2,272	0,205	2,493	1,396	0,064
DMSb	0,586	0,294	0,440	0,053	0,561	0,542	0,062
TMSb	0,005	0,0002	0,003	0,001	0,001	0,005	0,004
<b>4°C</b>							
MMSb	2,968	0,343	1,913	0,332	2,492	0,129	0,064
DMSb	0,642	0,287	0,536	0,165	0,838	0,186	0,062
TMSb	0,005	0,002	0,002	0,002	0,005	0,002	0,004

Tab. 9-5: Makronährelemente Woods Hole Medium.

Makronährelemente	Stamm (g/l)	Konz. im Medium (mg/l)	Konz. im Medium (mmol/l)	Element (mg/l)
CaCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O	36,8	36,76	250	10,0 17,7
MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	37,0	36,97	150	3,91 14,4
NaHCO <sub>3</sub>	12,6	12,6	150	3,44 9,00
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,71	8,71	50	3,91 1,55
NaNO <sub>3</sub>	85,0	85,0	1000	23,0 14,0

Tab. 9-6: Mikronährelemente Woods Hole Medium.

Mikronährelemente	Stamm (g/l)	Konz. im Medium (mg/l)	Konz. im Medium (mmol/l)	Element (mg/l)
MnCl <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	0,18	0,18	0,9	0,05 0,06
ZnSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	0,022	0,022	0,08	0,005 0,007
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	0,0046	0,0046	0,0037	0,0003 0,0025
CoCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	0,012	0,012	0,05	0,003 0,0018
CuSO <sub>4</sub> x 5 H <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,04	0,0025 0,0038
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,006	0,006	0,097	0,001

Tab. 9-7: Weitere Lösungen Woods Hole Medium.

FeEDTA Lösung	Stamm (g/l)	Konz. im Medium (mg/l)	Konz. im Medium (mmol/l)	Element (mg/l)
Na <sub>2</sub> EDTA	4,36	4,36	11,7	0,54 3,4
FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3,15	3,15	11,7	0,66 1,23

Vitamin Lösung	Stamm (mg/l)	Konz. im Medium (mg/l)	Konz. im Medium (µmol/l)
Biotin	1	0,5	0,002
Vitamin B12	1,1	0,55	0,00044
Thiamin HCl	0,2	0,1	0,3

Silikatlösung (diatoms)	Stamm (g/l)	Konz. im Medium (mg/l)	Konz. im Medium (µmol/l)	Element (mg/l)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	14,21	28,42	100	4,6 2,81

Tab. 9-8: Zusammensetzung des modifizierten Steinbergmediums.

Makroelemente	Molmasse	mg/l	mmol/l
KNO <sub>3</sub>	101,2	350	3,48
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	236,15	295	1,25
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	90	0,66
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	174,18	12,6	0,072
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	246,37	100	0,41

Mikroelemente	Molmasse	µg/l	µmol/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,83	120	1,94
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	287,43	180	0,63
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	241,92	44	0,18
MnCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	197,84	180	0,91
FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	270,21	760	2,81
EDTA Dinatriumdihydrat	372,24	15000	4,03

Tab. 9-9: Screening, Äcker.

Standort	Acker bei Kallmuth/ abs. Stabw.	Acker1 Nieder- weniger abs. Stabw.	Acker2 Nieder- weniger abs. Stabw.	Acker Müdelheim Huckingen abs. Stabw.				
MMAs	54,9	1,6	18,5	1,1	4,6	1,1	7,2	3,6
DMAs	6,4	0,5	2,4	0,2	2,1	0,3	2,7	2,0
TMA	1,2	0,6	0,8	0,1	0,8	0,1	1,2	0,6
MMSb	61,5	2,4	105,5	11,4	26,2	4,6	22,3	5,1
DMSb	49,1	15,6	89,0	10,1	84,1	14,6	15,3	7,0
TMSb	<NWG	-	0,3	0,1	1,4	0,4	0,2	0,1

Standort	Acker Orsoy	Acker abs. Stabw.	Acker DU Nord abs. Stabw.	Acker Ruhr- in sel abs. Stabw.		
MMAs	9,4	6,9	11,8	8,7	2,2	0,5
DMAs	1,9	1,1	2,4	1,4	0,05	0,01
TMA	0,7	0,4	0,9	0,5	<NWG	-
MMSb	14,6	4,9	18,3	6,2	7,7	1,4
DMSb	7,5	2,6	9,4	3,3	0,3	0,02
TMSb	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,03

Tab. 9-10: Screening, Gartenböden.

Herten	Ah 0-40	abs. Stabw	Bv 40-60	abs. Stabw	C 60+	abs. Stabw	Garten- boden Velbert	abs. Stabw.
MMAs	4,6	0,2	3,3	0,9	0,2	0,03	5,9	1,7
DMAs	0,5	0,1	0,3	0,3	<NWG	-	7,0	3,0
TMAAs	0,1	0,02	0,1	0,02	<NWG	-	0,1	0,01
MMSb	15,4	0,7	9,8	2,5	<NWG	-	7,8	0,6
DMSb	7,6	0,7	4,7	2,5	0,1	0,01	2,2	2,1
TMSb	0,03	0,004	0,03	0,02	<NWG	-	0,46	0,45

Tab. 9-12: Screening, Böden Biebrza Nationalpark.

Standort	Biebrza	abs. Stabw.	Biebrza	abs. Stabw.	Biebrza	abs. Stabw.
Beschreibung	Wasserprobe		0-30cm Moorshlayer		30-90cm	
MMAs	0,03	0,0002	4,0	0,4	1,6	0,1
DMAs	0,008	0,001	0,7	0,1	0,05	0,01
TMAAs	<NWG	-	0,1	0,008	<NWG	-
MMSb	<NWG	-	17,7	2,9	0,17	0,12
DMSb	0,006	0,002	1,1	0,4	0,1	0,05
TMSb	<NWG	-	0,03	0,02	0,01	0,006

Standort	Biebrza	abs. Stabw.	Biebrza	abs. Stabw.	Biebrza	abs. Stabw.
Beschreibung	90+cm		+4m Gyttja ca. 10000a		Acker trocken	
MMAs	5,9	2,4	5,8	2,3	1,6	1,1
DMAs	0,1	0,03	0,6	0,6	0,29	0,27
TMAAs	0,04	0,02	0,036	0,009	<NWG	-
MMSb	<NWG	-	<NWG	-	9,9	0,3
DMSb	0,02	0,008	<NWG	-	3,4	1,5
TMSb	0,07	0,06	<NWG	-	<NWG	-

Tab. 9-11: Screenning, Altstandorte.

Standort	GE2	abs. Stabw.	GE1	abs. Stabw.	KZV1 abs. Stabw.	KZV2 abs. Stabw.	abs. Stabw.
Moose bedeckter Boden			Mischprobe „hotspot“ deutlich verdichtet keine Vegetation		Feucht	Pappeln	
MMAS	3,4	0,4	1,4	0,3	15,7	3,3	0,8
DMAS	0,5	0,1	1,4	1,0	17,5	2,4	0,2
TMAS	5,7	3,0	2,7	1,7	<NWG	-	<NWG
MMSb	13,9	0,9	0,5	0,2	4,0	0,1	7,3
DMSb	5,2	0,1	0,2	0,2	0,7	0,6	0,04
TMSb	0,4	0,01	0,02	0,01	<NWG	-	<NWG

Schießanlage	abs. Stabw.	Schießanlage abs. Stabw.
0-10		10-30
MMAS	4,6	1,1
DMAS	2,1	0,3
TMAS	0,8	0,1
MMSb	26,2	4,6
DMSb	84,1	14,6
TMSb	1,4	0,4

Tab. 9-13: Screening, Böden der Halbinsel Contentin Frankreich.

	Cotentin Grünland		Cotentin - Omaha Acker		Cotentin Feuchtgebiet	
	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.
MMAs	1,8	0,1	20,1	1,6	12,9	0,2
DMAs	1,4	0,4	4,7	0,1	2,3	0,2
TMAAs	0,1	0,1	0,9	0,03	0,2	0,01
MMSb	5,9	0,5	36,5	0,8	2,7	0,1
DMSb	2,3	0,7	26,4	5,8	0,6	0,1
TMSb	0,2	0,2	0,8	0,5	0,3	0,1

Tab. 9-14: Screening, Mechernich Buchholzweiher und Einzugsbereich Veybach/Burgveyerstollen.

Standort	vor Stausee Komplett	abs. Stabw.	Sediment Veybach Katzvey nach Ortschaft vor 2ter Brücke	abs. Stabw.	Burgveyer- stollen  Biofilm, mit Fe- Ausfällung	abs. Stabw.
Beschreibung	Laub beeinflusst					
MMAs	7,6	0,4	0,7	0,1	47,3	23,7
DMAs	3,4	0,4	0,7	0,1	0,1	0,002
TMAAs	4,5	0,8	0,1	0,2	32,5	10,5
MMSb	7,9	1,0	2,1	0,2	6,1	0,2
DMSb	1,1	0,05	2,5	0,5	0,2	0,3
TMSb	< NWG	-	0,02	0,01	1,4	1,0

Standort	Mechernich Feuchtgebiet/ Teich	abs. Stabw.	Mechernich Freier Uferbereich	abs. Stabw.	Mechernich Deltabereich Schilfgürtel	abs. Stabw.
Beschreibung						
MMAs	13,0	4,7	5,5	3,0	1,9	0,6
DMAs	6,8	2,1	0,9	0,5	4,1	1,0
TMAAs	< NWG	-	0,1	0,05	0,1	0,03
MMSb	30,0	9,8	23,6	10,3	29,9	0,6
DMSb	9,3	0,9	11,7	5,7	46,0	0,2
TMSb	0,2	0,1	0,04	0,02	0,4	0,3

Fortsetzung Tab. 9-14.

Standort	Buchholz- weiher		Buchholz- weiher		Buchholz- weiher		Buchholz- weiher		abs. Stabw.	abs. Stabw.
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.	abs. Stabw.		
MMAs	205,9	48,2	82,7	13,2	36,9	39,5	82,7	13,2	6,8	6,8
DMAs	6,9	4,4	4,5	5,9	1,2	0,8	4,5	5,9	5,7	5,7
TMAAs	< NWG	0,2	0,4	2,0	0,1	0,02	0,4	2,0	1,6	1,6
MMSb	41,0	15,0	6,0	4,2	2,1	1,6	6,0	4,2	3,1	3,1
DMSb	114,8	36,6	25,9	4,5	20,1	11,7	25,9	4,5	3,1	3,1
TMSb	0,9	4,0	3,4	0,7	2,8	1,4	3,4	0,7	0,6	0,6

Standort	Bleibach	Moos		Sediment		Sediment		abs. Stabw.	abs. Stabw.
		abs. Stabw.	abs. Stabw.	Veybach	Katzvey	Veybach	Katzvey		
MMAs	0,1	0,09	3,6	1,9	3,7	0,6	1,5	0,6	0,6
DMAs	< NWG	-	6,0	3,1	3,6	1,0	4,7	1,7	1,7
TMAAs	< NWG	-	< NWG	-	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2
MMSb	0,8	0,4	1,4	1,0	12,2	1,2	1,2	0,7	0,7
DMSb	1,1	0,7	0,3	0,3	13,6	2,3	1,1	0,9	0,9
TMSb	< NWG	-	0,1	0,01	0,2	0,1	<NWG	-	-

Tab. 9-15: Screening, Gehalte MOV Zentrifugenmaterial Baldeneysee Einlauf/Auslauf.

Standort	Baldeneysee	abs. Stabw.	Baldeneysee	abs. Stabw.	Baldeneysee	abs. Stabw.	Baldeneysee	abs. Stabw.	Baldeneysee	abs. Stabw.
Beschreibung	050601 Einlauf		050602 Auslauf		050713 Einlauf		050714 Auslauf			
MMAs	20,1	2,2	18,7	2,6	16,2	2,5	18,8	3,2		
DMAs	144,9	16,1	134,9	18,8	89,2	13,6	184,6	31,6		
TMAAs	2,0	1,6	1,4	0,4	1,3	0,5	1,9	1,3		
MMSb	6,9	0,4	9,9	1,1	11,1	1,3	8,1	0,5		
DMSb	7,2	0,2	6,6	1,1	9,3	1,0	4,7	0,9		
TMSb	13,5	12,5	5,9	3,9	6,9	3,1	5,3	5,9		

Tab. 9-16: Screening, Sedimente Bereich Ruhrgebiet inkl. Gesamtgehalt.

Standort	Siemensteich Essen*		von Siemensteich Essen* Sediment		von Ges.		Ratelbecke Witten*		abs. Stabw. von Ges.	
	org. Auflage	abs. Stabw.	Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	
As	2640	62,3	100%	2390	100%	28,2	100%	3271	72,3	100%
MMAS	12,6	1,7	0,478%	2,0	0,08%	0,1	0,08%	0,5	0,1	0,02%
DMAS	1,2	0,1	0,05%	0,1	0,003%	0,02	0,003%	0,2	0,01	0,01%
TMAS	0,1	0,01	0,002%	0,03	0,001%	0,001	0,001%	0,04	0,01	0,001%
Sb	453,0	9,8	100%	473,9	100%	8,2	100%	299,9	7,8	100%
MMSb	1,4	0,1	0,31%	0,8	0,16%	0,03	0,16%	3,7	0,3	1,23%
DMSb	0,1	0,003	0,02%	0,004	0,001%	0,002	0,001%	1,3	0,4	0,44%
TMSb	< NWG	-	-	< NWG	-	-	-	< NWG	-	-

Standort	Kläranlage Ölbachtal Ablauf*		Witten Hengstey- See 1*		Witten Hengstey- See 2*		abs. Stabw. von Ges.		
	abs. Stabw.	von Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	abs. Stabw.	von Ges.	
As	1372	35,7	100%	1300	100%	23	100%	8,9	100%
MMAS	2,6	0,1	0,19%	1,3	0,10%	0,4	0,10%	0,01	0,07%
DMAS	3,0	0,5	0,22%	0,3	0,02%	0,1	0,02%	0,002	0,01%
TMAS	0,3	0,1	0,02%	0,1	0,01%	0,003	0,01%	-	-
Sb	5812	96,5	100%	140	100%	39,2	100%	2,5	100%
MMSb	4,2	0,8	0,07%	8,2	5,86%	2,5	5,86%	0,1	1,56%
DMSb	1,6	0,04	0,03%	6,3	4,50%	2,1	4,50%	0,01	0,08%
TMSb	0,3	0,1	0,01%	0,1	0,07%	0,1	0,07%	0,001	0,04%

\*Bereits erwähnt bei Brockhaus und Lümers, 2005

Fortsetzung Tab. 9-16.

Standort	Witten Borbach*Teich 3		von Ges.	Witten Borbach*		abs. Stabw.	von Ges.	Witten Borbach*		abs. Stabw.	von Ges.
	abs. Stabw.	abs. Stabw.		abs. Stabw.	abs. Stabw.						
As	3900	27,3	100%	30,56	7,2	100%	170,5	6,8	100%		
MMAs	6,6	0,66	0,17%	0,1	0,002	0,33%	0,3	0,012	0,18%		
DMAs	<NWG	-	-	0,01	0,007	0,03%	0,03	0,012	0,02%		
TMAAs	<NWG	-	-	<NWG	-	-	<NWG	-	-		
Sb	340	47,6	100%	1	0,21	100%	10	0,3	100%		
MMSb	2,3	0,28	0,68%	0,2	0,02	20,00%	0,4	0,02	4,00%		
DMSb	0,02	0,01	0,01%	0,1	0,05	10,00%	0,04	0,012	0,40%		
TMSb	<NWG	-	-	<NWG	-	-	<NWG	-	-		

Standort	Essen HeisingerAue		von Ges.	Bochum Ruhr		abs. Stabw.	Witten Borbach Teich 1		abs. Stabw.	% von Ges.
	abs. Stabw.	abs. Stabw.		abs. Stabw.	abs. Stabw.					
As	80500	80,23	100%	2700	70,0	100%	300	72,0	100%	
MMAs	4,2	0,002	0,01%	7,2	0,6	0,27%	1,2	0,3	0,40%	
DMAs	0,7	0,001	0,001%	1,5	0,03	0,06%	0,4	0,1	0,13%	
TMAAs	0,1	0,001	0,0001%	0,1	0,02	0,001%	0,1	0,02	0,03%	
Sb	750	7,5	100%	380	35,2	100%	10,0	3,7	100%	
MMSb	6,1	0,7	0,81%	24,7	3,5	6,50%	0,8	0,1	8,00%	
DMSb	0,1	0,02	0,01%	1,2	0,3	0,32%	0,3	0,05	3,00%	
TMSb	0,02	0,01	0,001%	0,1	0,02	0,03%	0,01	0,01	0,10%	

\*Bereits erwähnt bei Brockhaus und Lümers, 2005

Fortsetzung Tab. 9-16.

Standort	Bochum		Bochum.		Hattingen		abs. Stabw.	% von Ges.	abs. Stabw.	% von Ges.
	Schönungs- teich 1	abs. Stabw.	von Ges.	Schönungs- teich 2	abs. Stabw.	Schönungsteich 1				
As	22420	34,34	100%	2570	11,4	4010	12,3	100%	12,3	100%
MMAs	27,5	4,4	0,12%	2,9	0,8	2,6	1,1	0,11%	1,1	0,06%
DMAAs	2,0	0,6	0,01%	0,4	0,1	0,3	0,1	0,02%	0,1	0,01%
TMAAs	<NWG	-	0,001%	0,03	0,01	<NWG	-	0,001%	-	-
Sb	1660	49,8	100%	220	5,9	580	5,8	100%	5,8	100%
MMSb	7,8	0,8	2,69%	1,5	0,2	4,3	1,9	0,68%	1,9	0,74%
DMSb	0,1	0,1	0,03%	0,6	0,1	0,3	0,2	0,27%	0,2	0,05%
TMSb	0,02	0,009	0,01%	0,01	0,004	<NWG	-	0,00%	-	-

Standort	Fischzucht		Essen		Hattingen		abs. Stabw.	% von Ges.	abs. Stabw.	% von Ges.
	Möller Witten	abs. Stabw.	von Ges.	Heisinger Aue	abs. Stabw.	Schönungsteich 3				
As	1987	23,6	100%	6560	65,6	4140	82,8	100%	82,8	100%
MMAs	2,7	0,2	0,13%	5,2	1,46	2,9	0,1	0,08%	0,1	0,07%
DMAAs	0,3	0,1	0,02%	0,3	0,10	0,2	0,1	0,005%	0,1	0,01%
TMAAs	0,2	0,01	0,01%	0,1	0,03	0,04	0,001	0,002%	0,001	0,001%
Sb	286,4	6,8	100%	890	62,3	1690	33,8	100%	33,8	100%
MMSb	5,0	0,2	1,74%	9,1	0,55	8,3	0,5	1,02%	0,5	0,49%
DMSb	0,1	0,01	0,03%	0,1	0,003	0,2	0,1	0,01%	0,1	0,01%
TMSb	< NWG	-	-	0,3	0,04	<NWG	-	0,03%	-	-

\*Bereits erwähnt bei Brockhaus und Lümers, 2005

Fortsetzung Tab. 9-16.

Standort	Mülheim Forstbach*	abs. Stabw.	von Ges.	Mülheim Forstbach Teich*	abs. Stabw.	von Ges.
As	4050	36,9	100%	38750	81,7	100%
MMAAs	8,2	1,0	0,20%	2,0	0,6	0,01%
DMAAs	2	0,8	0,05%	<NWG	-	-
TMAAs	0,4	0,02	0,01%	<NWG	-	-
Sb	60	19,8	100%	290	121,8	100%
MMSb	11,3	0,2	18,83%	2,2	0,4	0,76%
DMSb	2,5	1,2	4,17%	0,7	0,1	0,24%
TMSb	0,03	0,01	0,05%	0,01	0,001	0,003%

\*Bereits erwähnt bei Brockhaus und Lümers, 2005

Tab. 9-17: Screening, Kanalisationsproben.

Standort	Essen	abs. Stabw.	Berkamen	abs. Stabw.
Beschreibung	Kanalisation		Mischprobe	
MMAAs	2,9	0,2	13,1	0,6
DMAAs	0,2	0,2	4,1	1,1
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-
MMSb	1,5	0,2	19,0	0,4
DMSb	0,2	0,4	4,2	1,3
TMSb	<NWG	-	<NWG	-

Tab. 9-18: Screening, weitere Standorte Rhein- und Ruhreinzugsgebiet.

Standort	NSG am Kemmenadersee*	abs. Stabw.	Altarm Xanten	abs. Stabw.	Algenbiofilm Rhein Xanten	abs. Stabw.
MMA	1,45	0,45	4,95	1,24	1,16	0,59
DMA	0,28	0,13	0,13	0,11	0,57	0,47
TMA	0,01	0,001	0,09	0,03	0,74	0,35
MMSb	7,72	1,91	28,48	15,63	7,02	5,98
DMSb	8,89	2,38	1,97	1,04	0,61	0,65
TMSb	0,23	0,06	0,13	0,07	0,07	0,05

Standort	Teich Ruhrinsel	abs. Stabw.	Emscher Sediment	abs. Stabw.	Borgmanngraben GE*	abs. Stabw.
Beschreibung						
MMA	13,0	4,7	0,53	0,12	0,43	0,01
DMA	6,8	2,1	0,04	0,01	0,03	0,01
TMA	<NWG	-	<NWG	-	0,01	0,004
MMSb	30,0	9,8	0,89	0,17	0,35	0,01
DMSb	3,3	0,9	<NWG	-	0,04	0,01
TMSb	0,25	0,2	<NWG	-	< NWG	-

\*Bereits erwähnt bei Brockhaus und Lümers, 2005

Tab. 9-19: Screening, Sedimente Biebrza Nationalpark.

Standort	Sedimentationbereich Biebrza	abs. Stabw.	Sediment Biebrza Schilfbestand H <sub>2</sub> S	abs. Stabw.
As	525,3	39,7	509,7	9,57
MMA	0,7	0,1	0,7	0,2
DMA	0,4	0,2	0,1	0,03
TMA	<NWG	-	<NWG	-
Sb	5,9	0,4	18,8	0,35
MMSb	0,4	0,3	0,6	0,1
DMSb	<NWG	-	<NWG	-
TMSb	<NWG	-	<NWG	-

Tab. 9-20: Screening, Jahrgang MAs und MSb Ackerboden DU Friemersheim.

Monat	MMA	abs. Stabw.	DMA	abs. Stabw.	TMA	abs. Stabw.
4.04	16,21	1,173	2,394	0,247	0,454	0,059
5.04	12,30	3,731	2,619	0,938	0,466	0,132
6.04	15,69	2,662	1,879	0,510	0,806	0,196
7.04	16,49	0,152	2,575	0,096	0,742	0,031
8.04	18,66	2,649	2,008	0,432	0,511	0,141
9.04	19,74	3,566	2,410	0,083	0,634	0,105
10.04	14,26	0,155	2,146	0,120	0,583	0,239
11.04	15,35	1,094	2,023	0,386	0,552	0,056
12.04	18,51	1,097	2,392	0,212	0,823	0,124

Monat	MMSb	abs. Stabw.	DMSb	abs. Stabw.	TMSb	abs. Stabw.
4.04	43,41	4,993	49,02	4,693	0,248	0,042
5.04	59,82	7,043	62,40	1,161	0,341	0,088
6.04	54,71	9,678	24,06	8,742	0,155	0,039
7.04	53,67	6,352	37,49	8,137	0,198	0,044
8.04	53,86	14,79	41,34	4,100	0,146	0,031
9.04	62,10	12,26	50,55	4,245	0,270	0,192
10.04	69,83	5,393	63,35	10,49	0,201	0,016
11.04	68,40	6,012	59,75	10,55	0,331	0,109
12.04	83,50	6,215	71,11	10,41	0,228	0,067

Tab. 9-21: Screening, Jahresgang MAs und MSb schwebstoffbürtige Sedimente, Sedimentationsanlage Hattingen, Ruhr.

Monat	MMA	abs. Stabw.	DMA	abs. Stabw.	TMA	abs. Stabw.
5.04	12,06	0,357	24,05	2,705	0,230	0,006
6.04	13,18	2,998	18,13	10,35	0,170	0,017
7.04	9,755	1,816	6,588	1,009	0,103	0,038
8.04	5,957	0,713	0,903	0,525	0,093	0,021
9.04	8,308	1,014	0,615	0,352	0,093	0,032
10.04	7,674	1,274	0,849	0,331	0,101	0,054
11.04	4,316	0,732	0,418	0,161	0,056	0,011
12.04	5,804	1,091	0,670	0,316	0,089	0,022
1.05	7,478	1,038	1,091	0,920	0,148	0,062
2.05	7,685	0,806	3,860	1,149	0,237	0,035
3.05	5,708	1,395	1,902	1,355	0,140	0,053
4.05	8,044	0,501	8,974	1,771	0,172	0,018

Monat	MMSb	abs. Stabw.	DMSb	abs. Stabw.	TMSb	abs. Stabw.
5.04	10,51	0,554	4,686	1,176	0,172	0,038
6.04	11,03	2,108	3,731	1,739	0,182	0,078
7.04	9,514	0,655	1,017	0,313	0,062	0,023
8.04	11,64	1,359	1,540	0,047	0,072	0,019
9.04	9,776	1,254	1,276	0,269	0,043	0,009
10.04	14,81	2,214	2,160	0,625	0,030	0,020
11.04	10,43	2,372	0,709	0,253	0,029	0,027
12.04	19,60	2,184	6,369	0,454	0,091	0,008
1.05	16,76	1,950	3,433	0,332	0,086	0,037
2.05	21,43	1,007	10,84	1,582	0,268	0,131
3.05	13,30	3,505	3,051	1,626	0,081	0,048
4.05	12,45	1,840	4,665	1,562	0,200	0,054

Tab. 9-22 Abfluss und Sedimentationsdaten (April 2004- Mai 2005) Messstation Hattingen Ruhr, Ruhrverband.

Monat	Monatsmittelwert Abfluss m <sup>3</sup> /s	Sedimentationsbecken m <sup>3</sup>	Menge, feucht g	TS %	Temp. °C
05.04	63,33	53,60	573,5	13,53	14,59
06.04	28,34	55,50	703,0	9,49	18,95
07.04	35,43	46,15	422,5	12,97	19,19
08.04	36,12	48,10	293,0	14,35	21,03
09.04	54,40	49,45	251,5	12,78	15,64
10.04	33,59	55,45	133,0	10,69	12,39
11.04	123,1	44,15	274,0	12,48	8,82
12.04	65,88	48,60	130,0	17,28	4,73
01.05	150,3	43,20	154,0	17,45	6,13
02.05	185,3	36,60	283,0	20,74	4,68
03.05	108,5	36,55	153,5	23,14	6,92
04.05	81,73	39,85	183,0	19,15	11,16

Tab. 9-23: MOV in Schwebstoffen (0,04-200 µm, April 2004- Mai 2005) Messstation Hattingen Ruhr, Ruhrverband.

Monat	MMAs	DMAs	TMAAs	MMSb	DMSb	TMSb
	g/Monat	g/Monat	g/Monat	g/Monat	g/Monat	g/Monat
05.04	2,865	5,713	0,055	2,497	1,113	0,041
06.04	1,202	1,654	0,016	1,007	0,340	0,017
07.04	1,099	0,742	0,012	1,072	0,115	0,007
08.04	0,504	0,076	0,008	0,985	0,130	0,006
09.04	0,761	0,056	0,008	0,896	0,117	0,004
10.04	0,171	0,019	0,002	0,331	0,048	0,001
11.04	1,102	0,107	0,014	2,664	0,181	0,007
12.04	0,473	0,055	0,007	1,599	0,519	0,007
01.05	1,872	0,273	0,037	4,197	0,859	0,022
02.05	5,525	2,776	0,171	15,41	7,796	0,192
03.05	1,612	0,537	0,039	3,757	0,862	0,023
04.05	1,499	1,672	0,032	2,320	0,869	0,037

Tab. 9-24: Korngrößenmessungen CILAS 1180 Nass, Schwebstoffe Sediementationsbecken Hattingen, Ruhrverband.

Monat	Korngröße µm						
	0,04	0,5	1	2	5	7,5	10
05.04	0,01	0,44	0,76	1,69	5,48	5,53	6,52
06.04	0,01	0,58	0,85	1,84	6,39	6,02	6,70
07.04	0,00	0,39	0,71	1,62	4,95	4,82	5,59
08.04	0,01	0,42	0,64	1,46	4,50	4,37	5,17
09.04	0,01	0,48	0,70	1,70	5,54	4,90	4,92
10.04	0,01	0,47	0,62	1,43	4,65	4,49	5,22
11.04	0,01	0,42	0,73	1,66	5,02	4,81	5,55
12.04	0,01	0,59	0,81	1,84	5,99	5,51	5,85
01.05	0,01	0,66	0,82	1,83	6,01	5,73	6,34
02.05	0,01	0,55	0,74	1,67	4,91	4,29	4,91
03.05	0,02	0,99	1,01	2,38	8,14	6,81	6,67
04.05	0,01	0,64	0,82	1,82	5,66	5,10	6,01

Monat	Korngröße µm						
	15	20	50	75	100	125	200
05.04	13,50	13,12	43,39	8,38	1,14	0,04	0,00
06.04	13,84	13,22	40,93	7,87	1,64	0,11	0,00
07.04	12,47	12,63	43,91	10,30	2,44	0,17	0,00
08.04	12,08	13,06	45,98	10,23	1,97	0,11	0,00
09.04	10,67	12,25	47,10	9,71	1,90	0,12	0,00
10.04	11,47	12,25	44,79	10,55	3,20	0,76	0,09
11.04	12,14	12,15	43,46	11,39	2,5	0,16	0,00
12.04	11,90	11,60	42,12	11,02	2,58	0,18	0,00
01.05	13,26	13,14	43,40	8,19	0,61	0,00	0,00
02.05	11,65	12,82	46,44	10,29	1,65	0,07	0,00
03.05	12,63	11,85	40,56	8,30	0,64	0,00	0,00
04.05	13,05	13,00	44,33	8,87	0,69	0,00	0,00

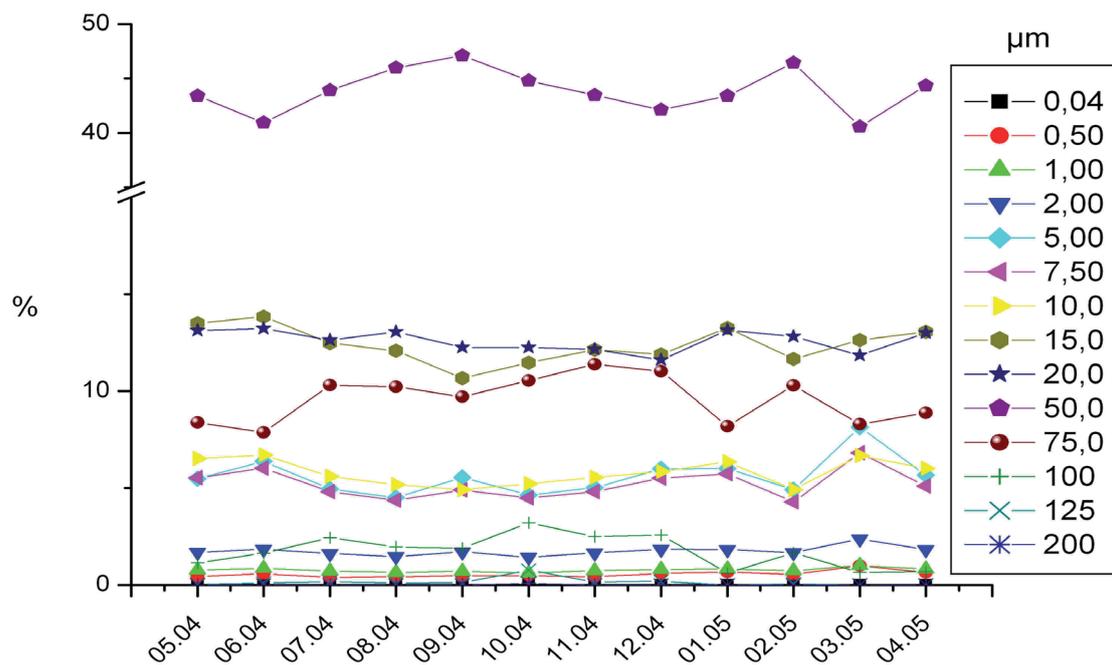


Abb. 9-1: Prozentuale Verteilung der Korngrößen der Schwebstoffe Sedimentationbecken Hattingen, Ruhrverband.

Tab. 9-25: MOV im zentrifugierbaren Schwebstoffanteil der Ruhr vor dem Durchfließen des Baldeneysees und danach.

	MMA	abs. Stabw	DMA	abs. Stabw.	TMA	abs. Stabw
1.Juni Zufluss	20,09	2,225	144,9	16,05	2,023	1,645
2.Juni Auslass	18,68	2,603	134,9	18,80	1,353	0,419
13.Juli Zufluss	16,17	2,475	89,16	13,65	1,295	0,541
14.Juli Auslass	18,79	3,219	184,6	31,63	1,855	1,264
	MMSb	abs. Stabw	DMSb	abs. Stabw	TMSb	abs. Stabw
1.Juni Zufluss	6,909	0,385	7,161	0,153	13,51	12,46
2.Juni Auslass	9,896	1,115	6,561	1,133	5,897	3,946
13.Juli Zufluss	11,10	1,334	9,268	1,022	6,944	3,147
14.Juli Auslass	8,119	0,452	4,747	0,947	5,301	5,880

Tab.9-26: Gesamtmetall(loid)gehalte Schwebstoffe im Jahresgang.

Monat	Al	abs. Stabw.	Mn	abs. Stabw.	Fe	abs. Stabw.	Pb	abs. Stabw.
04.04	27330	0,098	2036	0,009	31175	0,065	129,9	6,7E-04
05.04	26242	0,044	5159	0,009	32419	0,074	138,9	5,0E-04
06.04	20020	0,052	5868	0,036	24864	0,195	119,9	5,7E-04
07.04	37485	0,265	8486	0,034	46706	0,143	213,2	1,0E-03
08.04	56839	0,338	17512	0,100	70904	0,456	292,6	6,6E-04
09.04	21969	0,191	6135	0,039	27930	0,297	119,7	4,3E-04
10.04	15098	0,109	3695	0,012	17967	0,067	68,7	1,9E-04
11.04	47728	0,269	5171	0,017	51261	0,196	201,4	1,0E-03
12.04	36996	0,253	4435	0,023	42684	0,255	169,1	8,1E-04
01.05	51350	0,291	6342	0,048	56972	0,482	239,5	1,8E-03
02.05	66060	0,488	4113	0,035	66704	0,660	287,1	1,4E-03
03.05	54105	0,324	4228	0,032	53594	0,393	222,9	1,7E-03
04.05	48328	0,344	6608	0,059	54461	0,645	215,4	1,4E-03
05.05	53772	0,327	7799	0,059	60305	0,491	238,4	7,3E-04
Monat	Cu	abs. Stabw.	As	abs. Stabw.	Sb	abs. Stabw.		abs. Stabw.
04.04	151,0	5,5E-04	9,503	1,2E-04	2,462	4,7E-05		
05.04	145,5	3,3E-04	10,65	1,9E-04	2,293	4,0E-05		
06.04	102,9	1,0E-04	8,301	3,2E-04	2,940	1,1E-04		
07.04	194,7	5,0E-04	15,63	4,6E-04	3,946	1,2E-04		
08.04	226,0	1,2E-03	26,71	4,0E-04	5,491	1,3E-04		
09.04	106,6	4,4E-04	9,677	1,9E-04	2,538	4,9E-05		
10.04	65,55	2,4E-04	5,982	1,0E-04	1,629	6,7E-05		
11.04	248,9	5,7E-04	16,85	2,7E-04	4,351	7,2E-05		
12.04	224,0	8,9E-04	13,31	3,1E-04	3,326	9,8E-05		
01.05	297,1	1,9E-03	18,80	3,3E-04	4,915	7,3E-05		
02.05	330,4	1,7E-03	22,42	3,9E-04	4,975	6,4E-05		
03.05	256,4	9,8E-04	17,24	1,0E-04	3,873	7,2E-05		
04.05	242,9	2,3E-03	16,98	2,6E-04	3,946	6,0E-05		
05.05	275,3	1,7E-03	18,44	3,1E-04	4,502	5,4E-05		



Abb 9-2: Versuchsaufbau einfacher Inkubationsversuch mit Reaktor.

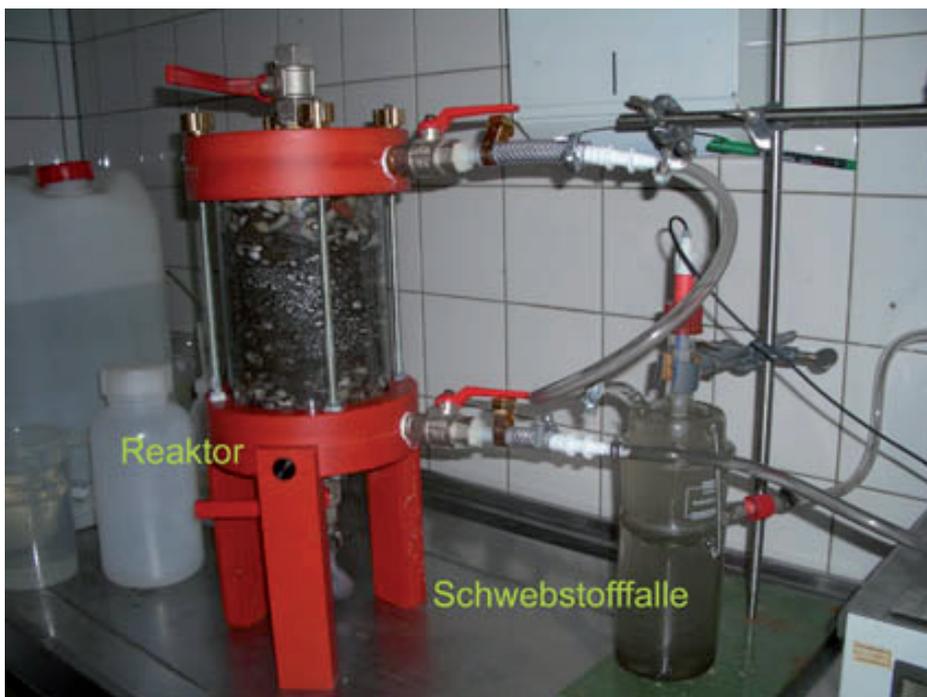


Abb. 9-3: Reaktor mit Schwebstofffalle und Redoxelektrode, Detail.

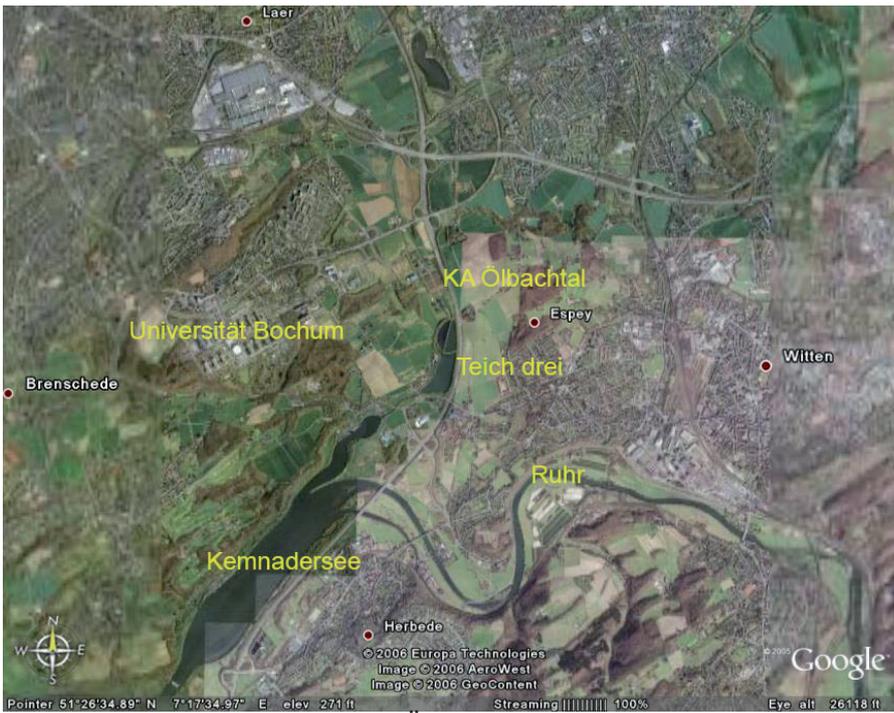


Abb. 9-4: Lage der Kläranlage Ölbachtal mit Teilen des Einzugsgebietes.

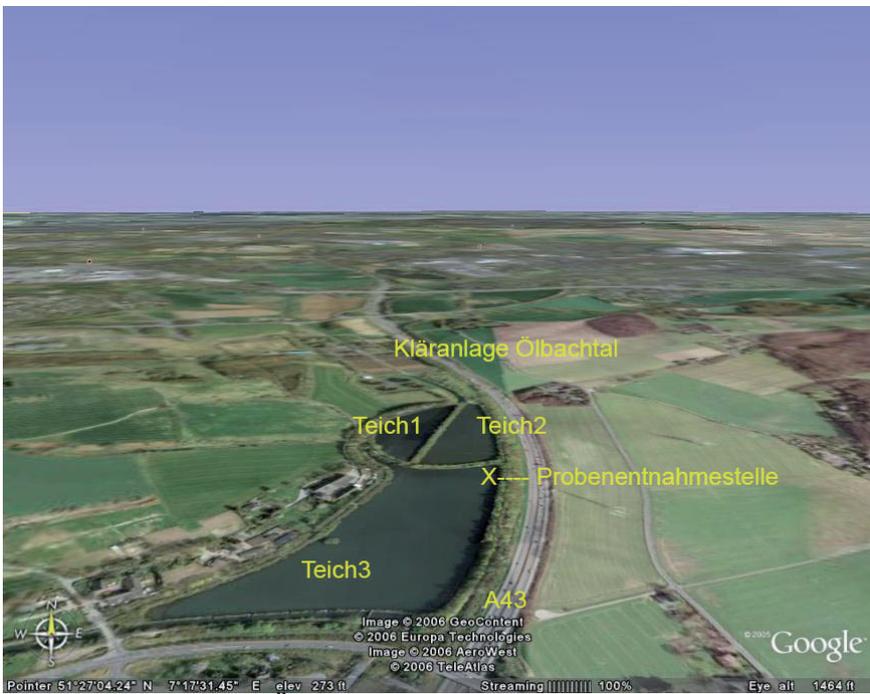


Abb. 9-5: Kläranlage Ölbachtal, Detail.

Tab. 9-27: Ergebnisse Inkubationsversuch 2.

	MMA	abs. Stabw.	DMA	abs. Stabw.	TMA	abs. Stabw.
Boden Start	4,26	0,320	2,394	0,325	0,164	0,062
1w Boden Blind aerob	10,61	1,891	11,321	1,052	0,262	0,382
2w Boden Blind aerob	10,90	1,775	15,35	2,264	0,368	0,088
1w Boden Blind anaerob	9,822	1,977	8,077	0,568	0,239	0,093
2w Boden Blind anaerob	12,03	0,966	5,857	0,741	0,231	0,104
Boden Start	4,265	0,320	2,394	0,325	0,164	0,062
1w Boden aerob	13,20	1,764	8,737	6,656	3,093	3,331
2w Boden aerob	7,064	1,109	4,734	0,704	0,681	0,310
1w Boden anaerob	14,92	3,813	26,02	6,314	0,382	0,285
2w Boden anaerob	33,90	7,185	15,77	1,623	0,430	0,100
Wasser Start	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
1w Wasser aerob	0,474	0,004	4,481	1,549	0,146	0,103
2w Wasser aerob	0,326	0,009	3,702	0,292	0,243	0,025
1w Waaser anaerob	0,187	0,001	1,684	0,019	0,146	0,012
2w Wasser anaerob	0,302	0,005	2,999	0,198	0,149	0,004
NWG	0,0774		0,086		0,069	
	MMSb	abs. Stabw.	DMSb	abs. Stabw.	TMSb	abs. Stabw.
Boden Start	4,454	0,531	1,326	0,227	0,031	0,019
1w Boden Blind aerob	7,740	1,700	3,624	0,600	0,017	0,015
2w Boden Blind aerob	7,284	1,097	3,445	0,427	0,005	0,017
1w Boden Blind anaerob	8,128	1,234	3,243	0,423	0,046	0,035
2w Boden Blind anaerob	6,668	0,512	1,188	0,267	0,042	0,029
Boden Start	4,454	0,531	1,326	0,227	0,031	0,019
1w Boden aerob	10,49	0,939	2,699	2,150	0,247	0,194
2w Boden aerob	5,900	0,581	2,309	0,799	0,213	0,185
1w Boden anaerob	8,947	2,514	3,405	1,083	0,772	0,559
2w Boden anaerob	7,465	2,527	2,505	0,355	0,639	0,256
Wasser Start	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
1w Wasser aerob	0,124	0,006	0,733	0,293	<NWG	-
2w Wasser aerob	0,074	0,004	0,294	0,051	<NWG	-
1w Waaser anaerob	0,071	0,001	0,501	0,010	0,021	0,010
2w Wasser anaerob	0,093	0,008	0,101	0,038	0,007	0,004
NWG	0,014		0,029		0,002	



Abb. 9-6: Schönungsteichsediment, beprobt mit dem Russischen Moorbohrer (ARI, USA).

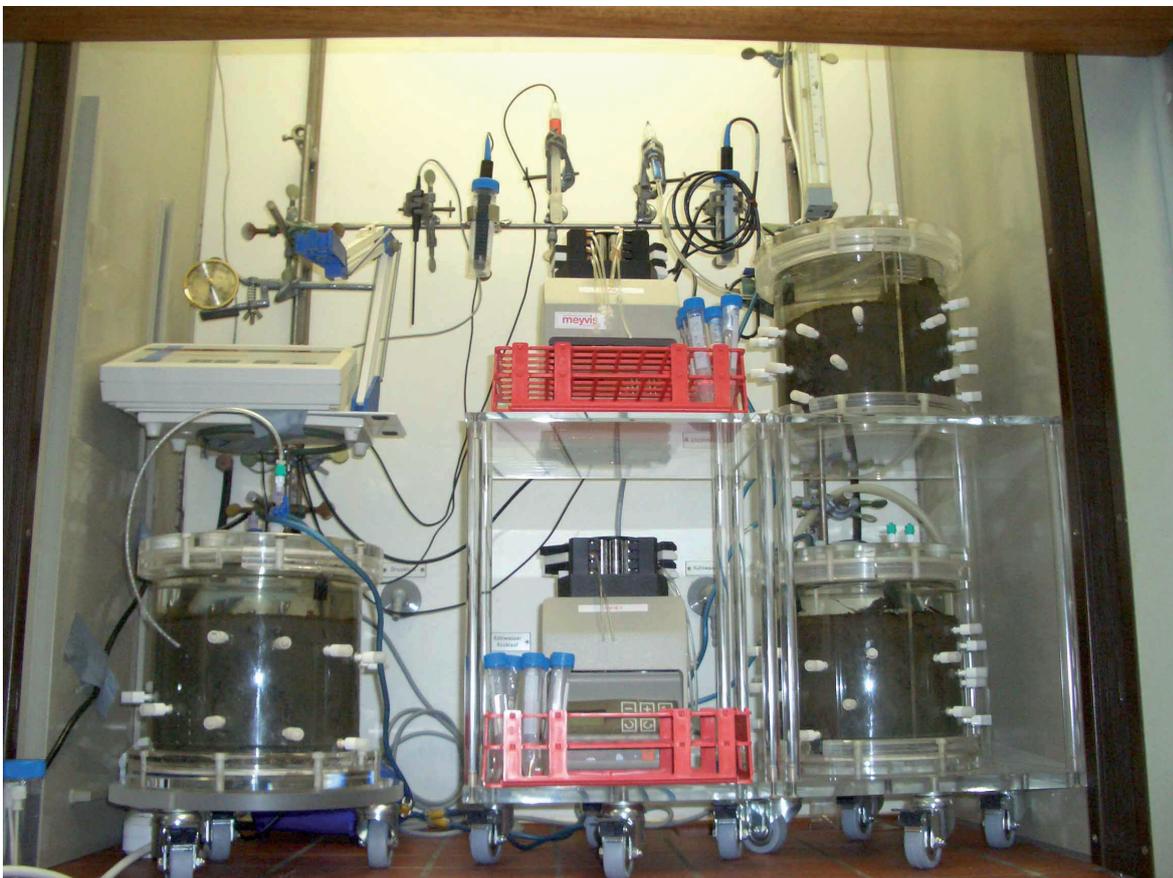


Abb. 9-7: SOFIE Zellen und Zubehör im Laborabzug.

Tab. 9-28: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 1.

SOFIE Zelle1		14 Tage		26 Tage		36 Tage		56 Tage		76 Tage		abs.		NWG	
Wasser	µg/l	abs.	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.
MMAs	<NWG	-	0,048	0,031	0,022	0,004	0,015	0,001	0,004	0,004	0,003	0,015	0,003	0,015	0,003
DMAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,037	0,027	<NWG	<NWG	-	0,036	-	0,036	-
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	<NWG	-	0,064	-	0,064	-
MMSb	<NWG	-	0,007	0,002	0,012	0,001	0,009	0,0007	0,005	0,003	0,005	0,005	0,003	0,005	0,003
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	<NWG	-	0,013	-	0,013	-
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	<NWG	-	0,007	-	0,007	-
0-7 cm															
MMAs	0,059	0,002	0,084	0,020	0,111	0,002	0,114	0,044	0,132	0,001	0,015	0,015	0,001	0,015	0,001
DMAs	0,034	0,025	0,056	0,023	0,075	0,025	<NWG	-	0,042	0,017	0,036	0,036	-	0,036	-
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	0,064	-	0,064	-
MMSb	<NWG	-	0,008	0,005	0,016	0,0004	0,011	0,004	0,009	0,0003	0,005	0,005	0,003	0,005	0,003
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,013	0,013	-	0,013	-
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,007	0,007	-	0,007	-
7-12 cm															
MMAs	0,072	0,001	0,146	0,020	0,163	0,010	0,203	0,008	0,181	0,019	0,015	0,015	0,019	0,015	0,019
DMAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,046	0,007	<NWG	-	0,036	0,036	-	0,036	-
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	0,064	-	0,064	-
MMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,006	0,0005	<NWG	-	0,005	0,005	-	0,005	-
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,013	0,013	-	0,013	-
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,007	0,007	-	0,007	-

Tab. 9-29: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 2a.

SOFIE Zelle2a	14 Tage		26 Tage		36 Tage		56 Tage		76 Tage		NWG	
	µg/l	abs. Stabw.	µg/l	abs. Stabw.								
Wasser												
MMAs	<NWG	-	0,077	0,009	0,036	0,002	0,042	0,001	0,014	0,002	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,754	0,121	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,036	0,036
TMAAs	<NWG	-	0,236	0,069	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	0,064
MMSb	<NWG	-	0,037	0,007	0,040	0,003	0,035	0,008	0,032	0,002	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	0,181	0,026	0,140	0,010	0,087	0,004	0,042	0,017	0,013	0,013
TMSb	<NWG	-	0,096	0,021	0,200	0,047	0,041	0,015	0,026	0,014	0,007	0,007
0-5,5 cm												
MMAs	<NWG	-	0,062	0,002	0,079	0,001	0,073	0,005	0,068	0,009	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,107	0,004	0,047	0,007	0,036	0,014	<NWG	-	0,036	0,036
TMAAs	<NWG	-	0,064	0,064								
MMSb	<NWG	-	0,025	0,001	0,028	0,001	0,038	0,002	0,037	0,004	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	0,029	0,001	0,019	0,003	0,017	0,001	<NWG	-	0,013	0,013
TMSb	<NWG	-	0,012	0,008	0,028	0,001	0,011	0,002	<NWG	-	0,007	0,007
6,5-11,5 cm												
MMAs	0,227	0,054	0,317	0,045	0,257	0,072	0,342	0,045	0,271	0,129	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,043	0,009	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,036	0,036
TMAAs	<NWG	-	0,064	0,064								
MMSb	<NWG	-	0,009	0,001	0,010	0,003	0,010	0,002	0,010	0,0003	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	0,013	0,013								
TMSb	<NWG	-	0,007	0,007								

Tab. 9-30: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 2b.

SOFIE Zelle2b		14 Tage		26 Tage		36 Tage		56 Tage		76 Tage		NWG		
Wasser	µg/l	abs.	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	abs.	Stabw.	µg/l
MMAs	<NWG	-	0,109	0,003	0,233	0,029	0,119	0,054	0,049	0,001	0,015	0,001	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,547	0,161	4,311	0,498	0,159	0,060	0,043	0,001	0,036	0,001	0,036	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	0,212	0,030	0,162	0,036	0,141	0,013	0,064	0,013	0,064	0,064
MMSb	<NWG	-	0,050	0,011	0,267	0,023	0,054	0,016	0,038	0,001	0,005	0,001	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	0,241	0,034	2,653	0,364	0,228	0,077	0,088	0,005	0,013	0,005	0,013	0,013
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,619	0,065	0,140	0,028	0,037	0,013	0,007	0,013	0,007	0,007
0-4,5 cm														
MMAs	0,004	0,002	0,078	0,003	0,081	0,004	0,091	0,021	0,059	0,012	0,015	0,012	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,899	0,279	0,918	0,077	0,124	0,020	<NWG	-	0,036	-	0,036	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	-	0,064	0,064
MMSb	<NWG	-	0,012	0,001	0,044	0,001	0,024	0,005	0,018	0,002	0,005	0,002	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	0,131	0,007	0,424	0,018	0,074	0,015	0,018	0,001	0,013	0,001	0,013	0,013
TMSb	<NWG	-	0,011	0,003	0,112	0,001	<NWG	-	<NWG	-	0,007	-	0,007	0,007
7-12 cm														
MMAs	0,175	0,012	0,181	0,007	0,187	0,100	0,332	0,042	0,246	0,079	0,015	0,079	0,015	0,015
DMAs	<NWG	-	0,128	0,041	0,181	0,027	0,039	0,010	<NWG	-	0,036	-	0,036	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,034	0,012	0,064	0,012	0,064	0,064
MMSb	<NWG	-	0,013	0,001	0,022	0,011	0,015	0,001	0,015	0,0001	0,005	0,0001	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,013	0,002	<NWG	-	<NWG	-	0,013	-	0,013	0,013
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,032	0,029	<NWG	-	<NWG	-	0,007	-	0,007	0,007

Tab. 9-31: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 3a.

SOFIE Zelle3a		14 Tage	26 Tage	36 Tage	56 Tage	76 Tage	abs.	NWG
Wasser	µg/l	abs.	µg/l	abs.	µg/l	abs.	Stabw.	µg/l
MMAs	0,047	0,054	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,015
DMAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,064
MMSb	<NWG	-	<NWG	0,014	0,003	0,014	0,001	0,005
DMSb	<NWG	-	<NWG	0,018	0,003	0,020	0,001	0,013
TMSb	<NWG	-	<NWG	0,023	0,004	0,046	0,014	0,007
0-5,5 cm								
MMAs	0,031	0,002	0,085	0,006	0,096	0,001	0,100	0,015
DMAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,064
MMSb	<NWG	-	0,014	0,001	0,015	0,001	0,018	0,005
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,013
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,007
7-12,5 cm								
MMAs	0,104	0,014	0,235	0,014	0,184	0,050	0,187	0,015
DMAs	<NWG	-	<NWG	-	0,044	0,021	<NWG	0,036
TMA	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,064
MMSb	<NWG	-	0,009	0,001	0,007	0,001	0,005	0,005
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,013
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	0,007

Tab. 9-32: Ergebnisse MAs- und MSb-Spezies SOFIE 3b.

SOFIE Zelle3b		14 Tage		26 Tage		36 Tage		56 Tage		76 Tage		NWG	
Wasser	µg/l	abs.	Stabw.	µg/l	Stabw.	abs.	Stabw.	µg/l	Stabw.	abs.	Stabw.	µg/l	Stabw.
MMAAs	0,047	0,054	0,041	0,005	0,137	0,0003	0,048	0,018	0,143	0,001	0,015	0,015	0,001
DMAs	<NWG	-	0,168	0,078	3,203	0,194	0,044	0,064	0,326	0,001	0,036	0,036	0,001
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	0,271	0,051	<NWG	-	0,455	0,002	0,064	0,064	0,002
MMSb	<NWG	-	0,008	0,001	0,150	0,015	0,027	0,006	0,066	0,001	0,005	0,005	0,001
DMSb	<NWG	-	0,086	0,057	1,223	0,056	0,087	0,036	0,385	0,001	0,013	0,013	0,001
TMSb	<NWG	-	0,008	0,011	0,212	0,020	<NWG	-	0,037	0,023	0,007	0,007	0,007
0-5 cm													
MMAAs	<NWG	-	0,116	0,021	0,103	0,002	0,148	0,014	0,128	0,001	0,015	0,015	0,001
DMAs	<NWG	-	0,110	0,089	0,728	0,142	0,750	0,074	0,252	0,068	0,036	0,036	0,068
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	0,064	-
MMSb	<NWG	-	0,019	0,003	0,033	0,001	0,031	0,003	0,026	0,001	0,005	0,005	0,001
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,157	0,002	0,074	0,014	0,039	0,009	0,013	0,013	0,009
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,007	0,007	-
7-12 cm													
MMAAs	0,060	0,018	0,117	0,005	0,135	0,016	0,169	0,002	0,184	0,005	0,015	0,015	0,005
DMAs	<NWG	-	0,037	0,025	1,047	0,197	0,512	0,004	0,119	0,020	0,036	0,036	0,020
TMAAs	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,064	0,064	-
MMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,008	0,001	0,010	0,001	0,010	0,0001	0,005	0,005	0,0001
DMSb	<NWG	-	<NWG	-	0,016	0,004	<NWG	-	<NWG	-	0,013	0,013	-
TMSb	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,007	0,007	-

Tab. 9-33: Linearkorrelation Gesamtgehalte und Parameter SOFIE 1-3b.

Elemente	Bestimmtheitsmaß	Irrtumswahrscheinlichkeit
	$r^2$	p
Fe gegen Mn	0,672	9,49E-07
Al gegen Fe	0,169	5,79E-12
Al gegen Mn	0,131	1,71E-13
Fe gegen As	0,117	3,86E-11
As gegen Sb	0,079	6,20E-37
Mn gegen Sb	0,036	1,76E-06
Al gegen As	0,022	3,85E-13
Fe gegen Sb	0,007	1,44E-10
Al gegen Sb	0,007	6,09E-14
Mn gegen As	6,91E-05	9,43E-07
Elemente und Parameter		
Lf gegen Fe	0,578	2,69E-68
Lf gegen Mn	0,332	5,40E-70
pH gegen Fe	0,322	4,40E-195
pH gegen As	0,253	1,42E-202
Redox gegen As	0,211	1,64E-37
Lf gegen As	0,187	2,94E-71
pH gegen Mn	0,180	5,22E-199
Lf gegen Al	0,077	1,77E-36
Redox gegen Sb	0,049	4,18E-26
Redox gegen Fe	0,029	2,14E-41
pH gegen Sb	0,018	1,56E-186
pH gegen Al	0,016	1,80E-103
Lf gegen Sb	0,005	5,72E-66
Redox gegen Mn	0,005	6,12E-34
Redox gegen Al	0,002	7,47E-11
n > 70		

Tab. 9-34: Parameter SOFIE Experiment.

SOFIE 1 Tiefe	14 Tage			26 Tage			36 Tage			56 Tage			76 Tage							
	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS
Wasser	80,5	155	8,5	1,44	86,2	144	8,3	1,45	87	142	8,3	1,60	76,1	139	8,5	1,46	71,6	127	8,2	1,36
0-3		-127	7,5	2,66		-146	7,2	2,15		-174	7,1	2,28		-181	7,0	2,37		-164	7,1	1,73
3,5-4		a	7,5	2,95		-132	7,2	2,32		-191	7,1	2,49		-186	6,9	2,37		-181	7,3	1,90
4,5-5		-159	7,4	3,33		-180	7,0	2,79		-190	7,4	2,74		-138	7,4	2,58		-166	7,4	2,23
6-7		-154	7,5	3,49		a	7,6	2,94		a	7,9	2,85		a	7,5	2,69		a	6,9	2,45
7-8		-162	7,5	3,61		-167	7,1	3,13		-185	7,2	3,22		-138	7,3	2,93		-166	7,2	2,51
9-10		-168	7,2	3,82		-173	6,9	3,61		-192	7,1	3,25		-153	7,5	3,08		-142	7,5	2,64
11-12		-150	7,4	3,86		-174	7,0	3,68		a	7,4	3,4		-148	7,1	3,11		-161	7,2	2,8

SOFIE 2a Tiefe	SOFIE			SOFIE			SOFIE			SOFIE										
	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS				
Wasser	77,6	132	8,6	1,28	78,6	149	8,1	1,36	83,5	170	8,6	1,36	74,3	129	8,5	1,27	71,0	147	8,5	1,18
0-2,5		-112	7,5	1,64		-168	7,4	1,61		-171	7,1	1,61		-159	7,1	1,48		-151	7,1	1,29
2,5-3		-167	7,5	2,08		-170	6,9	1,96		-187	7,0	1,98		-179	7,0	1,72		-187	7	1,44
4-5,5		-165	7,3	2,45		-165	7,0	2,24		-182	6,9	2,27		-196	7,0	1,87		-190	6,9	1,51
6,5-7		-173	7,1	2,58		-179	7,0	2,40		-177	7,0	2,35		-172	7,1	2,09		-174	7,1	1,68
7,5-10,5		-177	7,1	2,41		-187	6,9	2,77		-179	6,9	2,40		-180	6,9	2,10		-183	6,90	1,66
11-11,5		-170	7,6	2,40		-170	6,7	3,11		-180	6,7	2,38		-169	6,9	2,00		-181	6,9	1,68

SOFIE 2b Tiefe	SOFIE			SOFIE			SOFIE			SOFIE										
	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS	O2 %	Redox mV	pH	Leitf. mS				
Wasser	77,2	121	8,6	1,02	4,4	159	7,8	1,30	72,4	159	8,0	1,35	69,7	133	8,4	1,15	65,0	152	8,30	1,12
+2-0		46	7,8	1,03		118	6,5	1,44		92	7,8	1,33		-155	7,5	1,17		99	7,40	1,09
1-1,5		-126	7,6	1,16		-104	6,3	2,16		-88	7,2	1,42		-73	7,40	1,21		-138	7,2	1,12
1,5-2,5		-111	7,8	1,23		-168	6,5	2,66		-145	6,9	1,43		-135	7,0	1,27		-145	6,8	1,1
3-4,5		-169	7,6	1,54		-169	6,5	3,56		-176	6,8	1,67		-155	6,8	1,58		-187	6,7	1,42
6-7		-182	7,2	1,76		-185	6,6	3,70		-185	6,7	1,78		-174	6,9	1,60		-178	6,8	1,45
7-8		-139	7,1	1,81		-183	6,6	3,93		-165	6,8	1,88		-153	6,9	1,60		-160	7,0	1,38
10-12		-172	7,3	1,93		-186	6,9	3,54		-105	7,1	2,11		-84	7,4	1,67		-158	7,3	1,48

Fortsetzung Tab. 9-34.

SOFIE 3a		O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.
Tiefe	%	mV	mV		mS	%	mV		mS	%	mV		mS	%	mV		mS
Wasser	73,6	149	8,7	1,28	8	97,7	-31	8	1,21	90,6	112	8,3	1,26	81,6	132	8,2	1,34
0-3		-150	7,3	1,70	7,1		-149	7,1	1,56		-119	8,2	1,58		-161	6,8	1,64
3,5-4		-163	7,5	2,06	7,0		-153	7,0	1,60		-127	6,8	1,72		-178	6,9	1,77
5-5,5		-175	7,4	2,53	7,1		-171	7,1	1,85		-126	6,9	2,08		-180	6,9	2,11
7,5-8,5		-166	7,1	2,93	6,9		-174	6,9	2,33		-138	7,0	2,48		-164	6,7	2,38
9-9,5		-164	7,1	2,98	6,8		-172	6,8	2,47		-166	6,9	2,74		-176	6,8	2,53
11-12,5		-170	7,1	3,03	6,8		-174	6,8	2,73		-169	6,8	3,28		-189	6,9	2,66

SOFIE 3b		O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.	O2	Redox	pH	Leitf.
Tiefe	%	mV	mV		mS	%	mV		mS	%	mV		mS	%	mV		mS
Wasser	67,2	118	8,4	0,94	6,4	18,6	113	6,4	2,11	73,2	127	8,2	1,53	73,1	137	7,9	1,13
0-3		-143	7,5	1,35	6,1		-145	6,1	5,33		-120	6,5	2,24		-189	6,6	1,80
3,5-4		-149	7,6	1,41	6,3		-175	6,3	6,12		-156	6,3	4,07		-194	6,6	1,93
5		-134	7,5	1,53	6,1		-165	6,1	6,83		-164	6,4	3,98		-189	6,6	1,96
7-8		-168	7,40	1,93	6,3		-169	6,3	5,27		-154	6,3	4,70		-169	6,6	2,60
8,5-10		-170	7,2	2,19	6,5		-186	6,5	4,51		-180	6,5	4,26		-194	6,7	2,61
11-12		-169	7,3	2,45	6,7		-192	6,7	3,50		-183	6,6	4,34		-206	6,7	2,92

a Fehlende Redoxdaten Pumpgeschwindigkeit &lt;0.5 ml/min

Tab. 9-35: Gesamtmittelergbnisse SOFIE1.

Tiefe	Wasser		0-3		3,5-4		4,5-5		6-7		7-8		9-10		11-12		abs. NWG		
	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.			
14																			
Tage																			
Al	19,76	2,160	7,884	1,828	3,146	0,486	8,189	3,065	5,806	4,232	1,708	3,561	1,239	3,156	0,919	3,319			
P	<NWG	-	0,526	0,024	0,521	0,045	0,673	0,020	0,874	0,051	0,621	0,029	0,606	0,043	0,721	0,048	0,044		
S	13,08	1,135	0,824	0,165	<NWG	-	0,545												
Mn	311,4	1,744	8917	39,23	8030	87,53	3481	33,07	2510	7,279	2765	33,45	2998	19,19	2700	41,58	27,87		
Fe	146,2	26,18	43786	2255	36446	987,7	31856	586,2	27536	239,6	31566	293,6	32916	585,9	22956	454,5	120,2		
As	<NWG	-	51,99	1,945	43,97	1,227	61,20	2,295	68,92	1,530	78,36	1,787	75,46	2,151	53,12	1,428	0,409		
Sb	0,725	0,170	0,289	0,038	0,365	0,042	0,162	0,040	0,136	0,031	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,127		
26																			
Tage																			
Al	<NWG	-	6,089	2,231	18,34	2,061	8,966	2,366	16,76	2,259	7,264	2,352	11,42	2,234	<NWG	-	3319		
P	<NWG	-	0,327	0,032	0,538	0,037	2,391	0,051	0,572	0,043	0,723	0,029	0,927	0,028	0,976	0,047	0,044		
S	10,50	0,898	0,752	0,060	<NWG	-	0,545												
Mn	53,65	17,20	6130	87,66	6343	79,92	3809	13,71	2078	29,71	2277	38,25	2763	26,80	2453	29,93	27,87		
Fe	136,1	77,85	38789	469,3	45119	419,6	41379	413,8	21359	299,0	33019	399,5	37939	451,5	26519	676,2	120,2		
As	1,716	0,163	52,07	1,900	58,67	1,901	76,05	1,886	62,86	2,822	85,29	1,603	94,90	2,145	70,85	3,174	0,409		
Sb	0,394	0,080	0,245	0,049	0,613	0,156	2,459	0,067	0,920	0,089	0,177	0,039	0,184	0,040	0,252	0,027	0,127		
36																			
Tage																			
Al	9,539	3,094	<NWG	-	3319														
P	<NWG	-	<NWG	-	0,536	0,067	0,444	0,013	0,192	0,012	0,101	0,027	0,801	0,044	0,801	0,044	0,044		
S	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545		
Mn	145,0	7,438	5129	112,3	5568	26,73	3802	55,13	1940	28,91	2124	25,07	2233	40,42	2164	21,43	27,87		
Fe	755,4	55,30	29756	827,2	34016	387,8	28506	792,5	13536	274,8	26846	410,7	25846	289,5	14996	335,9	120,2		
As	2,925	0,453	40,37	1,962	41,68	2,446	50,09	0,986	41,22	1,492	67,02	1,221	64,13	2,334	49,60	3,422	0,409		
Sb	0,364	0,053	0,239	0,061	0,126	0,034	0,359	0,054	0,445	0,046	0,137	0,046	<NWG	-	0,162	0,039	0,127		

Fortsetzung Tab. 9-35.

Tiefe 56 Tage	0-3		3,5-4		4,5-5		6-7		7-8		9-10		11-12		abs. Stabw. µg/l	abs. Stabw. µg/l	abs. Stabw. µg/l	abs. Stabw. µg/l
	abs.	Stabw.																
Al	4,006	1,371	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	6,629	2,983	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	-	-	-	3319
P	<NWG	-	0,256	0,031	0,217	0,026	0,307	0,041	0,321	0,033	0,352	0,028	0,301	0,030	0,594	0,031	0,044	0,044
S	5,751	0,676	<NWG	<NWG	<NWG	-	-	0,545										
Mn	<NWG	-	4698	47,45	4720	77,88	3289	37,17	2339	39,06	2386	33,88	2279	21,88	2440	130,1	27,87	27,87
Fe	<NWG	-	34376	391,9	39496	580,6	25226	509,6	11836	274,6	22676	358,3	14606	251,2	20026	432,6	120,2	120,2
As	3,111	0,308	54,91	1,867	55,12	1,665	50,08	2,203	42,63	1,326	61,12	1,448	46,41	2,125	59,50	2,600	0,409	0,409
Sb	0,551	0,074	0,199	0,033	0,313	0,093	0,272	0,040	0,173	0,028	0,435	0,090	0,149	0,036	0,204	0,016	0,127	0,127
76																		
Tage																		
Al	<NWG	-	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	5,634	1,758	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	-	-	3319
P	<NWG	-	0,291	0,013	0,156	0,017	0,288	0,025	0,431	0,021	0,618	0,034	0,375	0,017	1,001	0,037	0,044	0,044
S	4,914	0,337	<NWG	<NWG	<NWG	-	-	0,545										
Mn	<NWG	-	3736	19,80	3952	43,87	3168	51,64	1978	9,889	2047	12,90	2285	18,96	2087	27,13	27,87	27,87
Fe	<NWG	-	31506	437,9	33326	276,6	24626	364,5	17386	259,1	25366	421,1	17466	454,1	19796	257,4	120,2	120,2
As	<NWG	-	48,05	0,927	48,11	1,357	46,89	1,899	46,71	1,999	61,51	1,722	43,72	2,274	49,68	0,814	0,409	0,409
Sb	0,246	0,015	<NWG	-	0,127	0,028	0,138	0,023	<NWG	-	0,149	0,020	<NWG	-	<NWG	-	-	0,127

Tab. 9-36: Gesamtmetallergebnisse SOFIE 2a.

Tiefe cm	Wasser		0-2,5		2,5-3		4-5,5		6,5-7		7,5- 10,5		11-11,5		abs. NWG	
	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.
14 Tage	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Al	7,144	2,245	4,333	0,909	5,536	0,811	6,108	2,224	<NWG	-	3,295	7,201	2,129	3,319		
P	<NWG	-	0,199	0,014	0,315	0,011	0,298	0,016	0,516	0,024	0,601	0,464	0,010	0,044		
S	12,52	1,512	7,946	0,603	3,794	0,742	1,294	0,219	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545	
Mn	2364	27,18	13189	200,5	18629	352,1	20129	175,1	1920	22,27	2143	1364	80,60	27,87		
Fe	663,9	27,09	2800	96,33	21916	591,7	20366	254,6	48546	364,1	51026	331,7	40656	662,7	120,2	
As	1,791	0,248	5,902	0,405	37,63	2,074	29,42	0,809	151,6	4,366	150,4	1,910	132,3	3,559	0,409	
Sb	0,438	0,101	<NWG	-	<NWG	-	0,433	0,084	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,127	
26 Tage																
Al	<NWG	-	8,286	2,366	5,382	0,581	10,03	2,784	13,76	2,830	27,16	3,294	<NWG	-	3,319	
P	<NWG	-	0,215	0,009	0,749	0,023	0,375	0,015	1,007	0,024	0,748	0,021	0,891	0,034	0,044	
S	<NWG	-	6,953	1,598	4,884	0,844	4,586	0,127	1,994	-	3,307	0,366	2,547	0,362	0,545	
Mn	3649	54,37	12613	211,9	17573	168,7	18193	334,8	2002	179,2	3179	52,77	2744	20,03	27,87	
Fe	136,4	14,41	5933	408,2	28229	118,6	27859	610,1	63399	1623	86259	905,7	99909	559,5	120,2	
As	4,484	0,518	10,95	1,156	42,96	1,237	38,21	1,475	187,8	3,042	155,8	2,290	176,5	3,530	0,409	
Sb	57,73	0,444	23,69	0,663	0,706	0,115	1,536	0,165	1,976	0,153	5,878	0,232	5,595	0,391	0,127	
36 Tage																
Al	8,329	3,870	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3,319	
P	<NWG	-	<NWG	-	0,086	0,015	0,135	0,024	0,045	0,008	0,143	0,018	0,290	0,034	0,044	
S	4,589	1,273	1,918	0,611	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545	
Mn	2148	54,35	6725	78,01	16299	163,0	11829	138,4	1899	29,82	2023	193,6	1849	27,18	27,87	
Fe	347,5	48,16	19546	383,1	34296	500,7	54486	474,0	70046	1765	75316	836,0	72906	1145	120,2	
As	3,840	0,654	19,59	1,277	42,04	1,051	74,33	1,635	150,7	3,104	141,2	4,123	141,7	4,393	0,409	
Sb	27,17	0,472	12,82	0,219	1,195	0,222	2,031	0,216	3,114	0,158	3,348	0,302	2,951	0,127	0,127	

Fortsetzung Tab. 9-36.

Tiefe cm	Wasser		0-2,5		2,5-3		4-5,5		6,5-7		7,5- 10,5		11-11,5		NWG	
	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.	abs.	Stabw.		
56 Tage	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
AI	3,376	0,654	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3,441	2,001	7,789	5,080	4,965	0,652	3319	
P	<NWG	-	0,076	0,011	0,486	0,060	0,541	0,042	0,280	0,020	0,299	0,034	0,504	0,024	0,044	
S	2,880	0,762	1,103	0,280	0,996	0,236	0,225	0,066	0,536	0,134	<NWG	-	<NWG	-	0,545	
Mn	1498	11,08	4432	113,5	11449	121,4	9633	40,46	1409	18,46	1657	26,18	1457	24,19	27,87	
Fe	128,2	14,29	17356	216,9	25606	619,7	42906	476,3	41086	682,0	45146	442,4	45966	749,2	120,2	
As	4,033	0,261	21,74	2,111	43,71	1,547	71,62	2,643	130,1	5,269	127,4	1,694	133,4	3,495	0,409	
Sb	16,65	0,559	9,298	0,265	0,862	0,099	1,105	0,086	1,525	0,170	1,892	0,1311	1,418	6,980	0,127	
76 Tage	AI	6,520	1,084	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3319
	P	<NWG	-	0,139	0,017	0,440	0,027	0,567	0,026	0,452	0,045	0,019	0,606	0,023	0,044	
	S	7,966	1,282	5,326	1,243	1,034	0,058	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545
	Mn	1583	19,47	3356	30,54	9249	29,60	7464	64,19	7925	61,02	30,30	1171	58,54	27,87	
	Fe	182,0	24,82	14116	204,7	21576	241,7	36926	2153	28846	210,6	38256	2227	39416	1687	120,2
	As	<NWG	-	16,35	1,156	32,12	0,677	59,99	2,202	44,22	0,880	113,4	2,586	124,1	2,544	0,409
	Sb	12,75	0,174	7,275	0,208	0,387	0,040	0,509	0,092	3,074	0,371	0,783	0,111	0,892	0,115	0,127



Fortsetzung Tab. 9-37.

Tiefe	Wasser	abs.	+2-0	abs.	1-2,5	abs.	1,5-3	abs.	3-4,5	abs.	6-7	abs.	7-8	abs.	10-12	abs.	NWG
56	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l
AI	7,029	1,803	<NWG	-	3319												
P	0,467	0,021	1,693	0,095	0,171	0,021	0,180	0,025	0,277	0,020	0,226	0,012	0,209	0,023	0,070	0,009	0,044
S	7,751	1,129	5,431	1,222	2,365	0,159	1,251	0,250	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545
Mn	897,0	9,777	1593	34,09	6018	84,25	9604	118,1	18059	325,1	10569	117,3	6605	44,25	4370	82,60	27,87
Fe	<NWG	-	1972	53,43	6618	148,2	28576	708,7	69966	1098	56456	1219	40926	1195	20956	350,0	120,2
As	8,983	0,698	25,70	0,963	28,53	1,172	49,04	1,554	55,47	1,437	80,33	2,466	90,85	2,653	56,06	3,728	0,409
Sb	19,45	0,424	12,11	0,434	3,112	0,056	2,606	0,236	1,844	0,179	1,649	0,083	1,224	0,212	1,197	0,124	0,127
76																	
Tage																	
AI	10,46	2,789	4,160	1,600	<NWG	-	5,153	2,128	3,658	1,109	<NWG	-	3,085	1,056	<NWG	-	3319
P	0,463	0,016	1,322	0,053	0,618	0,017	0,175	0,016	0,237	0,007	0,234	0,021	0,172	0,014	0,159	0,012	0,044
S	7,806	1,163	6,376	0,936	3,748	0,842	0,599	0,091	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545
Mn	452,8	8,919	1614	21,30	5012	49,12	8295	24,88	13209	134,7	7672	90,53	5651	25,43	4063	48,75	27,87
Fe	<NWG	-	2665	66,36	9333	110,1	26096	122,7	60726	631,6	47186	627,6	33196	428,2	26996	410,3	120,2
As	2,786	0,483	17,02	0,670	19,69	0,770	40,84	1,062	51,44	1,070	77,59	0,915	68,57	2,373	61,68	2,097	0,409
Sb	17,99	0,550	8,086	0,366	1,491	0,098	1,503	0,092	1,073	0,130	0,851	0,127	0,653	0,141	0,675	0,092	0,127

Tab. 9-38: Gesamtgehalt SOFIE 3a.

Tiefe	Wasser	abs.	0-3	abs.	3,5-4	abs.	5-5,5	abs.	7,5-8,5	abs.	9-9,5	abs.	11-12,5	abs.	NWG
14	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l
Al	7,218	1,511	5,004	1,879	3,466	1,505	3,131	1,055	<NWG	-	7,218	1,512	<NWG	-	3319
P	<NWG	-	0,079	0,007	0,224	0,010	0,176	0,015	0,273	0,023	<NWG	-	0,125	0,025	0,044
S	11,80	1,277	3,848	0,224	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	11,80	1,278	<NWG	-	0,545
Mn	183,8	3,142	7221	76,54	9079	93,51	13669	114,8	1243	12,68	183,8	3,143	988,3	16,41	27,87
Fe	<NWG	-	14926	313,4	45146	916,5	39506	576,8	44326	2806	<NWG	-	45646	680,1	120,2
As	<NWG	-	20,39	1,022	88,72	3,221	48,72	0,706	125,3	2,443	<NWG	-	115,1	1,76	0,409
Sb	1,522	0,078	0,306	0,054	0,247	0,018	0,256	0,028	0,199	0,037	1,522	0,078	0,221	0,07	0,127
26															
Tage	Al	9,666	2,701	46,60	3,304	39,59	8,202	10,16	3,043	10,79	2,687	9,666	2,702	9076	0,870
	P	0,080	0,005	0,283	0,026	0,381	0,007	0,455	0,016	0,633	0,029	0,080	0,005	1051	0,038
	S	11,99	0,621	8,233	0,762	1,162	0,194	1,214	0,172	0,748	0,059	11,99	0,621	1531	0,285
	Mn	<NWG	-	4293	52,80	6205	24,82	9389	79,81	838,6	20,21	<NWG	-	927,0	15,48
	Fe	<NWG	-	9929	309,8	36909	380,2	32259	245,2	37969	197,4	<NWG	-	48929	533,3
	As	4,286	0,516	24,29	0,939	98,22	2,269	83,49	1,277	159,6	1,692	4,286	0,517	233,0	3470
	Sb	175,5	1,895	54,79	1,622	0,182	0,085	5,356	0,612	0,153	0,026	175,5	1,896	0,413	0,126
36															
Tage	Al	6,809	4,318	<NWG	-	<NWG	-	0,296	0,105	0,201	0,062	6,809	4,319	<NWG	-
	P	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,069	0,017	0,116	0,014	<NWG	-	0,135	0,018
	S	12,52	2,225	5,351	0,881	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	12,52	2,226	<NWG	-
	Mn	<NWG	-	5799	107,3	7477	62,81	11109	144,4	844,0	12,74	<NWG	-	1931	49,63
	Fe	<NWG	-	19686	273,6	36646	406,8	38266	306,1	36366	661,9	<NWG	-	106065	2853
	As	6,034	0,409	45,09	1,646	81,20	2,980	72,24	1,625	121,9	2,255	6,034	0,409	152,1	2,43
	Sb	60,85	0,474	14,74	0,274	0,288	0,035	1,558	0,187	0,137	0,061	60,85	0,474	0,443	0,09

Fortsetzung Tab. 9-38.

Tiefe	Wasser	abs.	0-3	abs.	3,5-4	abs.	5-5,5	abs.	7,5-8,5	abs.	9-9,5	abs.	11-12,5	abs.	NWG
56	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l	Stabw.	µg/l
Tage															
Al	4,498	1,285	2,237	1,830	3,763	1,020	<NWG	-	5,587	3,152	4,498	1,286	4370	2003	3319
P	<NWG	-	0,259	0,029	0,280	0,020	0,391	0,015	0,493	0,049	<NWG	-	0,283	0,030	0,044
S	12,45	0,569	3,708	0,475	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	12,45	0,570	<NWG	-	0,545
Mn	<NWG	-	5849	105,9	7430	78,76	9931	98,32	1020	19,89	<NWG	-	954,1	18,89	27,87
Fe	<NWG	-	19406	483,2	31626	692,6	41506	581,1	38386	583,5	<NWG	-	54615	185,7	120,2
As	4,414	0,223	41,51	2,582	67,59	2,068	73,46	2,520	119,2	2,181	4,414	0,223	144,5	3685	0,409
Sb	29,60	0,624	7,254	0,233	0,158	0,029	1,041	0,063	0,141	0,026	29,60	0,62	0,381	0,081	0,127
76															
Al	6,419	1,021	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	6,419	1,022	<NWG	-	3319
P	<NWG	-	0,205	0,022	0,411	0,021	0,414	0,025	0,470	0,040	<NWG	-	0,419	0,023	0,044
S	9,616	0,452	3,203	0,190	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	9,616	0,453	<NWG	-	0,545
Mn	<NWG	-	5374	32,24	7611	44,14	7376	75,23	1021	21,34	<NWG	-	679,0	9370	27,87
Fe	<NWG	-	17826	167,6	32146	350,4	38156	1988	33696	525,7	<NWG	-	38106	468,7	120,2
As	<NWG	-	42,85	0,784	76,84	1,406	78,60	1,548	122,9	2,483	<NWG	-	150,0	3750	0,409
Sb	19,20	0,585	4,798	0,360	0,215	0,040	0,695	0,135	0,189	0,063	19,20	0,585	0,353	0,040	0,127

Tab. 9-39: Gesamtgehalt SOFIE 3.

Tiefe	Wasser	abs.	0-3	abs.	3,5-4	abs.	5	abs.	7-8	abs.	8,5-10	abs.	11-12	abs.	NWG
14 Tage	µg/l	Stabw.	µg/l												
Al	8,223	2,603	<NWG	-	<NWG	-	7,814	4,453	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3319
P	<NWG	-	0,195	0,012	0,223	0,021	0,213	0,014	0,117	0,008	0,241	0,019	0,374	0,029	0,044
S	13,58	1,958	0,923	0,052	<NWG	-	0,545								
Mn	45,46	3,110	22669	147,3	22909	277,2	17629	271,5	1308	6,278	645,0	13,80	887,5	18,02	27,87
Fe	<NWG	-	11176	251,5	12066	253,4	18436	243,4	28146	351,8	35796	468,9	42026	1198	120,2
As	<NWG	-	14,61	0,707	19,68	1,710	31,76	1,385	95,63	1,635	178,7	2,287	157,7	4,968	0,409
Sb	0,733	0,140	0,167	0,033	0,137	0,028	0,190	0,026	0,128	0,024	0,142	0,036	0,224	0,052	0,127
26 Tage															
Al	3,808	0,862	5,306	1,471	8,686	1,187	76,89	14,97	30,76	4,616	3,433	0,486	13,72	2,698	3319
P	2,099	0,116	1,225	0,053	0,868	0,074	2,453	0,101	0,821	0,034	<NWG	-	0,655	0,026	0,044
S	27,88	3,112	36,39	2,941	33,44	2,990	41,44	2,636	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545
Mn	50223	1130	250080	1901	332780	4127	350680	3261	52103	203,2	17573	109,0	4154	19,94	27,87
Fe	28759	425,6	679110	2988	819610	12294	862410	6813	694010	4511	499810	3998	229310	1628	120,2
As	29,43	1,951	65,60	1,59	113,5	2,190	89,85	1,420	261,2	4,702	216,2	4,021	275,1	4,869	0,409
Sb	51,00	0,846	13,50	0,413	12,11	0,520	20,23	0,685	7,777	0,692	4,083	0,320	1,906	0,137	0,127
36 Tage															
Al	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	18,04	6,575	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3319
P	0,374	0,045	<NWG	-	<NWG	-	0,776	0,041	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,044
S	1,511	0,370	1,381	0,396	0,832	0,220	1,427	0,240	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	0,545
Mn	10509	101,9	56779	846,0	159500	1420	148500	2109	59109	638,4	26189	340,5	10219	152,3	27,87
Fe	2265	113,5	92756	2328	522570	4651	554270	2328	561070	4825	424270	9122	432070	7432	120,2
As	18,22	1,015	24,63	0,682	44,00	1,953	54,45	1,220	123,1	1,797	131,7	3,385	191,4	2,565	0,409
Sb	9,468	0,298	4,494	0,225	2,218	0,148	3,476	0,235	1,398	0,215	1,268	0,175	0,883	0,118	0,127

Fortsetzung Tab. 9-39.

Tiefe	Wasser	abs.	0-3	abs.	3,5-4	abs.	5	abs.	7-8	abs.	8,5-10	abs.	11-12	abs.	NWG
56 Tage	µg/l	Stabw.	µg/l												
AI	<NWG	-	4,980	1,944	4,981	0,793	5,589	2,181	4,066	2,367	<NWG	-	<NWG	-	3319
P	<NWG	-	0,318	0,018	0,231	0,015	0,481	0,031	0,187	0,009	0,119	0,023	0,399	0,023	0,044
S	0,983	0,127	<NWG	-	0,545										
Mn	3973	24,63	25339	230,6	31229	399,7	24899	361,0	14589	132,8	9379	112,6	6073	167,0	27,87
Fe	1858	104,6	107870	507,0	125770	1383	129870	1948	119270	2075	105770	1396	158770	5303	120,2
As	17,67	0,166	64,88	1,752	71,64	1,977	72,75	3,303	156,1	5,136	133,6	1,884	181,2	4,494	0,409
Sb	8,479	0,407	2,651	0,189	1,587	0,059	2,481	0,078	0,610	0,089	0,653	0,074	0,522	0,106	0,127
76 Tage															
AI	4,550	1,790	<NWG	-	22,90	5,554	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	3,673	2,027	3319
P	0,076	0,013	0,174	0,016	0,201	0,009	0,303	0,019	0,421	0,036	0,136	0,010	0,153	0,011	0,044
S	9,416	0,134	<NWG	-	0,545										
Mn	3079	32,94	10049	114,6	10469	91,08	9294	173,8	2951	10,03	2228	22,28	1611	37,37	27,87
Fe	2832	76,75	63656	655,7	79126	783,3	81006	1150	42166	345,8	37906	401,8	61616	1356	120,2
As	7,240	0,813	63,62	1,164	79,01	0,940	71,95	1,957	148,6	3,596	142,6	3,537	159,3	3,807	0,409
Sb	8,315	0,293	1,345	0,066	1,096	0,061	1,556	0,143	0,378	0,015	0,439	0,060	0,416	0,062	0,127

Tab. 9-40: As<sub>tot</sub>, As(III) und der prozentuale Anteil As(III) an As<sub>tot</sub>, As(V) [aus As<sub>tot</sub>-(MAs+As(III))] und MAs, SOFIE Zelle 2b (µg/l).

As <sub>tot</sub>	14 Tage	abs. Stabw.	26 Tage	abs. Stabw.	36 Tage	abs. Stabw.	56 Tage	abs. Stabw.	76 Tage	abs. Stabw.
Wasser	<NWG	-	31,49	0,951	63,10	0,915	8,79	0,683	2,79	0,483
0-4,5 cm	14,91	0,866	27,94	1,394	41,45	1,695	44,18	1,467	38,20	1,715
4,5-12 cm	121,7	3,103	53,41	1,159	137,6	1,238	71,42	1,414	69,26	1,434
As(III)										
Wasser	<NWG	-	13,41	0,578	3,046	0,401	1,200	0,212	0,017	0,017
0-4,5 cm	13,99	0,602	12,87	0,147	15,94	0,114	13,93	0,168	8,129	0,490
4,5-12 cm	9,976	0,190	13,01	0,256	8,168	0,130	30,37	0,769	25,46	0,466
MAs										
Wasser	<NWG		0,656		4,76		0,440		0,233	
0-4,5 cm	0,004		0,977		0,999		0,215		0,059	
4,5-12 cm	0,175		0,309		0,368		0,371		0,280	
As(V)										
Wasser	<NWG		17,42		55,29		7,150		2,535	
0-4,5 cm	0,911		14,09		24,50		30,04		30,01	
4,5-12 cm	111,5		40,10		129,1		40,68		43,52	
% As(III) an As <sub>tot</sub>										
Wasser	0%		43%		5%		14%		1%	
0-4,5 cm	94%		46%		38%		32%		21%	
4,5-12 cm	8%		24%		6%		43%		37%	

Tab. 9-41: MAs- und MSbSpezies Konzentrationen im Feststoffanteil der Zellen 1, 3a und 3b nach Ende des Versuches.

	MMA	abs. Stabw.	DMA	abs. Stabw.	TMA	abs. Stabw.
SOFIE 3a 0-10 cm	2,79	0,187	0,227	0,167	0,048	0,009
SOFIE 3a 10-20 cm	2,56	0,342	0,085	0,070	0,027	0,012
SOFIE 3b 0-10 cm	3,84	0,666	0,189	0,014	0,066	0,001
SOFIE 3b 10-20 cm	2,09	0,358	0,136	0,075	0,035	0,026
SOFIE 1 0-10 cm	2,09	0,126	<NWG	-	<NWG	-
SOFIE 1 10-20 cm	2,21	0,536	0,077	0,026	0,030	0,009
NWG	0,044		0,029		0,011	

	MMSb	abs. Stabw.	DMSb	abs. Stabw.	TMSb	abs. Stabw.
SOFIE 3a 0-10 cm	2,33	0,069	0,052	0,011	<NWG	-
SOFIE 3a 10-20 cm	0,845	0,198	0,005	0,001	<NWG	-
SOFIE 3b 0-10 cm	2,61	0,510	0,161	0,008	<NWG	-
SOFIE 3b 10-20 cm	1,20	0,550	0,010	0,004	<NWG	-
SOFIE 1 0-10 cm	0,850	0,151	0,006	0,001	<NWG	-
SOFIE 1 10-20 cm	0,734	0,119	0,020	0,007	<NWG	-
NWG	0,006		0,010		0,029	

R Paket zur Bestimmung von  $r^2$  und von  $p$ , F. Hasenäcker 2007:

```
#+++++ Versionsinfo ++++++
rver<-R.Version()
dat<-date()
pver<-“1.0.1 a“
#+++++ Datenimport ++++++
# Datenverzeichnis
Pfadin=“X:/"
File<-dir(path=Pfadin,pattern = „csv“,full.names=F)
n<-length(File)
#Exportverzeichnis
Pfadout=“X:/"
op<-NULL
# Spaltenüberschriften für den Export
ver<-paste(rver$version.string,“\n“,“FGC Version „,pver,“\n“,dat,“\n“,“\n“)
op<-paste(ver,“Datei“,“R2“,“p“,“\n“)
daten<-NULL
# Mehrfachimport
for (i in 1:n){
t.wert<-NULL
Path<-paste(Pfadin,File[i],sep=““)
daten <- data.frame(read.csv(Path,header=TRUE,sep=“;“))
x<-daten[,1]
y<-daten[,2]
o<-order(x)
x<-sort(x)
y<-y[o]
reg<-lm(y~x)
reginf<-summary(reg)
t.wert <- t.test(x,conf.level = 0.95) # für 95%
op<-paste(op,File[i],““,reginf$r.squared,““,t.wert$p.value,“\n“)
windows(7,7)
plot(x,y)
}
out<-paste(Pfadout,“Output“,“.csv“,sep=““)
write.table(op,file=out,sep=““)
```

## Danksagung

Ich danke Sarah für das Abschirmen und Befrauen. Luna-Fee und Jade Moana möchte ich für das Korrigieren und das Zurückschrauben der Erwartungshaltung an die Spielfrequenz danken. Deva danke ich für die kurze, aber mich für immer prägende Zeit und Mojo Wido dafür dass er atmet sowie für den feuchten Kuss am Abend. Den Tieren die mich begleitet haben und dem Antimon (Dirk Klasen) danke ich dafür, dass sie mir immer den kurzfristigen Sinn meines Handels vor Augen führen. Des Weiteren gilt mein Dank Karl-Heinz und Marianne Müller, Edith und Dieter Brockhoff, Gudrun und Jürgen Düster sowie Selma Kurowski, denn wir brauchen die Alten immer, auch wenn Sie gerade mal nicht da sind. Vita, you'll never walk and drink alone.

Prof. Hirner Danke ich für sein Vertrauen und den Mut mir die Freiheit in meiner Arbeit zu schenken die ich benötige um kreativ zu sein. Prof. Shotyk möchte ich für seinen positiven Zuspruch danken, der mich häufig mit dem für meine Arbeit nötigen Selbstvertrauen versorgt hat. Für Ihre sprachliche und moralische Unterstützung Danke ich den „Müttern“ des Institutes Maria und Birgit (Ja, Ihr müsst jetzt nicht mehr lesen, aber Maria bedenke, nicht alle Pflanzen sind Wasserpflanzen!). Dr. Klaus Küppers möchte ich für die vielen fruchtbaren Ideen und lehrreichen Gespräche danken and Dr. Harm van der Geest for being open minded to my ideas. I like to thank Dr. Jos Vink and the RIZA for the fruitful cooperation and especially for sharing the enormous experimental experience. Many thanks to Marek and his SIC Team from Warsaw Agricultural University. Weiter gilt mein Dank Margareta (Gewissenhaftigkeitgott), Martin (Metalgott) und Roland (Exelgott) für ihre Hilfe in allen analytischen Lebenslagen. Ohne die Bastel & Ideen Fraktion in unserem Institut, das klappt-schon-Jörg und wie-macht-er-das-bloss-Mark, wäre vieles sicherlich nicht so gut und alles sicherlich nicht so lustig gewesen. Für Ihre Akribie sowie Ihren Humor danke ich Louise. Lisa, Ines und Stephanie gilt mein Dank für Ihr Vertrauen in mich und ihre Geduld mit mir. Tim hat mir gezeigt, dass man die Dinge immer von mehr als zwei Seiten betrachten kann und keiner rollt das R so schnell wie Frank. Ulrike, Maren, Sasan, Jens, Sebastian, Jörg- & Frank- Mibi, als auch allen weiteren Mitgliedern unseres Arbeitskreises, sei an dieser Stelle für Rücksicht bei der ICP- und Kaffeemaschinenbelegung, Vorsicht im Labor und Zuversicht

bei der Zusammenarbeit mit mir, gedankt.

Carmen, Micha und Axel: „Ihr macht dat schon.“ Gedankt sei auch der besten Korrekturleserin westlich vom östlichen Ruhrgebiet, der unglaublichen Jutta.

Den Herren Schlieker, Marsloch-Preunbst, Lippka und Nusch vom Ruhrverband sei an dieser Stelle für Ihre altruistische Einsatzbereitschaft und Unterstützung gedankt. Gleiches gilt für Herrn Barrenstein und die anderen Mitarbeiter des Landesumweltamtes.

Ganz besonders Danke ich drei Generationen Azubis (Sascha, Jan, Melanie, Claudia, Fatima und David) fürs kopieren. Nein, Spaß beiseite, für Eure Hilfe und Zuverlässigkeit.

Ich danke den Mitarbeitern der Mechanischen Werkstätten, der Glasbläserei, der Haustechnik und des Botanischen Gartens der Uni Duisburg-Essen, ohne Euch wären wir doch alle aufgeschmissen. Und ich danke den Mitarbeitern des Service Teams und des VIP Services der Privatbrauerei Stauder, insbesondere Dirk und Peter. Zu guter Letzt sei der DFG und den Gutachtern aus der letzten Phase der FOR 415 gedankt ohne deren Vertrauen diese Studie im Rahmen des Projektes Ö<sub>2</sub> nicht möglich gewesen wäre.

