

# **Elementspurenanalytik und multivariate Statistik zur Untersuchung und Bewertung des Belastungszustandes von Fließgewässern**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Armin Michael Aulinger  
geboren am 25.03.1970 in Vilshofen/Ndb.

Gutachter:

1. Professor Jürgen W. Einax
2. Professor Klaus Danzer

Tag der öffentlichen Verteidigung: 10. Juli 2002



Mit dem Ziel, die Verteilung von Elementen in Sedimenten, Schwebstoffen und Filtraten der Elbe und die Entwicklung der Belastung mit anorganischen Stoffen in den neunziger Jahren zu beschreiben und bewerten, wurde die Elbe in mehreren Kampagnen im gesamten Längsprofil beprobt und auf über 60 Elemente des Periodensystems analysiert.

Durch Auswertung des Datenmaterials mit verschiedenen Varianten von Zwei- und Mehr-Wege-Hauptkomponentenanalysen wurden die Elemente die relevant waren für anthropogene und geogene Charakterisierung des Flusses selektiert, sowie typische Längsprofile der relevanten Elemente zusammenfassend beschrieben.

Durch Gruppierung von Probennahmeorten ähnlicher Elementverteilung mit Hilfe hierarchischer Clusteranalysen wurden charakteristische Elbeabschnitte definiert. Durch Vergleich von mittleren Abschnittskonzentrationen zwischen den Probennahmekampagnen konnte die zeitliche Entwicklung der Elementbelastung quantifiziert werden.

Mittels Zwei- und Drei-Wege-PLS-Regressionsmodellen konnten Kovarianzen zwischen den Elementverteilungen in Sedimenten, Schwebstoffen und Filtraten genutzt werden, um Elementkonzentrationen in einem Kompartiment aus gemessenen Konzentrationen in einem oder zwei anderen Kompartimenten vorherzusagen.

# Inhaltsverzeichnis

## Abkürzungen

## Formelzeichen

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Das Einzugsgebiet der Elbe</b> .....	<b>3</b>
2.1 Hydrographie des Elbelaufes.....	3
2.2 Gewässerbelastungen.....	6
<b>3 Probennahme und Analytik</b> .....	<b>9</b>
3.1 Probennahme und -aufbereitung.....	10
3.2 Analytik - Methodenvergleich.....	12
3.2.1 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF).....	12
3.2.2 Methoden mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, ICP-MS).....	14
3.2.3 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA).....	15
3.3 Qualität der Analysedaten.....	16
3.4 Standardisierung von partikulär gebundenen Elementen auf ein geogenes Referenzelement.....	17
<b>4 Grundlagen zur Chemometrie</b> .....	<b>19</b>
4.1 Datenvorbehandlung.....	19
4.2 Hauptkomponenten- und Faktoranalyse.....	20
4.2.1 Zwei-Wege-Modelle.....	21
4.2.2 Mehr-Wege-Modelle.....	22
4.2.3 Auswahl der Hauptkomponenten.....	25
4.3 Hierarchische Clusteranalyse.....	25
4.4 Multivariate Regression.....	27
4.4.1 Zwei-Wege-PLS.....	27
4.4.2 Drei-Wege-PLS.....	28
4.4.3 Validierung und Interpretation von PLS-Modellen.....	29
4.4.4 Modelloptimierung mittels „simulated annealing“.....	30
<b>5 Multivariat-statistische Analysen der Sediment- und Schwebstoffdaten</b> .....	<b>32</b>
5.1 Orientierende Einteilung der Elemente durch Vergleich der Varianz im Längsschnitt.....	32
5.2 Elementgruppierung mittels Faktoranalysen der Sedimentdaten.....	33
5.2.1 Auswertung der Faktorladungen.....	34
5.2.2 Auswertung der Faktorwerte.....	36
5.3 Faktoranalytische Auswertung der Elementgruppen in Schwebstoffen.....	38
5.4 Beschreibung räumlicher und zeitlicher Varianz mit Drei-Wege-Hauptkomponentenmodellen.....	41
5.4.1 Drei-Wege-Modell der Sedimentdaten.....	41
5.4.2 Drei-Wege-Modell der Schwebstoffdaten.....	45
5.5 Vier-Wege-Hauptkomponentenmodell der Sediment- und Schwebstoffdaten.....	48

5.6	Untersuchung charakteristischer Elbeabschnitte mittels Clusteranalysen.....	49
5.6.1	Clusteranalysen der Probennahmestellen im Sediment.....	49
5.6.2	Clusteranalysen der Probennahmestellen im Schwebstoff.....	51
5.7	Quantifizierung der zeitlichen Belastungsentwicklung im Sediment und Schwebstoff.....	54
<b>6</b>	<b>Multivariat-statistische Auswertung der Filtratdaten.....</b>	<b>58</b>
6.1	Elementgruppierung mittels Faktoranalysen.....	58
6.2	Beschreibung räumlicher und zeitlicher Varianz mit Drei-Wege-Hauptkomponentenmodellen.....	63
6.3	Untersuchung charakteristischer Elbeabschnitte mittels Clusteranalysen.....	66
6.4	Quantifizierung der zeitlichen Belastungsentwicklung im Filtrat.....	68
<b>7</b>	<b>Beschreibung von Elementverteilungen zwischen den Kompartimenten durch PLS-Modelle.....</b>	<b>71</b>
7.1	Vorhersagen von Elementkonzentrationen im Schwebstoff aus Sedimentwerten und umgekehrt.....	72
7.1.1	Untersuchung der Korrelationen von Elementen zwischen den Kompartimenten.....	72
7.1.2	Vorhersage von Elementkonzentrationen mit Hilfe der erstellten PLS-Modelle.....	77
7.1.3	Reduzierung und Optimierung der Anzahl der Variablen.....	80
7.1.4	Beurteilung der Vorhersagegüte der PLS-Modelle für Schwebstoffe und Sedimente.....	85
7.2	Vorhersage von Elementkonzentrationen im Filtrat aus Schwebstoffwerten.....	89
7.2.1	Untersuchung der Korrelationen von Elementen zwischen den Kompartimenten.....	89
7.2.2	Vorhersage von Elementkonzentrationen mit Hilfe der erstellten PLS-Modelle.....	92
7.2.3	Drei-Wege-PLS zur Vorhersage von Elementkonzentrationen im Filtrat.....	95
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>98</b>
<b>9</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>104</b>

## Anhang

## Abkürzungen

BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
ARGE Elbe	Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe
ELBIS	Elbe-Informationssystem
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
UBA	Umweltbundesamt
PFA	Poly-Fluor-Alkoxy
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
FRG	Forschungsreaktor Geesthacht
ICP	inductively coupled plasma
MS	mass spectrometry
OES	optical emission spectrometry
TXRF	total reflection X-ray fluorescence (analysis)
SCD	segmented-array charge-coupled device detector
CEM	channel electron multiplier
HF	high frequency
HKA	Hauptkomponentenanalyse (engl. PCA: principal components analysis)
HK	Hauptkomponente (engl. PC: principal component)
FA	Faktoranalyse
PARAFAC	parallel factor analysis
ALS	alternating least squares
PLS	partial least squares
PLSR	partial least squares regression
PRESS	predictive residual sum of squares
RMSEP	root mean squared error of prediction
SA	simulated annealing
[1]	Literaturhinweis

## Formelzeichen

$c$	Konzentration bzw. Gehalt eines Elements
$\mathbf{X}$	Matrix der unabhängigen Variablen
$\mathbf{Y}$	Matrix der abhängigen Variablen
$\mathbf{R}$	Restmatrix
$\mathbf{V}$	Matrix der Normierungsfaktoren
$\mathbf{X}_{\text{kal}}$	Kalibrationsmatrix
$\mathbf{X}_{\text{vor}}$	Vorhersagematrix
$\mathbf{x}$	Spaltenvektor aus $\mathbf{X}$
$x_{ij}$	Element einer zweidimensionalen $\mathbf{X}$ -Matrix
$x_{ijk}$	Element einer dreidimensionalen $\mathbf{X}$ -Matrix
$\mathbf{A}$	Matrix der Faktor-/Komponentenwerte
$\mathbf{B}$	Ladungsmatrix bzgl. der zweiten Dimension
$\mathbf{C}$	Ladungsmatrix bzgl. der dritten Dimension
$\mathbf{G}$	Core-Matrix
$m$	Anzahl der Zeilen einer Matrix
$n$	Anzahl der Spalten einer Matrix
$o$	Anzahl der Karten einer Matrix (dritte Dimension)
$d_{ij}$	Abstand zwischen zwei Objekten im mehrdimensionalen Raum
$\mathbf{B}$	Regressionskoeffizienten-Matrix
$\mathbf{t}$	Wertevektor des PLS-Modells von $\mathbf{X}_{\text{kal}}$
$\mathbf{w}$	Ladungsvektor des PLS-Modells von $\mathbf{X}_{\text{kal}}$
$\mathbf{u}$	Wertevektor des PLS-Modells von $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$
$\mathbf{q}$	Ladungsvektor des PLS-Modells von $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$
$p$	Wahrscheinlichkeit
$E$	Qualitätskriterium einer Vorhersage
$K$	Pearsonscher Korrelationskoeffizient
$T$	Kontrollparameter
$k$	Korrekturfaktor

## 1 Einleitung

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Weg aufzuzeigen, um durch eine leistungsfähige Umweltanalytik in Verbindung mit einer effizienten multivariat-statistischen Datenauswertung die Belastung eines Flusssystemes mit anorganischen Schadstoffen zu charakterisieren und zu bewerten. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, die gewonnenen Erkenntnisse klar interpretierbar darzustellen, um aus ihnen eventuell notwendige Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässerqualität ableiten zu können.

Das Untersuchungsobjekt war die Elbe, die bei Spindlermühle im Riesengebirge entspringt und bei Cuxhaven in die Nordsee mündet. Sie zählte Anfang der neunziger Jahre zu den am stärksten belasteten Flüssen Europas [1 – 3]. Die politischen Veränderungen in Osteuropa machten es jedoch erstmals möglich, in einer tschechisch-deutschen Kooperation, die Sanierung des gesamten Elbeeinzugsgebiets anzugehen. Damit Sanierungen effektiv betrieben werden konnten, musste zunächst der Belastungszustand des Elbeeinzugsgebiets sondiert und bewertet werden. Um also die Basis für Sanierungen zu schaffen und auch um die Sanierungen voranzutreiben, sowie deren Erfolg zu überprüfen, wurde im Jahr 1991 vom BMBF das umfangreiche Verbundforschungsprojekt „Elbe 2000“ ins Leben gerufen. Im Rahmen dieses Projektes wurden umfangreiche Beprobungen an der Elbe und ihren wichtigsten Nebenflüssen und Analyse einer großen Anzahl organischer und anorganischer Stoffen realisiert [4-15]. Den weitaus umfangreichsten Teil nahmen dabei Untersuchungen hinsichtlich der anorganischen Belastung des Elbehauptstroms ein, die unter Verantwortung des GKSS-Forschungszentrums durchgeführt worden waren, und in das sich die vorliegende Arbeit eingliedert. Kernpunkt der Arbeit war, die Art der Elementbelastungen zu beschreiben und zu bewerten, spezifische Belastungsmuster nach Elberegionen zu unterscheiden, zeitliche Veränderungen der Belastungsmuster darzustellen, sowie den Ursachen der Belastungen nachzugehen. Die Ergebnisse sollten die Basis für gezielte Maßnahmenvorschläge zur Verbesserung der Gewässerqualität und zur Etablierung eines effektiven Monitoringsystems für die Elbe bilden.

Zusammenfassend waren schwerpunktmäßig folgende Fragestellungen zu bearbeiten:

Charakterisierung der elbespezifischen Elementbelastung durch Unterscheidung zwischen geogenen und anthropogen beeinflussten Elementen.

Beschreibung der räumlichen Verteilung und zeitlichen Entwicklung der Elementbelastung.

Charakterisierung von Flussabschnitten hinsichtlich ihrer Elementverteilungsmuster.

Beschreibung und Vorhersage von Elementverteilungen zwischen den Flusskompartimenten zur Reduzierung des analytischen Aufwands.

Dafür musste zunächst eine ausreichende Datenbasis geschaffen werden. An über 100 Probennah-

mestellen entlang des Flusses von der Quelle bis zur Mündung wurden in mehreren Kampagnen zwischen 1992 und 1998 Proben aus dem Flusswasser und den Oberflächensedimenten entnommen und analysiert [14]. Die Wasserproben wurden vor der instrumentellen Analyse in gelöste und partikulär gebundene Phase aufgetrennt. Durch kombinierten Einsatz von vier Analysemethoden, bestehend aus Neutronenaktivierungsanalyse, Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse und Methoden mit induktiv gekoppelten Plasma (optische-Emissions-Spektrometrie, bzw. Massenspektrometrie) konnten bis zu über 60 Elemente in Sedimenten, Schwebstoffen und Filtraten bestimmt werden.

Das Konzept für die Probennahme und die Analytik wurde am GKSS-Forschungszentrum bereits zu Beginn des Verbundprojektes Anfang der neunziger Jahre entwickelt [16]. Zu diesem Zeitpunkt war jedoch noch keine effektive Datenauswertung zur Beantwortung der oben definierten Fragestellungen etabliert. Der innovative Charakter der vorliegenden Arbeit zeigt sich daher in der Entwicklung und Interpretation statistischer Modelle, die optimal angepasst zur Untersuchung und Modellierung der elbespezifischen Elementbelastung waren. In Folge dessen nimmt die statistische Auswertung der Analysedaten den weitaus größten Raum der Arbeit ein.

Zum Einsatz kamen Hauptkomponenten- und Faktoranalysen, um Korrelationen der Elemente untereinander, zwischen den Probennahmekampagnen und zwischen den Flusskompartimenten zu beschreiben. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die in der Literatur bisher wenig beschriebenen Mehrwege-Methoden gelegt. Diese erlaubten es, die Varianz von untereinander korrelierten Elementen zwischen Probennahmestellen, Kampagnen und Kompartimenten in einem einzigen Modell zu beschreiben. Clusteranalysen wurden zur Beschreibung von Ähnlichkeiten zwischen den Probennahmestellen eingesetzt, um hinsichtlich der Elementverteilung homogene Flussabschnitte zusammenzufassen und zu beschreiben. Regressionsmodelle, die mit der Methode der „partial least squares regression“ berechnet wurden, dienten zur Untersuchung und Vorhersage von Konzentrationsverhältnissen zwischen den Flusskompartimenten.

## 2 Das Einzugsgebiet der Elbe

### 2.1 Hydrographie des Elbelaufes

Das Einzugsgebiet der Elbe umfasst insgesamt 148.268 km<sup>2</sup>. Davon liegen in der Tschechischen Republik 50.176 km<sup>2</sup> und in der Bundesrepublik Deutschland 96.932 km<sup>2</sup>. Ein Rest von 1.160 km<sup>2</sup> entfällt auf Polen und Österreich (Bild 2.1). Die Elbe entspringt im Riesengebirge in einer Höhe von 1.383,6 m ü. NN, durchfließt zunächst in Nord-Süd-Richtung das Gebirge und Vorgebirge sowie die östlichen Teile des Böhmisches Kreidebeckens, biegt dann nach Westen und weiter nach Nordwesten ab. Bei Mělník fließt ihr linksseitig die Moldau (Vltava) als größter Nebenfluss zu. Bis zum Zusammenfluss von Elbe und Moldau umfasst das Einzugsgebiet der Oberen Elbe rund 13.714 km<sup>2</sup>. Durch Zufluss der Moldau vergrößert sich das Einzugsgebiet um rund 28.090 km<sup>2</sup> auf mehr als das Dreifache [17, 18].

Die Moldau entspringt im Böhmerwald als Kalte und Warme Moldau und entwässert vor allem den südlichen Teil der Tschechischen Republik. Der Flussabschnitt von der Quelle bis zur Talsperre Lipno kann mit einigen Ausnahmen (holzverarbeitende Industrie) als unbelastet angesehen werden und ist als Naturschutzgebiet ausgewiesen. Der mittlere Lauf der Moldau bis oberhalb von Prag wird durch eine Reihe von Talsperren reguliert (Moldaukaskade). Diese Talsperren beeinflussen grundsätzlich das gesamte Ökosystem und dienen unter anderem zur Wasserdurchflussregulierung und Energiegewinnung. Die Moldau ist mit einer Länge von 433,2 km und einem mittleren Abfluss von 150 m<sup>3</sup>/s an der Mündung in die Elbe der größte Wasserlauf auf dem Gebiet der Tschechischen Republik.

Die Jizera (Iser) mit einer Länge von 163,7 km entspringt an der tschechisch-polnischen Grenze zwischen dem Iser- und Riesengebirge und entwässert eine Fläche von 2.193 km<sup>2</sup>. Der mittlere Abfluss an der Mündung in die Elbe beträgt 26 m<sup>3</sup>/s. Weitere rechtsseitige Nebenflüsse sind die Ploučnice und Kamenice.

Weiter stromabwärts nimmt die Elbe den linksseitigen Nebenfluss Eger (Ohře) auf. Diese ist mit einer Länge von 291,3 km, einem Einzugsgebiet von 5.614 km<sup>2</sup> und einem mittleren Abfluss von 38 m<sup>3</sup>/s an der Mündung in die Elbe der viertgrößte Wasserlauf in der Tschechischen Republik. Die Eger entspringt im Fichtelgebirge in Bayern. Im Oberlauf der Eger oberhalb der Stadt Cheb (Eger) befindet sich die Talsperre Skalka. Weitere Talsperren – Kadaský Stupeň und Nechranice – liegen in ihrem Mittellauf.

Die Bílina entspringt im Erzgebirge, entwässert eine Fläche von 1.072 km<sup>2</sup> und mit ihrem mittleren Abfluss von 5,0 m<sup>3</sup>/s gehört sie zu den hydrologisch kleinen, hinsichtlich der Belastung aber bedeutsamen Zuflüssen der Elbe.

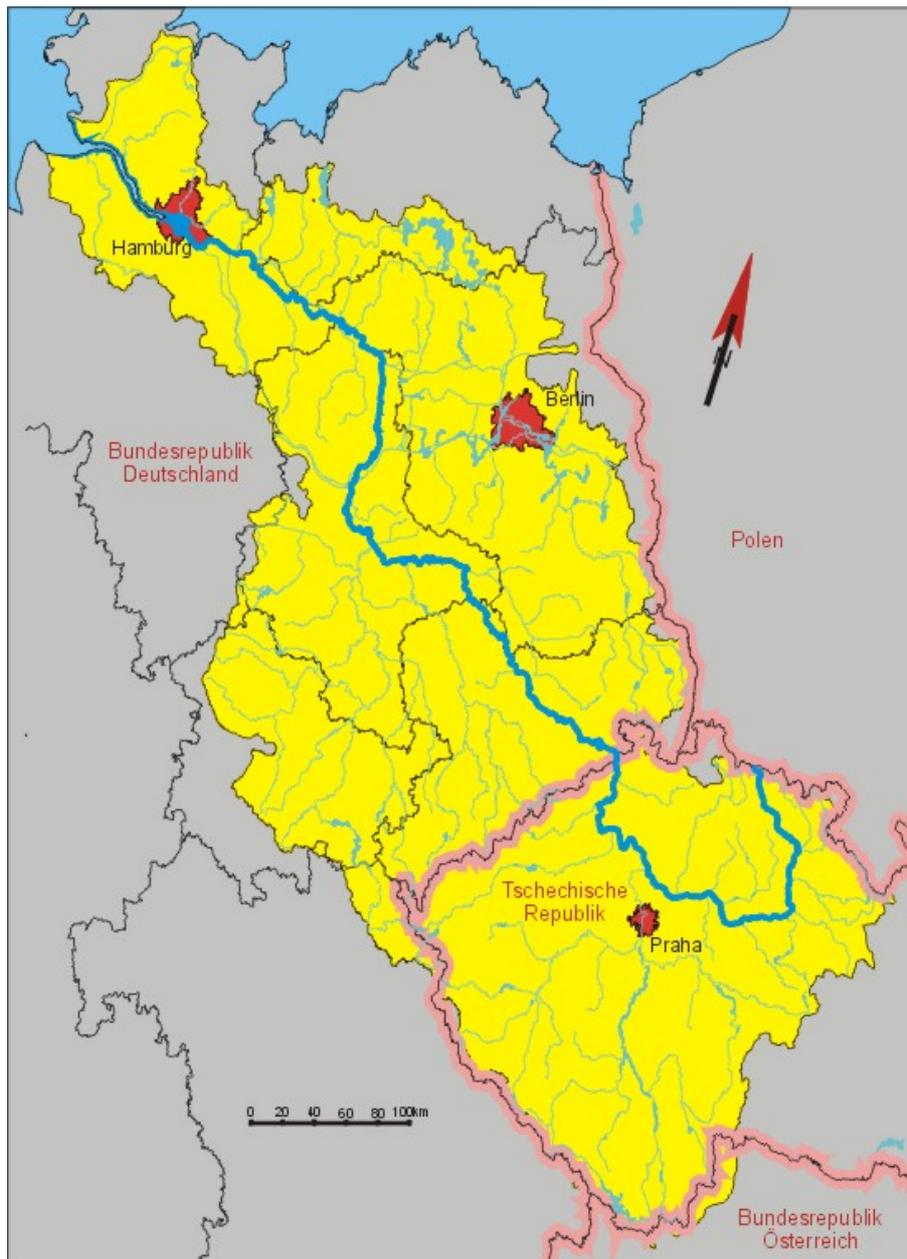


Bild 2.1 Das Einzugsgebiet der Elbe.

Mit den Zuflüssen von Eger, Iser, Bilina, Ploučnice und Kamenice werden bis zur tschechisch-deutschen Grenze 63,6 % der Gesamtfläche der Tschechischen Republik entwässert. Ab dem Eintritt der Elbe in das Bundesland Sachsen beginnt die in Deutschland gültige Elbekilometrierung mit dem Elbe-km 0 (km D-0). Sie beginnt im Grenzbereich am linken Ufer, da die Elbe hier auf einer Länge von 3,43 km die gemeinsame Grenze bildet. Auf deutscher Seite durchfließt die Elbe zunächst das Elbsandsteingebirge, nimmt anschließend, bis Lutherstadt Wittenberg, einen nordwestlich gerichteten Verlauf. Auf dieser Strecke verlässt sie das Mittelgebirge, durchquert das vorgelagerte Bergland und tritt nördlich von Meißen in das norddeutsche Tiefland ein. Kurz oberhalb von

Wittenberg fließt die Schwarze Elster von Osten kommend in die Elbe. Das Einzugsgebiet der Schwarzen Elster von 5.705 km<sup>2</sup> umfasst im Oberlauf auch Teile der Oberlausitz. Der mittlere Abfluss an der Mündung in die Elbe beträgt 28 m<sup>3</sup>/s. Weiter stromabwärts nimmt die Elbe die linksseitigen Nebenflüsse Mulde und Saale auf, die die Nordteile des Erzgebirges (Mulde) bzw. Fichtelgebirges, des Frankenwalds und Thüringer Walds (Saale) entwässern.

Tabelle 2.1 Angaben zu geographischen bzw. geologischen Regionen im Einzugsgebiet der Elbe.

<i>Flusssystem</i>	<i>Geographische Regionen</i>
<b>Elbe (vor Moldaumündung)</b>	Riesengebirge, Adlergebirge, Isergebirge, Eisengebirge, Böhmisches Kreidebecken
Iser	Isergebirge, Riesengebirgsvorland
Moldau	Böhmerwald, Grazner Bergland, Budweiser Becken, Böhmischemährische Höhe, Mittelböhmisches Stufenland, Mittelböhmisches Waldgebirge, Oberpfälzer Wald, Pilsner Becken
Eger	Fichtelgebirge, Egerer Becken, Tepler Hochland, Erzgebirge, Egerniederung
Bílina	Erzgebirge, Böhmisches Mittelgebirge
<b>Elbe (Moldaumündung bis zur Staatsgrenze D/CZ)</b>	Fichtelgebirge, Erzgebirge, Tepler Hochland, Böhmisches Mittelgebirge, Lausitzer Gebirge, Elbsandsteingebirge
Schwarze Elster	Lausitzer Bergland, Lausitzer Hügelland, Großenhainer Pflege, Lausitzer Grenzwall, Elsterniederung
Vereinigte Mulde	Mittelsächsisches Lösshügelland, Leipziger Bucht, Düben-Dahleener Heide
Freiberger Mulde	Osterzgebirge, Mittelerzgebirge, Mulde-Lösshügelland, Mittelsächsisches Lösshügelland
Zwickauer Mulde	Westerzgebirge, Mittelerzgebirge, Erzgebirgisches Becken, Mulde-Lösshügelland,
Saale	Fichtelgebirge, Frankenwald, Elstergebirge, Vogtland, Thüringer Schiefergebirge, Thüringer Wald, Thüringer Becken, Eichsfeld, Goldene Aue, Altenburger Lösshügelland, Leipziger Tieflandsbucht, Ostharz
Ilm	Thüringer Wald, Ilm-Saale-Platte, Thüringer Becken
Unstrut	Thüringer Becken, Eichsfeld, Südharz, Goldene Aue
Weiße Elster	Elstergebirge, Vogtland, Altenburger Lösshügelland, Leipziger Tieflandsbucht, Ostthüringer Schiefergebirge
Pleiße	Erzgebirgsvorland, Altenburger Lösshügelland, Leipziger Tieflandsbucht
Parthe	Leipziger Tieflandsbucht
Havel	Mecklenburgische Seenplatte, Uckermark, Lausitzer Bergland, Ober- und Niederlausitz, Spreewald, Fläming, Fiener Bruch, Havelland, Rhinluch
Spree	Lausitzer Bergland, Oberlausitz, Oberlausitzer Heide- und Teichgebiet, Niederlausitz, Lausitzer Grenzwall, Niederlausitz, Spreewald
<b>Elbe (unterhalb der Havelmündung)</b>	Prignitz, Mecklenburgische Seenplatte, Lüneburger Heide, Stader Geest, Schleswig-Holsteinische Geest

Die Mulde mit einem Einzugsgebiet von 7.400 km<sup>2</sup> hat an der Mündung in die Elbe einen mittleren Abfluss von 73 m<sup>3</sup>/s. Das Einzugsgebiet der Saale umfasst 24.079 km<sup>2</sup> und ist damit nach Moldau

und Havel das drittgrößte Flussgebiet im Stromnetz der Elbe. Sie hat einen mittleren Abfluss von  $115 \text{ m}^3/\text{s}$ . Südöstlich von Wittenberge mündet die Havel in die Elbe. Die Havel entwässert große Teile des Landes Brandenburg einschließlich Berlin. Mit dem Einzugsgebiet der Spree nimmt die Havel das Niederschlagswasser bis hin zum Lausitzer Bergland auf. Das Gesamteinzugsgebiet der Havel ist mit  $24.096 \text{ km}^2$  etwas größer als das der Saale. Der mittlere Abfluss an der Mündung in die Elbe beträgt  $115 \text{ m}^3/\text{s}$ . Insgesamt umfasst das Einzugsgebiet der hier beschriebenen deutschen Elbenebenflüsse eine Fläche von ungefähr  $86.000 \text{ km}^2$ . Die gesamte Fließstrecke summiert sich dabei auf annähernd  $2.500 \text{ km}$ . Wichtiger als die mittleren Abflüsse waren für die vorliegende Arbeit die konkreten Abflüsse, die zur Zeit der Probennahmen an den großen Nebenflüssen und an der Elbe geherrscht haben. Eine Tabelle mit den jeweiligen Abflussdaten ist im Anhang II zu finden.

Unterhalb der Havelmündung bis zur Mündung in die Nordsee hat die Elbe einen nordwestlich gerichteten Verlauf. Die wichtigsten Nebenflüsse unterhalb der Havelmündung sind die Aland, die Jeetzel, die Ilmenau, und die Oste linksseitig, und die Elde, Sude und Stör rechtsseitig.

Das Einzugsgebiet der deutschen Elbenebenflüsse schließt auf Grund seiner Ausdehnung eine außerordentliche Vielzahl geographischer und landschaftlicher Regionen ein und ist dem entsprechend ebenso vielfältig hinsichtlich des auftretenden geogenen Hintergrundgesteins (Tabelle 2.1). Die Palette reicht dabei von verschiedenen Graniten (z. B. Einzugsgebiet der Zwickauer Mulde) über auftretenden Buntsandstein (z. B. Einzugsgebiet der Weißen Elster oder Saale) bis hin zu Kiesen und Sanden, bedingt durch glazigene Bildungen (z. B. Einzugsgebiet der Havel oder Spree) [19].

## 2.2 Gewässerbelastungen

Bis zum Beginn der neunziger Jahre gelangten ungenügend oder überhaupt nicht behandelte kommunale, industrielle und landwirtschaftliche Abwässer in der Tschechischen Republik und der ehemaligen DDR in das Einzugsgebiet der Elbe und sorgten für eine hohe Belastung der Gewässer. Die Wasserbeschaffenheit der Elbe entsprach 1989 etwa der maximalen Belastung des Rheins zu Beginn der 70er Jahre.

Die Belastungen mit Schwermetallen und organischen Verbindungen resultierten aus Bergbauaktivitäten an den tschechischen und deutschen Nebenflüssen ebenso wie aus Industriestandorten im Einzugsgebiet. Hinzu kommen Schadstoffe aus kommunalen Abwässern und Belastungen durch diffuse Quellen aus der Landwirtschaft oder Auswaschungen von versiegelten Flächen (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Angaben zu wichtigen Industriezweigen und bedeutenden Industriestandorten ausgewählter Flüsse im Einzugsgebiet der Elbe.

<i>Elbe bzw. Elbenebenflüsse</i>	<i>Wichtige Industriezweige</i>	<i>Bedeutende Industriestandorte</i>
<b>Elbe (Quelle bis zur Moldaueinmündung)</b>	Chemische Industrie, Textilindustrie, Lederherstellung, Glas- und Keramikindustrie, Metallindustrie	Synthesia Pardubice Spolana Neratovice
Iser	Metallindustrie	Škodawerke Mladá Boleslav
Moldau	Chemische Industrie, Zellstoff- und Papierindustrie, Metallindustrie,	Zellstoff- und Papierfabrik Všetní Kauèuk Kralupy n. Vlt. Aktivita Kazníjov Metallverarbeitung in Plzeò Příbram, Králův Dvůr und Rokycany
Eger	Glas- und Keramikindustrie Chemische Industrie, Braunkohlenverarbeitung, Metallindustrie, Lederherstellung, Pelzverarbeitung, Glasindustrie	Glas BOHEMIA in Svitlá Chemiebetrieb Sokolov Braunkohlenbergbau Sokolov und Chomutov Kohleverarbeitung in Vøesová
Bílina	Chemische Industrie Braunkohleverarbeitung	Chemopetrol Litvínov Spolchemie Ústí n. L. Braunkohlenbergbau Most und Litvínov Kohleverarbeitung in Ústí n. L.
<b>Elbe (Moldaumündung bis zur Staatsgrenze D/ČR)</b>	Chemische Industrie, Zellstoff- und Papierindustrie	Lovochemie Lovosice Zellstoff- und Papierfabrik Šteti Metallverarbeitung in Povrly
Schwarze Elster	Chemische Industrie Braunkohlenbergbau	BASF Schwarzheide Lausitzer Bergbaurevier
Vereinigte Mulde	Chemische Industrie, Papierindustrie, Braunkohlenbergbau	Chemiepark Bitterfeld-Wolfen, Papierfabrik Trebsen, Mitteldeutsches Braunkohlenrevier
Freiberger Mulde	Papierindustrie, Metallindustrie, Lederindustrie, ehem. Bergbau (Uran, Metalle)	Papierfabrik Kriebstein, SAXONIA in Freiberg und Halsbrücke FORON Niederschmiedeberg Sämischleder Nossen
Zwickauer Mulde	Chemische Industrie, Metallindustrie, Textilindustrie, ehem. Bergbau (Uran, Metalle)	Baufeld Raffinerie, VW-Werk Mosel, Spindelfabrik Neudorf, Schiesser Sachsen AG Niederfrohna
Saale	Chemische Industrie Zellstoff- und Papierindustrie Metallindustrie Braunkohlenbergbau	BUNA SOW; LEUNA-Werke, Dow Deutschland Leuna, Solvay Alkali Bernburg, Sodawerke Staßfurt, Addinol Lützenkendorf Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal in Blankenstein Aluhett Hettstedt, Mansfeld Kupfer- und Messing GmbH Mitteldeutsches Braunkohlenrevier

Nicht nur aktuelle Einleiter stellten eine Gefährdung für die Gewässerqualität dar, sondern auch Altstandorte, Altablagerungen und Deponien kamen und kommen als Schadstoffquellen in Be-

tracht. Umfassende Erhebungen zur Altlastensituation in den Partnerstaaten Tschechische Republik und Bundesrepublik Deutschland haben insgesamt 33 bedeutende Altlastenstandorte und 15 Deponien ausgewiesen [20 - 23]. Aufgrund möglicher Verunreinigungen des Bodens und Grundwassers werden viele dieser Deponien und Altlasten auch in Zukunft unmittelbare Risiken für die Elbe darstellen. Die größten Schadenspotentiale liegen bei Bitterfeld-Wolfen, Magdeburg-Rothensee, BUNA und Leuna.

### 3 Probennahme und Analytik

Die umfangreichen Daten, die die Grundlage für die detaillierte statistische Auswertung im Rahmen der vorliegenden Arbeit bildeten, wurden im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen“ von der Abteilung „Elementspuren- und Elementspezies-Analytik“ (AES) des GKSS-Forschungszentrums erhoben [14]. Dieses Projekt beinhaltete insgesamt drei Probennahmekampagnen für Sedimente und fünf für Filtrate/Schwebstoffe, die jeweils das gesamte Längsprofil der Elbe von der Quelle im Riesengebirge bis zur Mündung in die Nordsee umfassten. Mit Hilfe der eingesetzten analytischen Verfahren konnten bis zu 40 Elemente in gelöster Form und ca. 60 Elemente in partikulär gebundener Form bestimmt werden. Es wurde darauf Wert gelegt, ein möglichst breites Spektrum an Elementen zu analysieren und zwar in hoher räumlicher Auflösung, um erstmals einen kompletten Überblick über die typische Elementverteilung in der Elbe zu erhalten. Die Abstände zwischen den Probennahmestellen im Längsschnitt im limnischen Teil betragen ca. 20 bis 30 km. Im Tidebereich wurde das Elbewasser deutlich dichter beprobt: Abstände von 1 bis 5 km. Einen Überblick über den Umfang des Datenmaterials gibt Tabelle 3.1. Eine komplette Auflistung der Probennahmestellen für Sediment- und Wasserproben befindet sich in Anhang I.

Tabelle 3.1 Überblick über die Elbelängsprofilkampagnen.

<i>Kampagne</i>	<i>Kompartiment</i>	<i>Elemente</i>	<i>Probennahmestellen</i>
Wasser			
Okt. 93	gelöst	28	102
	partikulär gebunden	58	
Mai 94	gelöst	29	107
	partikulär gebunden	61	
Sep. 95	gelöst	41	114
	partikulär gebunden	60	
Apr 96	gelöst	33	114
	partikulär gebunden	60	
Sep./Dez. 98	gelöst	41	117
	partikulär gebunden	62	
Sediment			
Okt. 92	partikulär gebunden	59	80
Okt. 95	partikulär gebunden	59	82
Okt. 98	partikulär gebunden	64	82

Aus dem umfangreichen Datenmaterial wurden für die verschiedenen statistischen Auswertever-

fahren verschiedene Datenmatrizen zusammengestellt. Für Auswertemethoden, mit denen Proben aus verschiedenen Kampagnen oder Kompartimenten gemeinsam ausgewertet wurden, mussten Matrizen so zusammengestellt werden, dass sie die gleichen Elemente in Spalten und möglichst die gleichen Probennahmestellen in Zeilen enthielten. Die für eine Auswertung verwendeten Probennahmestellen und Elemente werden an der entsprechenden Stelle vor den dazugehörigen Ergebnissen der Auswertung erläutert.

### 3.1 Probennahme und -aufbereitung

#### *Wasserproben*

Die Planung der Flusswasserbeprobung erfolgte unter dem Gesichtspunkt, möglichst eine Momentaufnahme der Wasserbeschaffenheit der Elbe zum jeweiligen Beprobungszeitraum zu erhalten. Es galt daher, die Kampagne in einem engen Zeitraum und unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde die Beprobung von einem Hubschrauber aus durchgeführt, der die gesamte Elbe von der Mündung zur Quelle – also entgegen der fließenden Welle – innerhalb von drei Tagen abflog. Im mittleren Teil der Elbe wurde am linken und rechten Ufer beprobt, um eventuelle Unterschiede der Wasserbeschaffenheit im Querprofil als Folge von Einleitungen durch die Nebenflüsse und verzögerter Querdurchmischung zu erfassen.

Als Probennahmegefäße dienten 2 L Polyethylenflaschen, die auf Acrylglasschöpfgeräten angebracht waren. Sie wurden gereinigt, eine Woche lang mit angesäuertem Reinstwasser konditioniert und vor der Verwendung nochmals mit Reinstwasser gespült [24].

Innerhalb weniger Stunden nach der Probennahme wurden die Proben mittels Druckfiltration über 0,4 µm Nucleoporefilter in gelöste und partikulär gebundene Phase (Filtrat und Schwebstoff) getrennt. Die Abtrennung der gelösten von der partikulär gebundenen Phase erschien sinnvoll, da für viele Spurenstoffe um Größenordnungen unterschiedliche ökotoxikologische Verhaltensweisen in den beiden Phasen nachweisbar sind [25, 26]. Eine getrennte Analyse der Elementgehalte in diesen Phasen erhöht die Aussagekraft der Untersuchung hinsichtlich der Bewertung der Wasserqualität.

Anschließend wurden die Filtrate mit HNO<sub>3</sub> angesäuert und bei 4° C bis zur Analyse aufbewahrt. Die Filter wurden in zwei gleiche Hälften geteilt, getrocknet und gewogen. Die eine Hälfte wurde mittels INAA ohne weitere Behandlung analysiert, die andere für die Analyse mit der TXRF und den ICP-Verfahren einem Totalaufschluss zugeführt.

#### *Sedimentproben*

Auch das Oberflächensediment des Elbestroms wurde durchgehend von der Mündung bis zur Quelle beprobt, im mittleren Abschnitt am linken und rechten Ufer, um den Einfluss der großen Nebenflüsse auf die Sedimentqualität näher zu untersuchen. Die Probennahme erfolgte mittels eines

modifizierten Flachgreifers. Um möglichst frische Sedimente (rezente Sedimente), die den aktuellen Stand der Belastung wiedergeben, zu erhalten, wurden nur die obersten 2 cm der Sedimentschicht beprobt. An jedem Probenahmeort wurden Oberflächensedimentproben von verschiedenen Stellen innerhalb einer 50 m breiten Fläche entnommen und in einem Teflongefäß mit einem Teflonstab zu einer homogenen Mischprobe verarbeitet. Die Mischproben wurden in gereinigte 500 mL-Polyethylengefäße gefüllt und gekühlt bei einer Temperatur von 4° C transportiert. Schließlich wurden sie bei -40° C bis zur weiteren Aufbereitung gelagert.

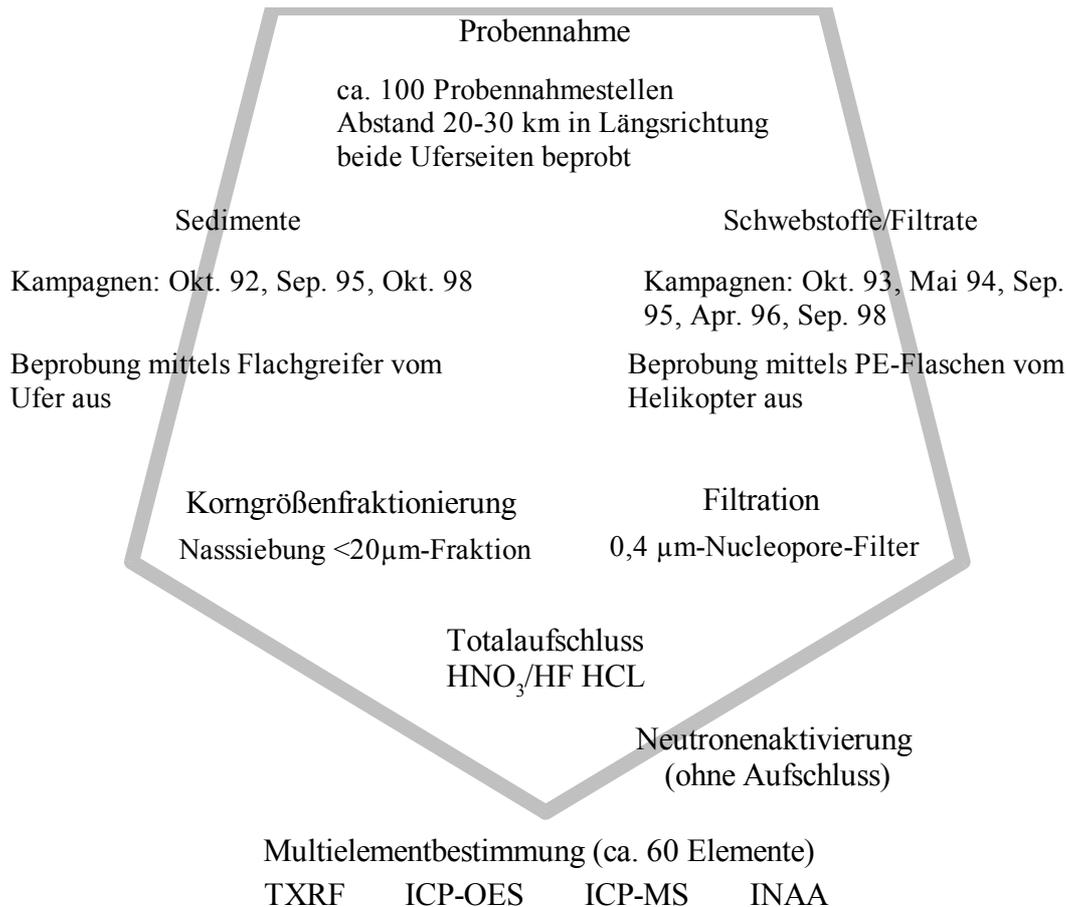


Bild 3.1 Schematische Darstellung der Probennahme- und Analysestrategie.

Die Gewinnung der <20 µm Fraktion aus der Gesamtprobe erfolgte nach Ackermann [27, 28]. Dafür wurden die tiefgekühlten Proben gefriergetrocknet und im Achatmörser homogenisiert. Eine Teilprobe von 15-20 g (je nach Feinkornanteil, in Einzelfällen auch bis zu 150 g) wurden in Kunststoffsieben der Maschenweite 600-200 µm trocken gesiebt. Die anschließende Nasssiebung mit Reinstwasser erfolgte im Ultraschallbad mit Polyethylengazzen der Maschenweite 63 und 20 µm. Die so erhaltene Fraktion wurde eine halbe Stunde lang zentrifugiert, abdekantiert und anschließend erneut gefriergetrocknet. Zur Lagerung wurden die Proben in Polystyrolgefäße überführt und tiefgefroren.

### *Aufschluss der Feststoffproben*

Unabdingbare Voraussetzung für die Analyse möglichst vieler Elemente ist ein vollständiger Aufschluss der Feststoffphasen. Im Rahmen von Voruntersuchungen wurde dafür ein HNO<sub>3</sub>/HF Druckaufschluss unter Mikrowelleninduktion mit Abrauchen und Wiederaufnahme mit HCl für geeignet befunden [24, 29, 30].

Für den Aufschluss wurde das Mikrowellensystem von Milestone (Intec Laborgeräte Vertriebs GmbH, Uhlingen) mit Hochdruck-Teflon-PFA-Gefäßen (50 mL, 200 bar) verwendet. Zu 70–150 mg Feststoffprobe wurde eine Mischung aus HNO<sub>3</sub> und HF im Volumenverhältnis 2:1 gegeben und anschließend folgende Mikrowellenprogramme angewendet: 250 W für 2 min, 0 W für 30 s, 500 W für 3 min, 0 W für 30 s, 600 W für 3 min, 0 W für 30 s, 700 W für 2 min, 0 W für 30 s, 800 W für 2 min, 250 W für 5 min. Nach Abkühlen der Gefäße erfolgte ein Eindampfen der Lösungen bis zu Trockne mit der Einstellung 150 W für 75 min. Anschließend wurden evtl. vorhandene Fluoride nach Zugabe von 2 mL HCl und 2 mL Reinstwasser unter Erwärmung mit 250 W für 20 min in Lösung gebracht und mit Reinstwasser auf 25 mL aufgefüllt.

## **3.2 Analytik - Methodenvergleich**

Um die Analyse einer maximalen Anzahl von Elementen zu ermöglichen, wurden die Proben mit vier Multielementmethoden, nämlich der TXRF, ICP-OES, ICP-MS und INAA, analysiert (Anhang III). Durch einen Abgleich der Messergebnisse aus allen vier Methoden für jede einzelne Probe wurden schließlich die Datentabellen mit den endgültigen Konzentrationswerten zusammengestellt [31, 32]. Dabei wurde nach folgenden Kriterien vorgegangen:

Mittelwertbildung, wenn verschiedene Methoden vergleichbare Ergebnisse lieferten.

Verwendung des Ergebnisses einer einzelnen Methode, wenn das entsprechende Element mit den übrigen Methoden nicht oder sehr schlecht zu analysieren war.

Im Folgenden wird auf die einzelnen analytischen Methoden und ihren Stellenwert innerhalb des analytischen Verfahrens kurz eingegangen.

### **3.2.1 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF)**

Dringt Röntgenstrahlung aus Luft oder Vakuum in Materie (z.B. Quarzprobenträger) ein, so wird sie an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren (Luft) und dem optisch dünneren Medium (Quarz) reflektiert und gebrochen. Trifft die Strahlung unterhalb des kritischen Winkels  $\alpha_{\text{krit}}$  auf die Materie auf, hat dies eine drastische Verringerung der Eindringtiefe (von einigen  $\mu\text{m}$  zu wenigen nm) und praktisch Totalreflexion der Röntgenstrahlung zur Folge. Ein optisch polierter Quarzträger führt auf Grund seiner hohen Reflektivität unter Totalreflexions-Bedingungen zu einer drastischen

Reduktion des spektralen Untergrundes und bildet daher die Basis für die Mikro- und Spurenanalyse mit Hilfe der TXRF. Die Totalreflexion wird charakterisiert durch die Bildung von stehenden Röntgenwellen über Grenzflächen und innerhalb oberflächennaher Schichten. Dadurch werden die Atome des Analyten auf der Quarzplatte angeregt und senden ihrerseits Fluoreszenz-Strahlung aus. Da die Partikel auf der Oberfläche zweifach angeregt werden, nämlich durch den einfallenden und den reflektierenden Strahl, ist die Fluoreszenzintensität unter Totalreflexions-Bedingungen verdoppelt [35 – 38].

Die polychromatische Strahlung der Röntgenröhre wird über einen Spiegel und/oder Monochromator auf den Probenträger gelenkt. Der Spiegel filtert die höher energetische Bremsstrahlung aus dem Spektrum, indem er sie durch Streuung und Absorption vernichtet. Die resultierende Fluoreszenz-Strahlung wird gewöhnlich mit einem Si(Li)-Halbleiterdetektor in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator nachgewiesen. Der Detektor ist senkrecht über dem Probenträger in einem Abstand von wenigen Millimetern über der Probe montiert.

Innerhalb des Verbundverfahrens stellt die TXRF mit ihren speziellen analytischen Eigenschaften eine Kontrolle und Ergänzung vor allem zu den Techniken mit induktiv gekoppeltem Plasma dar, da sich die Methoden hinsichtlich möglicher Quellen für systematische Fehlerquellen – v.a. auf Grund der unterschiedlichen Kalibrationstechniken – unterscheiden. Die TXRF wird an kleinen Probenvolumina von wenigen  $\mu\text{L}$  bzw. einigen Nanogramm bis Mikrogramm durchgeführt. Auf Grund dieser geringen Probenmengen werden Absorptions- und „Enhancement“-Effekte minimiert, so dass für die Kalibrierung eine konstante Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität und der Ordnungszahl erhalten bleibt. Die Kalibrierkurve ist daher unabhängig von der Probenmatrix. Der Verlauf der Kurve wird lediglich durch die Empfindlichkeiten der einzelnen Elemente bestimmt. Die Kalibrierung wird einmal während der Installation durchgeführt und behält ihre Gültigkeit, solange keine wesentlichen Komponenten des Spektrometers ausgetauscht werden. Die Quantifizierung einer Multielementanalyse wird durch Hinzufügen eines Einzelelementstandards, der als interner Standard dient, ermöglicht [39, 40].

Für die TXRF-Analysen wurde ein EXTRA II Spektrometer der Firma Atomika Instruments eingesetzt. Es besteht aus einem gesteuerten HF-Generator, Molybdän- und/oder Wolfram-Anoden-Röntgenröhren und einem QX2000 Analysensystem der Firma Link Analytical mit einem  $80\text{ mm}^2$  Si(Li)-Detektor, der eine Energieauflösung von 155 eV bei 5,9 keV hat. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 50 kV mit einer der Zählrate angepassten Stromstärke zwischen 5 und 8 mA betrieben. Die Probenlösungen wurden zur Quantifizierung mit einem internen Standard (hier eine Cobalt-Standardlösung) versetzt. Von den flüssigen Proben wurden einige  $\mu\text{L}$  auf einen gereinigten, polierten Quarzprobenträger aufgetropft, eingetrocknet und automatisch gemessen. Für

eine Messung wurden je nach vorliegender Konzentration 30-50 min benötigt. Je nach Ordnungszahl der Elemente wurden K- und/oder L-Linien zur Elementbestimmung herangezogen.

### 3.2.2 Methoden mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, ICP-MS)

Das Prinzip des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) beruht auf der elektrodenlosen Erzeugung eines Plasmas, das durch induktive Kopplung mit einem starken Magnetfeld gebildet wird. Die Plasmafackel wird dabei innerhalb einer von einem Hochfrequenzgenerator mit Energie versorgten Spule gehalten. Durch drei ineinander stehende konzentrische Rohre (die beiden äußeren aus Quarzglas, das innere aus Aluminiumoxid) wird ein Strom aus Argongas in die Spule geleitet. Im eingeschalteten Hochfrequenzfeld werden anfänglich durch Funken hoher Energiedichte freie Ladungsträger erzeugt, die im elektromagnetischen Feld Energie aufnehmen und diese auf die Atome des Plasmagases übertragen. Das Gas wird dabei auf Temperaturen von 6000 bis 10000 K erhitzt und ist in der Lage, Energie auf ein axial eingebrachtes Aerosol, in dem sich die Analyten befinden, zu übertragen, wodurch die Atome des Analyten angeregt, bzw. ionisiert werden [41].

Die Detektion der Analyten erfolgt bei der ICP-OES (~Optische Emissions-Spektrometrie) und bei der ICP-MS (~Massenspektrometrie) auf unterschiedliche Weise. In der ICP-OES wird die charakteristische Emissionsstrahlung der im Plasma angeregten Atome und Ionen durch optische Bauteile aufgetrennt und mit einem Echelle-Spektrometer gemessen. In der ICP-MS wird das Plasma im Wesentlichen zur Erzeugung von Ionen genutzt, die nachfolgend in einer Ionenoptik gebündelt und im Massenspektrometer nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert werden [42, 43, 44].

Die ICP-OES und insbesondere die ICP-MS spielen für die Routineanalytik in aquatischen Kompartimenten eine bedeutende Rolle auf Grund der großen Anzahl nachweisbarer Elemente, niedriger Nachweisgrenzen (insbes. ICP-MS), eines Messbereichs von bis zu 8 Größenordnungen und der großen Messkapazität, d.h. der Möglichkeit, viele Elemente in einem Verfahrensschritt zu bestimmen. Einen Nachteil gegenüber der TXRF und der INAA stellt jedoch der für eine vergleichbare Anzahl zu analysierender Elemente höhere Kalibrieraufwand dar. Damit verbunden sind Fehlerquellen, die sich auf die Präzision und Richtigkeit der Analyseergebnisse auswirken können [45].

Die ICP-OES-Analysen wurden an einem Perkin Elmer OPTIMA 3000 mit Echelle Spektrometer und SCD (segmented-array charge-coupled device detector) durchgeführt. Der Echelle-Polychromator bildet den Spektralbereich von 167 bis 782 nm zweidimensional auf die Oberfläche zweier Siliciumdetektoren ab. Das Instrument wurde unter Normalbedingungen mit einem Argongasfluss von 15 L/min, Hilfsgasfluss 1 /min und Zerstäubergasfluss 0,9 bis 1,1 L/min betrieben. Als HF-Leistung wurden 1100 W eingesetzt. Die Zufuhrate der Probenlösung der peristaltischen Pumpe

wurde auf 1 mL/min eingestellt. Die Messzeit für die Impulsregistrierung variiert automatisch zwischen 2 und 20 Sekunden. Für die Quantitative Auswertung der Spektrallinien wurden die Peakhöhen verwendet. Für die Analyse jedes Elements wurden möglichst zwei Linien benutzt. Es erfolgten mindestens drei Wiederholungsmessungen.

Für die ICP-MS-Messungen wurde ein Perkin Elmer Sciex ELAN 5000 mit Quadrupolmassenfilter und CEM (channel electron multiplier) eingesetzt. Das Plasma wurde mit 15 und 0,8 L/min Argonstrom und einer HF-Leistung von 1000 W betrieben. Der Zerstäubergasfluss wurde zwischen 0,8 und 1,1 L/min optimiert. Zur Probenlösungszufuhr wurden eine peristaltische Pumpe und ein Cross-Flow-Zerstäuber bei einer Flussrate von 1,2 ml/min verwendet. Um mögliche Störungen durch Molekülinterferenzen besser zu erkennen, wurden für die Analysen jedes Elements möglichst zwei Isotopenmassen benutzt. Die Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt.

### 3.2.3 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA)

Bei der Neutronenaktivierungsanalyse wird die Erzeugung von radioaktiven Isotopen durch neutroneninduzierte Kernreaktionen zur Identifizierung und quantitativen Analyse von Elementen genutzt [46, 47]. Die Probe wird dabei z.B. mit thermischen Neutronen aus einem Kernreaktor oder mit Neutronen, die beim spontanen Zerfall schwerer Nuklide entstehen, bestrahlt. Durch den Einfang eines Neutrons in den Kern bildet sich ein Zwischenkern (Compound-Kern). Abhängig von der Neutronenenergie und der elementaren Zusammensetzung des bestrahlten Materials gibt der Compound-Kern seine Energie innerhalb von etwa  $10^{-12}$  s über einen oder mehrere Zerfallsprozesse ab. Der radioaktive Kern zerfällt mit einer Halbwertszeit  $T_{1/2}$  unter Aussendung eines Elektrons oder Positrons. Diese Zerfälle werden fast immer von  $\gamma$ -Strahlung begleitet, die für analytische Zwecke z.B. mit einem energiedispersiven Spektrometer mittels Germanium-Halbleiterdetektoren gemessen werden kann. Das zu bestimmende Element wird dabei durch Energie und Intensität der zugehörigen Emissionslinien im  $\gamma$ -Spektrum identifiziert und quantifiziert.

Die INAA hat gegenüber den anderen Analysenmethoden einige Vorteile, die ihre besondere Stellung innerhalb des Verbundverfahrens hervorheben. Da für Feststoffproben keinerlei Aufschluss notwendig ist, fällt eine oft bedeutende Fehlerquelle des analytischen Prozesses weg. Weiterhin eignet sie sich sehr gut als Referenzmethode zur Kontrolle anderer Methoden, da sie sehr empfindlich ist und nur gering matrixabhängig. Da sie außerdem zerstörungsfrei arbeitet, können nach einer Abklingzeit dieselben Proben mit den anderen Analyseverfahren untersucht und verglichen werden. Ihre besondere Stärke gegenüber den übrigen Methoden zeigt die INAA auch bei Schwebstofffiltern mit geringer Beladung und bei der Analytik der Lanthanoide und Actinoide. Hingegen ist sie bei flüssigen Proben gegenüber der anderen drei Verfahren benachteiligt, da flüssige Proben vor der

Analyse mittels INAA erst gefriergetrocknet werden müssen, was sich teilweise deutlich auf den analytischen Gesamtfehler niederschlägt [48, 49].

Die INA-Analyse wurde am Forschungsreaktor Geesthacht (FRG 1) durchgeführt. Dazu wurden trockene Proben in Polyethylenkapseln oder mit Aluminium ummantelten Quarzgefäßen im Neutronenfluss 2 bis  $13 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$  bestrahlt. Der Neutronenfluss wurde über Eisen-, Nickel- und Aluminiumfolien, die gleichzeitig mit den Proben bestrahlt wurden, bestimmt. Entsprechend den Halbwertszeiten der untersuchten Radioisotope wurden die Proben zwischen 1 Minute und 3 Tagen aktiviert. Nach unterschiedlich langer Abklingzeit wurden sie mit Hilfe eines Probenwechslers, eines HPGe-Detektors und eines speziellen Computerauswerteprogramms gammaspektroskopisch analysiert.

### 3.3 Qualität der Analysedaten

Praktisch alle Methoden zur statistischen Datenauswertung, die in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden, basieren auf der Analyse von Varianzen von Elementkonzentrationen, d.h. räumlicher, zeitlicher oder Konzentrationsschwankungen zwischen den Kompartimenten. Diese Analysen konnten demnach durch zufällige Konzentrationsschwankungen, die durch den analytischen Gesamtfehler – einschließlich Probennahmefehler – zustande kommen, beeinflusst werden. Der Geräte abhängige Analysenfehler aller verwendeten Messmethoden wurde 1994 im Rahmen einer Vergleichsstudie beschrieben [32] (vgl. Anhang VI). Maßgeblich für die Datenauswertung war jedoch nicht der Fehler der einzelnen Messmethode, sondern der des gesamten analytischen Verfahrens [50, 51]. Um diesen Fehler abzuschätzen, wurden Messdaten aus Filtraten, Schwebstoffen und Sedimenten, die sich innerhalb homogener Flussabschnitte befanden, wie Wiederholungsanalysen betrachtet und zur Berechnung von Standardabweichungen für alle analysierten Elemente in den unterschiedlichen Kompartimenten verwendet. Die homogenen Flussabschnitte wurden aus den Clusteranalysen (Kap. 5.6 und 6.3) abgeleitet. Für Sedimente und Schwebstoffe wurde dazu der Abschnitt zwischen km D-76,2 und D-258,6, in dem sich 18 Probennahmestellen befanden, ausgewählt. Für die Filtrate wurden 13 Probennahmestellen zwischen km CZ-41,3 und D-156,0 ausgewertet. Die daraus berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen aller Kampagnen sind detailliert im Anhang IV aufgelistet. Tabelle 3.2 gibt einen groben Überblick über die geschätzten analytischen Gesamtfehler der Elemente aufgeteilt nach Kompartimenten. Angegeben sind für die Elemente, für die nach Eliminierung von Extremwerten hinreichend viele Messwerte übrig geblieben waren, die relativen Standardabweichungen in % bezogen auf die Abschnittsmittelwerte. Da es sich nur um eine halbquantitative Schätzung handeln konnte, wurden die Werte auf die nächste durch fünf teilbare Zahl gerundet. Dies spiegelt eine hinreichend realistische Genauigkeit der an-

gegebenen Fehler wider.

Tabelle 3.2 Geschätzte analytische Gesamtfehler als relative Standardabweichung in % gerundet auf die nächste durch fünf teilbare Zahl.

	<i>Ag</i>	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Au</i>	<i>B</i>	<i>Ba</i>	<i>Be</i>	<i>Bi</i>	<i>Br</i>	<i>Ca</i>	<i>Cd</i>	<i>Ce</i>	<i>Co</i>
Sedimente	20	5	15	50	25	10	10	30	15	10	20	10	15
Schwebstoffe	10	5	5	30	25	5	10	15	15	10	15	5	15
Filtrate	50	20	10		10	5	20		5	5	80	20	15
	<i>Cr</i>	<i>Cs</i>	<i>Cu</i>	<i>Dy</i>	<i>Er</i>	<i>Eu</i>	<i>Fe</i>	<i>Ga</i>	<i>Gd</i>	<i>Ge</i>	<i>Hf</i>	<i>Hg</i>	<i>Ho</i>
Sedimente	25	5	20	5	5	5	15	5	5		10	30	10
Schwebstoffe	10	5	10	5	5	5	5	10	5	25	10	20	10
Filtrate	20	15	15	20		15	20	20	10	15			
	<i>K</i>	<i>La</i>	<i>Li</i>	<i>Lu</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Na</i>	<i>Nb</i>	<i>Nd</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>Pb</i>
Sedimente	10		10	5	5	30	30	10	10	5	15	15	15
Schwebstoffe	5	5	10	10	5	10	15	10	10	10	10	10	10
Filtrate	5	20	10		5	30	10	5		20	10	5	30
	<i>Pr</i>	<i>Rb</i>	<i>S</i>	<i>Sb</i>	<i>Sc</i>	<i>Se</i>	<i>Sm</i>	<i>Sn</i>	<i>Sr</i>	<i>Ta</i>	<i>Tb</i>	<i>Te</i>	<i>Th</i>
Sedimente	15	5	15	15	5	15	5	30	10	10	5		10
Schwebstoffe	10	10	15	10	5	10	10	15	10	10	10	20	10
Filtrate	20	5	5	5	20	5	30	20	5				20
	<i>Ti</i>	<i>Tl</i>	<i>Tm</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>W</i>	<i>Y</i>	<i>Yb</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr</i>			
Sedimente	5	10		15	5	30	5	5	20	15			
Schwebstoffe	10	15	10	10	10	15	10	10	15	15			
Filtrate	15	15		15	5	15	15	20	25	15			

### 3.4 Standardisierung von partikulär gebundenen Elementen auf ein geogenes Referenzelement

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist es, Elementbelastungen innerhalb eines Flusssystemes zu vergleichen und bewerten. Vergleiche werden angestellt zwischen Belastungen verschiedener Flussabschnitte, Zeiträume und Kompartimente. Dabei besteht die Gefahr, dass Unterschiede in Elementgehalte nicht aufgrund tatsächlicher Änderung der Belastungssituation gefunden werden, sondern durch natürliche Effekte bedingt sind [52 – 54], wie z.B.

Abfluss

organischer Anteil

Korngrößenverteilung

Schwebstofffracht.

Mit Hilfe eines Referenzelementes, von dem angenommen werden kann dass es nicht aus anthropogenen Quellen sondern nur aus konstanten geogenen Quellen in die Elbe gelangt („geogenes Element“) lässt sich die Vergleichbarkeit erhöhen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die natürlichen Anteile des Gesamtgehalts aller Elemente mit dem Gehalt des geogenen Referenzelementes korrelieren. Eine Normierung von Elementgehalte auf ein geogenes Referenzelement gemäß Formel 3-1 unterdrückt sozusagen die kurzfristigen Schwankungen aufgrund oben genannter Effekte und hebt anthropogen verursachte Gehaltsänderungen hervor. Als Referenzelement wurde Scandium gewählt, da es gut messbar war und für die Elbe als geogen angenommen werden kann [10, 11].

$$C_{El}^{norm} = \frac{C_{El}^{gem} \cdot C_{Sc}^0}{C_{Sc}^{gem}} \quad (3-1)$$

$C_{El}^{norm}$  normierter Elementgehalt

$C_{El}^{gem}, C_{Sc}^{gem}$  gemessener Gehalt

$C_{Sc}^0$  geogener Hintergrundwert von Scandium (aus Auenlehm 19 mg/kg [14])

Elementgehalte in Sedimenten sind untereinander recht gut vergleichbar, da sie in der <20 µm Fraktion bestimmt wurden [27]. Außerdem sind Sedimente weniger durch kurzfristige Änderungen von Abfluss oder Sonneneinstrahlung beeinflusst [55, 56]. Es können aber auch hier durch eine Standardisierung geogene Effekte gegenüber anthropogenen unterdrückt werden. Vor allem aber werden Gehalte von Elementen in Schwebstoffen und Sedimenten vergleichbarer.

## 4 Grundlagen zur Chemometrie

Um aus den umfangreichen Datensätzen die wesentlichen Informationen zur detaillierten Beschreibung der anorganischen Belastung der Elbe zu extrahieren, galt es, geeignete multivariat-statistische Auswertemethoden auszuwählen, sie auf die gewässerspezifischen Fragestellungen anzupassen und die Ergebnisse der Auswertungen sinnvoll zu interpretieren. Folgende Methoden kamen zur Anwendung:

Hauptkomponenten-/Faktoranalyse: Unterscheidung zwischen anthropogen und geogen beeinflussten Elementen; Darstellung und Interpretation des räumlichen (Zwei-Wege) und zeitlichen (Mehr-Wege) Verhaltens der unterschiedlichen Elementgruppen.

Clusteranalyse: Gruppierung von Probennahmestellen, die ähnliches anthropogenes Belastungsmuster aufweisen; Einteilung des Flusses in Regionen charakteristischer Elementbelastung.

Partial-Least-Squares-Regression: Modellierung von Korrelationen der Elemente zwischen Flusskompartimenten; Nutzung der Korrelationen zur Vorhersage anthropogener Elemente in einem Kompartiment aus gemessenen Elementkonzentrationen in einem anderen Kompartiment.

Zwei-Wege-Hauptkomponenten- und Faktoranalysen ebenso wie die hier eingesetzte Clusteranalyse nach WARD sind weit verbreitete Methoden, die in allen gängigen Statistik-Softwarepaketen vorhanden sind. In der vorliegenden Arbeit wurde mit SYSTAT gearbeitet. Die Algorithmen zur Erstellung der PLS-Modelle sowie sämtlicher Mehr-Wege-Modelle wurden als MATLAB-Tools über die Homepage von Dr. Rasmus Bro [57] bezogen und auf die jeweiligen Fragestellungen angepasst. Ein Optimierungsalgorithmus zur Verbesserung der PLS-Modelle (s. Kap.4.4.4) wurde im Rahmen der Arbeit entwickelt und in MATLAB implementiert. Die Algorithmen, die mit Hilfe von MATLAB realisiert wurden sind als Fließschemata im Anhang V dargestellt.

### 4.1 Datenvorbehandlung

Voraussetzung für jede der angewandten statistischen Auswertemethoden ist, dass die betrachteten Variablen vergleichbare Varianzen aufweisen, da sonst die Gefahr besteht, dass Elemente nur auf Grund systematisch höherer Gehalte die Auswertung dominieren [58, 59]. Um dies zu verhindern, wurden die Daten zentriert und normiert. Das geschah durch eine Autoskalierung der Variablen (Formel 4-1), wodurch jede Variable über sämtliche Proben den Mittelwert null und die Standardabweichung eins bekam.

$$\mathbf{v}_s = \frac{\mathbf{v}_u - \bar{\mathbf{v}}_u}{s(\mathbf{v}_u)} \quad (4-1)$$

$\mathbf{v}_s$	standardisierter Variablenvektor
$\mathbf{v}_u$	unstandardisierter Variablenvektor
$\bar{\mathbf{v}}_u$	Mittelwert der Variablen über alle Proben
$s(\mathbf{v}_u)$	Standardabweichung der Variablen über alle Proben

## 4.2 Hauptkomponenten- und Faktoranalyse

Hauptkomponentenanalyse (HKA) und Faktoranalyse (FA) sind verwandte Methoden, deren Wesen darin besteht, eine komplexe Datenmatrix durch ein vereinfachtes Modell zu beschreiben [58, 60]. Ein Modell der Datenmatrix oder Ausgangsmatrix  $\mathbf{X}$  erhält man, indem sie in verschiedene Komponenten zerlegt wird, die ihrerseits durch Dyaden (Zwei-Wege) oder Triaden (Drei-Wege) linearer Vektoren (z.B:  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  in Formel 4-2) repräsentiert werden[59, 61].

$$\mathbf{X} = \sum_{f=1}^F \mathbf{a}_f \mathbf{b}_f \mathbf{c}_f \mathbf{R} \quad (4-2)$$

Die Komponenten können einzeln untersucht und dahingehend bewertet werden, ob sie interpretierbare Phänomene, die im betrachteten Datensatz vorhanden sind, beschreiben oder nur Zufallsschwankungen – Rauschen – wiedergeben. Wird nicht die größtmögliche Zahl an Komponenten aus  $\mathbf{X}$  extrahiert, bleibt neben dem Modell immer auch eine Restmatrix  $\mathbf{R}$  übrig.

<b>b:</b>	gibt an, welche Variablen miteinander korreliert sind
<b>a:</b>	beschreibt räumliches Verhalten der korrelierten Variablen
<b>c:</b>	beschreibt zeitliches Verhalten der korrelierten Variablen
<b>R:</b>	enthält uninterpretierbare Konzentrationsschwankungen

Die Ursachen räumlicher und zeitlicher Konzentrationsschwankungen konnten verschiedene Einleitungen der Elemente in das Flusssystem, regional unterschiedliche geochemische Charakteristika, veränderte Abflusssituationen oder auch zufälliger Natur sein, wie sie zum Beispiel durch Messunsicherheiten oder Inhomogenität des Probenmaterials hervorgerufen werden. Das Ziel der HKA war es, die Komponenten, die zufällige oder nicht zu interpretierende Konzentrationsschwankungen wiedergaben, von denen zu trennen, die z.B. Konzentrationserhöhungen durch Einleitungen anzeigten. Es wurden je nach Fragestellung und Ausgangsdatsatz verschiedene Varianten der HKA angewendet.

### 4.2.1 Zwei-Wege-Modelle

Bei den Zwei-Wege-Modellen, wie sie hier beschrieben werden, enthielten die Datenmatrizen die Probennahmestellen als Zeilen und die Elemente als Variablen in den Spalten, d.h. Untersuchungsgegenstand war die räumliche Varianz der Elementkonzentrationen und deren Ursachen. Die Aufspaltung der Datenmatrizen in Komponenten kann an Hand der Einzelwertzerlegung dargestellt werden (Formel 4-3). Dabei wird eine Datenmatrix  $\mathbf{X}$ , bestehend aus  $m$  Zeilen und  $n$  Spalten in eine Matrix  $\mathbf{A}$  der gleichen Größe von  $\mathbf{X}$ , zwei Matrizen  $\mathbf{V}$  und  $\mathbf{B}$  mit jeweils  $n$  Zeilen und Spalten zerlegt [62].

$$\mathbf{X}(m,n) = \mathbf{A}(m,n) \times \mathbf{V}(n,n) \times \mathbf{B}(n,n) \quad (4-3)$$

- B** enthält in Spalten (**b**) sog. Ladungsvektoren oder latente Variablen; mathematisch gesehen normierten Eigenvektoren der Korrelationsmatrix von  $\mathbf{X}$ ; hohe Werte (Ladungen) der Elemente bedeuten starken Einfluss auf die Bildung einer latenten Variable und hohe Korrelationen der Elemente untereinander.
- V** enthält auf ihrer Diagonalen die Normierungsfaktoren der Eigenvektoren (Wurzeln der Eigenwerte); die Normierungsfaktoren sind ein Maß für den Anteil einer bestimmten Komponente an der im Datensatz enthaltenen Gesamtvarianz.
- A** enthält in Spalten (**a**) sog. Wertevektoren, deren Einträge die Werte, die eine bestimmte latente Variable an den einzelnen Probennahmestellen annimmt, definieren.

Die Eigenwerte sind ihrer Größe nach geordnet. Somit sind auch die Komponenten gemäß der von ihnen erklärten Varianz geordnet. Die Komponenten, die zu den größten Eigenwerten gehören, erklären die Haupteffekte, die im Datensatz enthalten sind, und werden daher Hauptkomponenten genannt (vgl. Bild 4.1). Die Komponenten, die zu den kleineren Eigenwerten gehören, sind oft nicht eindeutig interpretierbar, da sie meist nur zufällige Konzentrationsschwankungen also Rauschen widerspiegeln [63 – 72].

#### *Rotation der Komponenten*

Häufig sind Variablen nicht nur auf einem Ladungsvektor sondern auf mehreren gleichzeitig hoch geladen. Wenn aber Variablen nicht eindeutig einer Komponente zuordenbar sind, erschwert das die Interpretation der Komponente, bzw. des Phänomens, das eine bestimmte Komponente beschreibt. Es besteht jedoch dann die Möglichkeit, die Komponente einer orthogonalen Rotation zu unterziehen [73, 74]. Die gebräuchlichste Methode ist die Rotation mit dem VARIMAX-Algorithmus [75 – 77]. Dadurch wird erreicht, dass die Ladung einer Variablen auf einem bestimmten Ladungsvektor maximiert und auf allen übrigen minimiert wird. Eine derartige Rotation ist dann anzuraten, wenn auf Grund von Vorkenntnissen über den untersuchten Datensatz vermutet werden

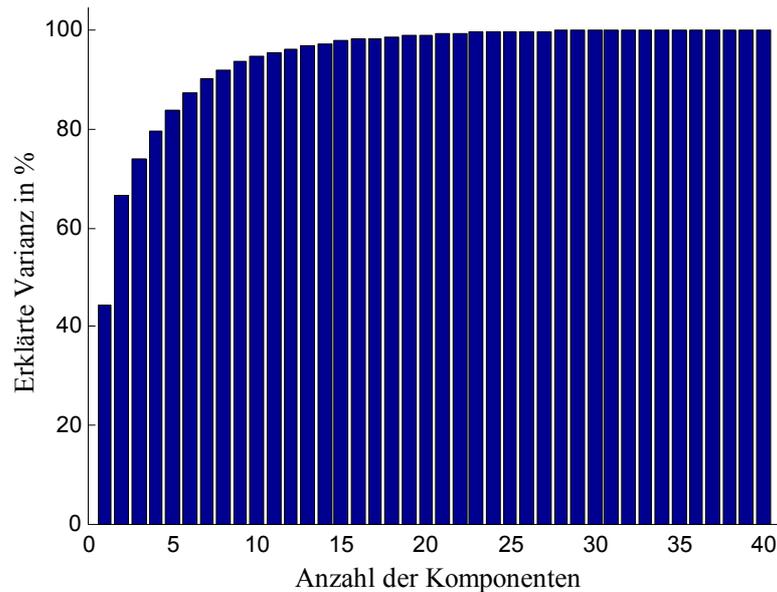


Bild 4.1 Die Kurve steigt bei den ersten Komponenten (Hauptkomponenten) steil an und wird bei Komponenten mit kleinen Eigenwerten flacher.

kann, dass sich Variablen eindeutig einem Phänomen zuordnen lassen (Wenn z.B. vermutet wird, dass sich Elemente anthropogenen Ursprungs von denen geogenen Ursprungs unterscheiden lassen müssten). Nach einer Rotation werden die Komponenten üblicherweise als Faktoren bezeichnet [78 - 83]. Somit könnten beispielsweise Faktoren, auf denen typisch anthropogene Elemente wie z.B. As, Cu, Ni hohe Ladungen haben, als anthropogene Faktoren bezeichnet werden, usw. Da in fast allen untersuchten Datensätzen solche unterscheidbaren Effekte vermutet wurden, kam in den Zwei-Wege-Modellen der vorliegenden Arbeit fast ausschließlich die Faktoranalyse zum Einsatz.

#### 4.2.2 Mehr-Wege-Modelle

Ebenso wie eine zweidimensionale Datenmatrix aus Zeilen und Spalten können auch Drei- oder mehrdimensionale Datenmatrizen in verschiedene Komponenten zerlegt werden (Bild 4.2). Eine dreidimensionale Matrix kann man sich z.B. als hintereinander gestapelte Karteikarten vorstellen. Demnach bezeichnet die erste Dimension (Reihen) die Probennahmestellen, die zweite Dimension (Spalten) die Variablen und die dritte Dimension die Probennahmebedingungen (Zeitpunkt, Kompartiment). Die Interpretation der Komponenten erfolgt nach demselben Schema wie bei den Zwei-Wege-Modellen. In Ergänzung zum Zwei-Wege-Modell enthält das Drei-Wege-Modell in der Matrix **C** Spalten **c**, die beispielsweise den zeitlichen Verlauf der latenten Variablen beschreiben:

An Hand der Ladungen der Variablen auf einem Spaltenvektor **b** der Matrix **B** wird ein bestimmtes Phänomen definiert (z.B. anthropogener Einfluss). Die Werte der dazugehörenden Spalte in der Matrix **A** zeigt dann den räumlichen und der entsprechende Spaltenvektor in der Matrix **C** den zeit-

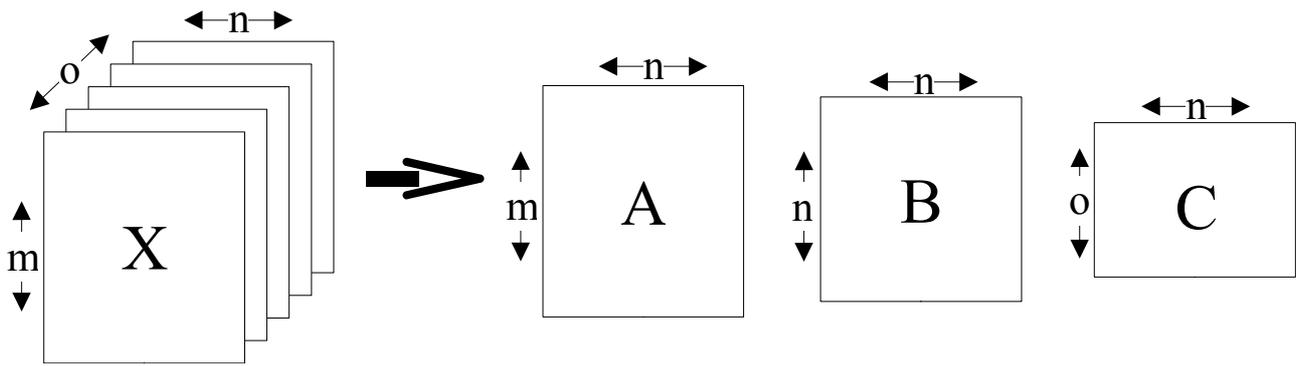


Bild 4.2 Zerlegung einer dreidimensionalen Datenmatrix in drei Komponentenmatrizen.

lichen Verlauf des Phänomens an.

Auch zu einem Drei-Wege-Hauptkomponenten Modell gehört eine Matrix, deren Eintragungen die Standardisierungsfaktoren der Komponenten enthält. Sie wird als Corematrix **G** bezeichnet und zeigt ebenso wie die Matrix **V** des Zwei-Wege-Modells den Anteil an der Gesamtvarianz an, der von bestimmten Komponenten erklärt werden kann. Im Gegensatz zu **V** ist die Corematrix jedoch im allgemeinen nicht diagonal und ihre Eintragungen sind nicht der Größe nach sortiert. Auf Grund der Diagonalität von **V** macht es im Zwei-Wege-Modell nur Sinn, den Verlauf der ersten latenten Variablen bezüglich des ersten Faktorwertvektors, den der zweiten latenten Variablen bezüglich der zweiten Faktorwertvektors usw. zu betrachten. Im Drei-Wege-Fall

es im Zwei-Wege-Modell nur Sinn, den Verlauf der ersten latenten Variablen bezüglich des ersten Faktorwertvektors, den der zweiten latenten Variablen bezüglich der zweiten Faktorwertvektors usw. zu betrachten. Im Drei-Wege-Fall

		1			2			3			
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	-3,8	-0,7	0,8	1	-3,1	0,4	1,4	1	-3,0	-2,0	35,5
2	0,4	28,2	-4,0	2	25,0	0,4	-10,3	2	4,1	1,6	-1,4

Bild 4.3 Corematrix eines Modells mit zwei Komponenten für die Probennahmestellen und je drei Komponenten für die Variablen und die Kampagnen.

sind auch andere Kombinationen möglich. Im Beispiel von Bild 4.3 steht in der Corematrix an der Stelle (1-3-3) der größte Wert. D.h. die Kombination der zweiten Komponente für die Elemente (latente Variable) mit der ersten Komponente für die Probennahmestellen und der ersten Komponente für die Probennahmekampagnen ist das Modell, das den größten Anteil der Gesamtvarianz des Datensatzes erklärt [61, 90 – 92].

*Rotation der Corematrix*

Oft ist es möglich, die Corematrix durch eine orthogonale Rotation in eine übersichtlichere Form zu bringen. Das sollte vor allem dann versucht werden, wenn hohe Werte, die relevante Komponentenkombinationen anzeigen, willkürlich über die Corematrix verteilt sind, und eine sinnvolle Interpretation der Modelle dadurch erschwert wird. Eine Rotation lässt sich z.B. durchführen mit der

Bedingung, maximale Diagonalität der Corematrix zu erreichen. Dies ist jedoch nur dann möglich wenn im Ausgangsdatensatz eine diagonale Struktur vorhanden ist. Nach einer gelungenen Rotation auf maximale Diagonalität

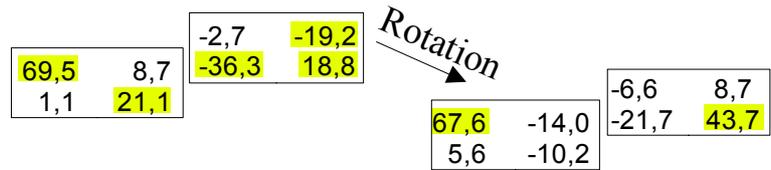


Bild 4.4 Core-Matrix eines Drei-Wege-Modells vor und nach Rotation.

befinden sich nur noch in den diagonalen Elementen der Corematrix hohe und an den übrigen Positionen niedrige Werte (Bild 4.4). Es müssten lediglich die Komponentenkombinationen (1-1-1), (2-2-2), (3-3-3), usw. interpretiert werden. Im Optimalfall würden sich nur in der Diagonalen von Null verschiedene Werte befinden [93 - 97].

Hat man eine unübersichtliche Corematrix vor sich, die nicht in eine diagonale Form gebracht werden kann, besteht als zweite Möglichkeit, die Corematrix zu vereinfachen, sie mit der Bedingung maximaler quadrierter Varianz zu rotieren. D.h. sie wird so rotiert, dass möglichst wenig Corematrizelemente den maximalen Anteil der erklärten Varianz beinhalten. Wie im Beispiel von Bild 4.5 illustriert lässt sich so eine eindeutigere Trennung von Effekten, die durch die Komponenten des Modells beschrieben wird erreichen [97, 98].

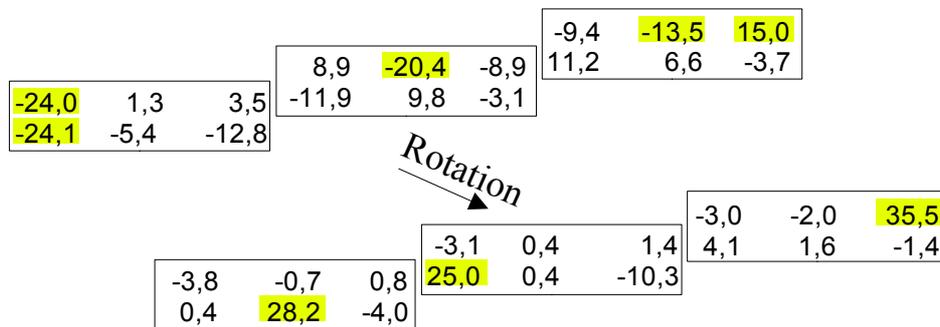


Bild 4.5 Rotation der Corematrix eines Drei-Wege-Modells mit der Bedingung maximaler quadrierter Varianz.

Die Algorithmen für die orthogonale Rotationen der Corematrix liefern auch Rotationsmatrizen für die Komponentenmatrizen **A**, **B**, und **C**. Denn um ein Hauptkomponentenmodell, das von einer rotierten Corematrix repräsentiert wird zu erhalten, müssen die Komponentenmatrizen des Modells natürlich auf die gleiche Weise rotiert werden.

#### PARAFAC-Modell

„Parallel factor analysis“ (PARAFAC) ist ein Spezialfall der Mehr-Wege-HKA. Bei der Bildung eines PARAFAC-Modells wird die Diagonalität der Modellmatrix erzwungen. Die Lösung des Modells ist daher i.A. eindeutig und kann durch keine Rotation in ein äquivalentes Modell überführt werden. Indem die Diagonalität als Bedingung vorgegeben wird, verringern sich die Frei-

heitsgrade des Modells, was oftmals eine bessere Interpretierbarkeit aber einen schlechteren Fit im Bezug auf die Ausgangsmatrix  $\mathbf{X}$  zur Folge hat. Diese Einschränkung gegenüber einem herkömmlichen Drei-Wege-HKA-Modell gilt jedoch nicht, falls die Ausgangsmatrix eine optimale dreidimensionale Struktur aufweist. In einem solchen Fall wäre die Lösung der HKA dieselbe wie die des PARAFAC-Modells. Die Komponenten eines PARAFAC-Modells werden am häufigsten mit Hilfe des sog. „alternating least squares“ (ALS) Algorithmus berechnet, der schematisch im Anhang V dargestellt ist [99 – 101].

### 4.2.3 Auswahl der Hauptkomponenten

Das Wesentliche für die Auswertung einer Hauptkomponentenanalyse ist die Auswahl des Modells, oder anders ausgedrückt, welche der Komponenten interpretierbare im Datensatz vorhandene Phänomene oder Effekte beschreiben und welche Komponenten lediglich Rauschen wiedergeben. Ein Anhaltspunkt dafür ist der Anteil der im Datensatz vorhandenen Gesamtvarianz, die durch bestimmte Komponenten bzw. Komponentenkombinationen erklärt werden - auch erklärte Varianz genannt. Wie bereits erklärt sind die Eigenwerte in der Diagonalen der Matrix  $\mathbf{V}$  bei den Zwei-Wege-Modellen bzw. die Einträge in der Corematrix  $\mathbf{G}$  bei den Drei-Wege-Modellen ein Maß für die erklärte Varianz. Trägt man die Summe der Matrixelemente aus  $\mathbf{V}$  bzw.  $\mathbf{G}$  gegen die steigende Anzahl der Komponenten in einem Balkendiagramm auf, lässt sich die Zunahme der erklärten Varianz mit Hinzunahme weiterer Komponenten beobachten (neues Bild). Solange wirklich Hauptkomponenten zum Modell hinzukommen, steigt die erklärte Varianz stufenweise an, und sobald Komponenten, die nur Rauschen wiedergeben hinzukommen, sollte die Kurve in einen kontinuierlichen flachen Anstieg übergehen. Die Entscheidung, wie viele Komponenten als Hauptkomponenten betrachtet werden, hängt letztendlich vom Anwender ab. Eine wesentliche Rolle für diese Entscheidung spielt dabei, ob die Komponenten sinnvoll zu interpretieren sind, also z.B. einem bestimmten Phänomen zuzuordnen sind.

### 4.3 Hierarchische Clusteranalyse

Die hierarchische Clusteranalyse dient dazu, Strukturen in einer multivariaten Datenmatrix  $\mathbf{X}$  aufzufinden, indem ähnliche Objekte – in diesem Falle Proben ähnlicher Elementverteilung – zu Gruppen (Clustern) zusammengefasst werden. Sie beruht auf der Annahme, dass der Abstand zweier Objekte in einem von Variablenvektoren aufgespannten Raum als Maß für ihre Ähnlichkeit zueinander zu sehen ist [102]. Das häufigste Abstandsmaß, das hierzu verwendet wird, ist der quadrierte Euklidische Abstand gemäß Formel 4-4,

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^K (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (4-4)$$

wobei  $d_{ij}$  der Abstand zwischen Objekt  $i$  und Objekt  $j$  ist.  $K$  ist die Anzahl der Variablen und  $x_{ik}$  bzw.  $x_{jk}$  sind die Elemente der Datenmatrix  $\mathbf{X}$ . Auf der Basis dieser Abstände wird eine Abstandsmatrix für  $\mathbf{X}$  zusammengestellt und darin der kleinste Wert ermittelt. Die Objekte, die durch diesen kleinsten Abstand gekennzeichnet sind, werden darauf zu einem Cluster zusammengefasst. Im nächsten Schritt werden die Abstände der verbliebenen Objekte zu diesem Cluster berechnet und die Ergebnisse wiederum in einer Abstandsmatrix zusammengestellt. Dieser Algorithmus wird so lange wiederholt, bis das letzte verbleibende Objekt einem Cluster zugeordnet ist. In einem Dendrogramm können die so Schritt für Schritt entstandenen Cluster und ihre Abstände zueinander anschaulich dargestellt werden, woraus sich schließlich Strukturen in der Datenmatrix  $\mathbf{X}$  ablesen lassen (Bild 4.6). Es sind verschiedene Methoden denkbar, die Abstände zwischen den Clustern ausgehend von der im ersten Schritt erhaltenen Abstandsmatrix zu bestimmen. Man

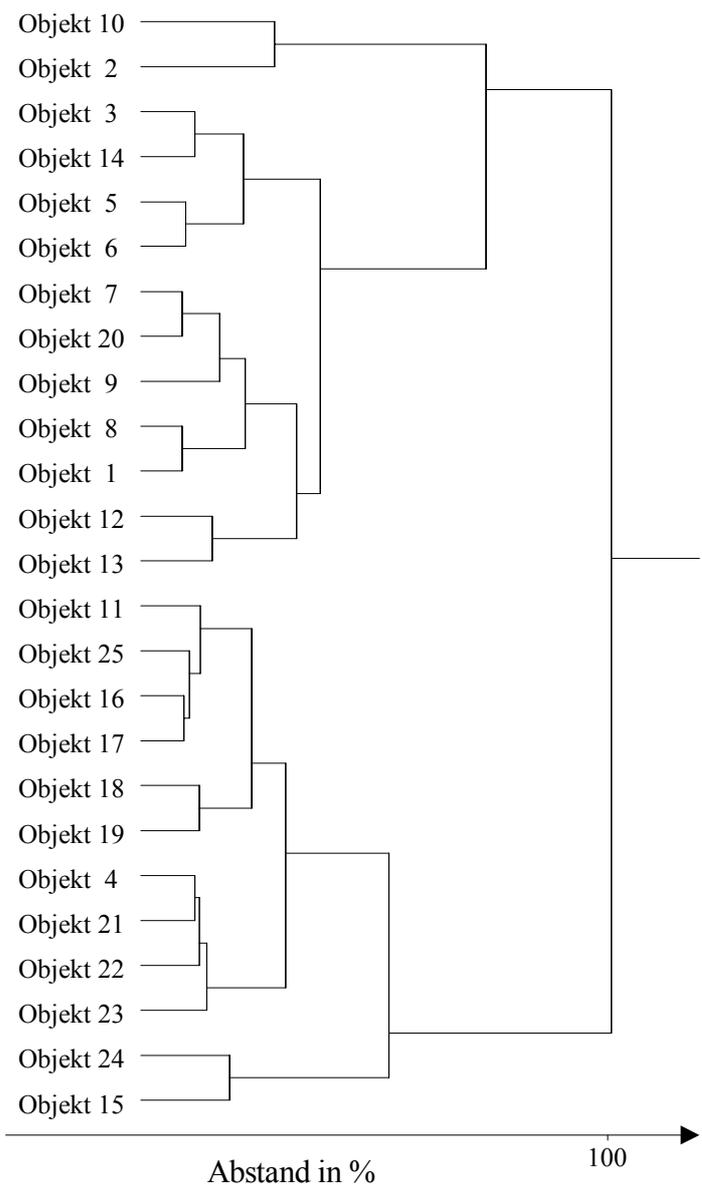


Bild 4.6 Dendrogramm für die Darstellung einer schrittweisen Clusterung von 25 Objekten.

kann z. B. den größten, den kleinsten, den mittleren oder einen gewichteten Abstand zwischen den Clustern wählen. Bei der Methode nach Ward, die am verbreitetsten ist, wird so vorgegangen, dass bei der Agglomeration der Cluster ein minimales Anwachsen der Fehlerquadratsumme innerhalb eines Clusters resultiert. Diese Methode wird durch Gleichung 4-5 beschrieben [103 – 108].

Man kann z. B. den größten, den kleinsten, den mittleren oder einen gewichteten Abstand zwischen den Clustern wählen. Bei der Methode nach Ward, die am verbreitetsten ist, wird so vorgegangen, dass bei der Agglomeration der Cluster ein minimales Anwachsen der Fehlerquadratsumme innerhalb eines Clusters resultiert. Diese Methode wird durch Gleichung 4-5 beschrieben [103 – 108].

$$d_{CO} = \frac{n_A + n}{n_{AB} + n} \cdot d_{AO} + \frac{n_B + n}{n_{AB} + n} \cdot d_{BO} - \frac{n}{n_{AB} + n} \cdot d_{AB} \quad (4-5)$$

Dabei ist  $d_{CO}$  der Abstand zwischen dem neu gebildeten Objekt (Cluster) und einem beliebigen der restlichen Objekte,  $n_A$  die Anzahl der Objekte in A,  $n_B$  die Anzahl der Objekte in B,  $n_{AB}$  die Summe

aus  $n_A$  und  $n_B$ ,  $n$  die Anzahl der verbleibenden Objekte,  $d_{AO}$  der Abstand zwischen A und dem betrachteten Objekt,  $d_{BO}$  der Abstand zwischen B und dem betrachteten Objekt und schließlich  $d_{AB}$  der Abstand zwischen A und B.

#### 4.4 Multivariate Regression

Die Multivariate Regression dient prinzipiell ebenso wie die univariate Regression dazu, Werte mit Hilfe eines Modells zu schätzen (vorherzusagen), das vorher mit Hilfe von gemessenen Werten kalibriert werden muss [109 – 113]. Sie lässt sich also in zwei Schritte, Kalibrierung und Vorhersage, unterteilen. Bei der Kalibrierung wird für eine Regressormatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  und einen Regressandenvektor  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$  eine Koeffizienten-Matrix  $\mathbf{B}$  errechnet, so dass sich  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$  als eine Linearkombination aus  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  ergibt (s Formeln 4-6 und 4-7).

$$\mathbf{X}_{\text{kal}} \times \mathbf{B} = \mathbf{Y}_{\text{kal}} \tag{4-6}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{X}_{\text{vor}}^{-1} \times \mathbf{Y}_{\text{vor}} \tag{4-7}$$

$\mathbf{X}_{\text{kal}}^{-1}$  Inverse bzw. Pseudoinverse von  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$

Die so berechnete Koeffizientenmatrix  $\mathbf{B}$  kann auf eine andere Matrix  $\mathbf{X}_{\text{vor}}$ , die ebenfalls aus gemessenen Werten besteht, angewendet werden, um die dazugehörigen Vektor  $\mathbf{y}_{\text{vor}}$ , deren Werte unbekannt sind, vorherzusagen. Meistens wurde als Regressand nur ein Element verwendet. Es könnten aber auch mehrere Elemente gleichzeitig vorhergesagt werden, so dass die Regressandenvektoren in einer Matrix  $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$  zusammengefasst werden.

##### 4.4.1 Zwei-Wege-PLS

Im Allgemeinen wird die Vorhersagegüte einer multivariaten Regression durch zufällige Schwankungen der Werte der Regressormatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  (Rauschen) und durch Kollinearitäten zwischen den Variablenvektoren  $\mathbf{x}_{\text{kal}}$  mehr oder weniger stark beeinträchtigt. Eine Methode, die dieses Rauschen unterdrückt, ist die „partial least squares“ Regression (PLSR oder nur PLS) [114 – 118]. Mit Hilfe der PLS lässt sich die relevante Varianz der Werte in  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  von der störenden trennen, indem ähnlich wie bei der HKA die Komponenten aus den Re-

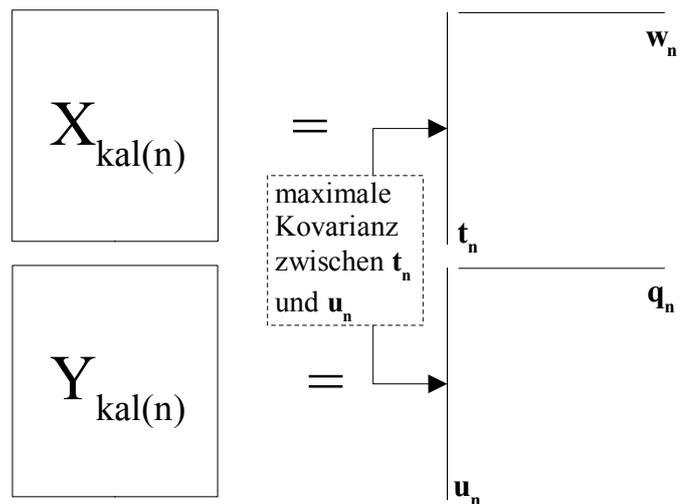


Bild 4.7 Darstellung der Teilmatrizen  $\mathbf{X}_{\text{kal}(n)}$  und  $\mathbf{Y}_{\text{kal}(n)}$  durch jeweils einen Satz orthogonaler Vektoren  $\mathbf{t}_i$ ,  $\mathbf{w}_j$  bzw.  $\mathbf{u}_i$ ,  $\mathbf{q}_j$ .



### 4.4.3 Validierung und Interpretation von PLS-Modellen

Maßgeblich für die Anzahl der in das PLS-Modell eingehenden Vektoren ist nicht in erster Linie die erklärte Varianz, sondern wie genau die Vorhersagen sind, die mit einem bestimmten Modell zu erreichen sind. Als Maß für die Vorhersagegüte kann die Prediction-Error-Sum-of-Squares (PRESS) oder der anschaulichere, in Einheit der Zielgröße angegebene Root-Mean-Square-Error-of-Prediction (RMSEP) herangezogen werden [124 – 127]. Dieser beinhaltet die Differenzen zwischen den gemessenen und modellierten  $y$  Werten (Formel 4-10 und 4-11).

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij}^{gem} - y_{ij}^{pre})^2 \quad (4-10)$$

$$RMSEP = \frac{\sqrt{PRESS}}{n \cdot m} \quad (4-11)$$

$y^{gem}$  gemessene  $y$ -Variable

$y^{pre}$  vorhergesagte  $y$ -Variable

Mit Hilfe des RMSEP läßt sich das optimale Modell, d.h. die optimale Anzahl an latenten Variablen bestimmen. Dazu trägt man diese Anzahl auf gegen den RMSEP, den eine Validierung des entsprechenden Modells produziert. An der Stelle, wo der RMSEP ein Minimum durchläuft ist das beste Modell zu finden (Bild 4.9). Für die Validierung dieses Regressionsmodells stehen zwei Möglichkeiten zu Verfügung. Zum einen die Kreuzvalidierung, bei der die Güte des Modells getestet wird, indem man dieselben Matrizen  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{Y}$  bei der Validierung einsetzt, die man vorher für die Modellierung benutzt hat. Oder man validiert mit einem Testset, wenn eine zweite  $\mathbf{X}$ -Matrix zur Verfügung steht, für die die  $\mathbf{Y}$ -Matrix bekannt ist (Anhang V).

Equivalent zu den Komponenten der HKA-Modelle können auch die Vektoren des PLS-Modells einer Interpretation unterzogen werden [128]. Das besondere dabei ist, dass ein Phänomen, das an Hand eines Ladungsvektors in einem PLS-Modell einer beliebigen Matrix  $\mathbf{X}$  identifiziert wird (z.B. anthropogen beeinflusste Elemente), sich auch in dem dazugehörigen Vektor  $\mathbf{y}$  (bzw. Matrix  $\mathbf{X}$ ) widerspiegelt. Die Interpretation von Mehr-Wege-PLS-Modellen ist i.a. einfacher zu bewerkstelligen als die von Mehr-Wege-HKA-Modellen, da sie immer eine diagonale Struktur haben. D.h. es wird immer der erste Ladungsvektor mit dem ersten Wertevektor usw. kombiniert.

Der Einsatz von PLS-Modellen in der vorliegenden Arbeit läßt sich z.B. durch folgende Fragestellung veranschaulichen: Lässt sich der Konzentrationsverlauf von As im Sediment entlang der Elbe mit anthropogenen, geogenen oder sonstigen Einflüssen im Schwebstoff in Verbindung bringen, so dass sich Arsenkonzentrationen im Sediment mit Hilfe gemessener Elementkonzentrationen im Schwebstoff voraussagen lassen? Um diese Frage zu klären, würde ein PLS-Modell erstellt und

ausgewertet werden mit den Elementkonzentrationen im Schwebstoff als Regressormatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  und den Arsenkonzentrationen im Sediment als Regressand  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$ .

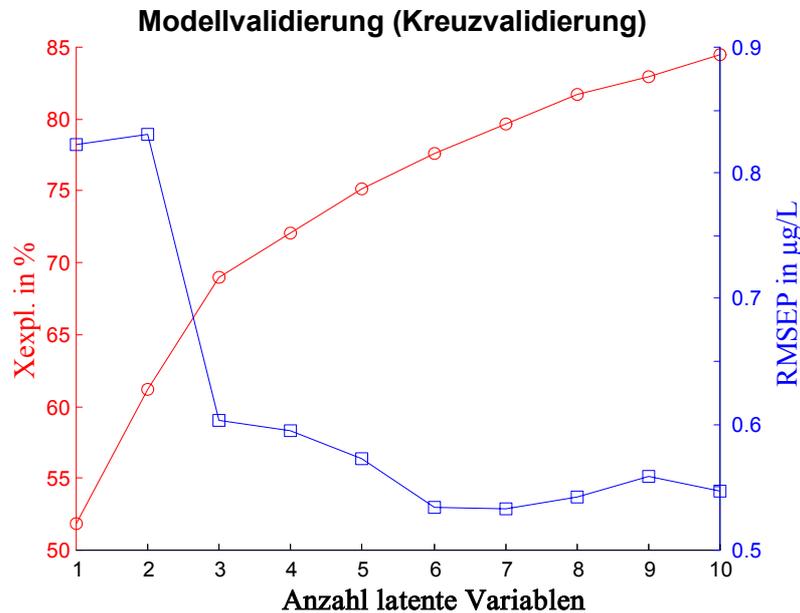


Bild 4.9 Ergebnis der Kreuzvalidierung der Kampagne Okt. 1998 mit Schwebstoff als  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ - und Filtrat als  $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$ -Matrix.

#### 4.4.4 Modelloptimierung mittels „simulated annealing“

Häufig sind in einem Datensatz, der z.B. aus Elementkonzentrationen gemessen an Probennahmestellen entlang eines Flusses besteht, hoch korrelierte Variablenvektoren enthalten, die in einem Regressionsmodell starke Kollinearitäten erzeugen können. Trotz der Fähigkeit der PLS-Methode, solche Kollinearitäten zu vermindern, kann die Vorhersagegüte eines PLS-Modells durch die richtige Auswahl der in die  $\mathbf{X}$ -Matrix eingehenden Variablen weiter optimiert werden [129 – 131]. Dazu werden allgemein gesprochen nach einem definierten Suchschema verschiedene  $\mathbf{X}$ -Matrizen zusammengestellt und ihre Vorhersagegüte untereinander verglichen. In der Literatur sind dafür verschiedene Methoden wie z.B. genetische Algorithmen, „tabu search“ oder „simulated annealing“ beschrieben [132 – 137]. Das günstigste Verhältnis zwischen rechnerischem Aufwand und Verbesserung der Modelle zeigte die Methode des „simulated annealing“, auf deren Algorithmus etwas näher eingegangen werden soll.

„Simulated annealing“ (SA) ist eine stochastische Methode, in einem Optimierungsproblem mit vielen Freiheitsgraden, eine Lösung möglichst nahe am globalen Optimum zu finden. Die Schwierigkeit, das globale Optimum einer Funktion mit vielen Freiheitsgraden zu finden, liegt darin, nicht in einem lokalen Optimum stecken zu bleiben. SA hat sich als geeignet erwiesen, in einem Suchraum, der definiert ist als die Menge aller möglichen Lösungen der zu optimierenden Funktion, in

einem vertretbarem zeitlichen Aufwand Lösungen nahe dem globalen Optimum zu finden [138].

Der Algorithmus arbeitet nach folgendem Prinzip:

Definition einer Start-Matrix  $\mathbf{X}_{alt}$

Erstellung von  $\mathbf{X}_{neu}$  aus  $\mathbf{X}_{alt}$  nach einem festgelegten Schema (Such-Schema)

Vergleich der Vorhersagegüte von  $\mathbf{X}_{alt}$  und  $\mathbf{X}_{neu}$

$\mathbf{X}_{neu}$  wird mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  zu  $\mathbf{X}_{alt}$  und der Algorithmus beginnt von Vorne.

Die Start  $\mathbf{X}$ -Matrix ist im Allgemeinen eine  $\mathbf{X}$ -Matrix mit allen zur Verfügung stehenden Variablen. Die Wahrscheinlichkeit  $p$  für eine Ersetzung des alten Modells kann verglichen werden mit der Wahrscheinlichkeit, mit der ein thermodynamisches System bei Änderung von Zustandsvariablen einen anderen Zustand annimmt und wird in Anlehnung an die Boltzmann-Verteilung gemäß Formel 4-12 berechnet.

$$p = e^{-\Delta E / T} \quad (4-12)$$

mit

$$E = K(\mathbf{X}_{alt}) - K(\mathbf{X}_{neu}) \quad (4-13)$$

$$T = 1,001 \sqrt{\left(\frac{w}{v}\right)} \quad (4-14)$$

$\Delta E$  dient zum Vergleich der Vorhersagegüte von  $\mathbf{X}_{alt}$  und  $\mathbf{X}_{neu}$ ;  $K$  ist der Pearsonsche Korrelationskoeffizient aus den jeweiligen Vorhersagen.

$\mathbf{X}_{alt}$  wird durch  $\mathbf{X}_{neu}$  ersetzt, wenn  $p$  größer als ein fest zu legendender Grenzwert  $p^{lim}$  ist.

Durch den Kontrollparameter  $T$  wird gesteuert, wie die Verringerung der Freiheitsgrade des Modells – Abnahme der Spaltenanzahl in  $\mathbf{X}_{alt}$  – die Wahrscheinlichkeitsfunktion beeinflusst;  $w$  ist die Anzahl der latenten Variablen des PLS-Modells und  $v$  die Anzahl der Spalten in  $\mathbf{X}_{alt}$ .

## 5 Multivariat-statistische Analysen der Sediment- und Schwebstoffdaten

Im Mittelpunkt bei der Beurteilung der beobachteten Elemente stand zunächst ihre Einteilung in geogen oder anthropogen beeinflusste. Priorität bei dieser Elementeteilung hatte die Auswertung der Sedimentdaten, da sie weniger fehlerbehaftet waren durch die Probennahme als Schwebstoffdaten (vgl. Kap. 3.4). In gelöster Form zeigen die Elemente wiederum ganz anderes Verhalten, auch bezüglich ihrer Herkunft [140 – 143]. Daher wird auf die Einteilung der Elemente im Filtrat in einem gesonderten Abschnitt eingegangen.

Als nächstes wurde die Elbe separat für jedes Kompartiment in charakteristische Flussabschnitte eingeteilt, innerhalb derer von einer gleichmäßigen Elementbelastung gesprochen werden konnte. Das wurde bewerkstelligt, indem Probennahmestellen mit ähnlichen Elementverteilungsmustern mittels hierarchischer Clusteranalysen in Gruppen zusammengefasst wurden. Grundlage bildete die vorher gefundene Unterscheidung der Elemente, so dass die Charakterisierung von Flussabschnitten entweder unter Berücksichtigung der anthropogen oder geogen beeinflussten Elementen vorgenommen wurde. Elemente, die keiner der Gruppen zuzuordnen waren, wurden nicht berücksichtigt.

### 5.1 Orientierende Einteilung der Elemente durch Vergleich der Varianz im Längsschnitt

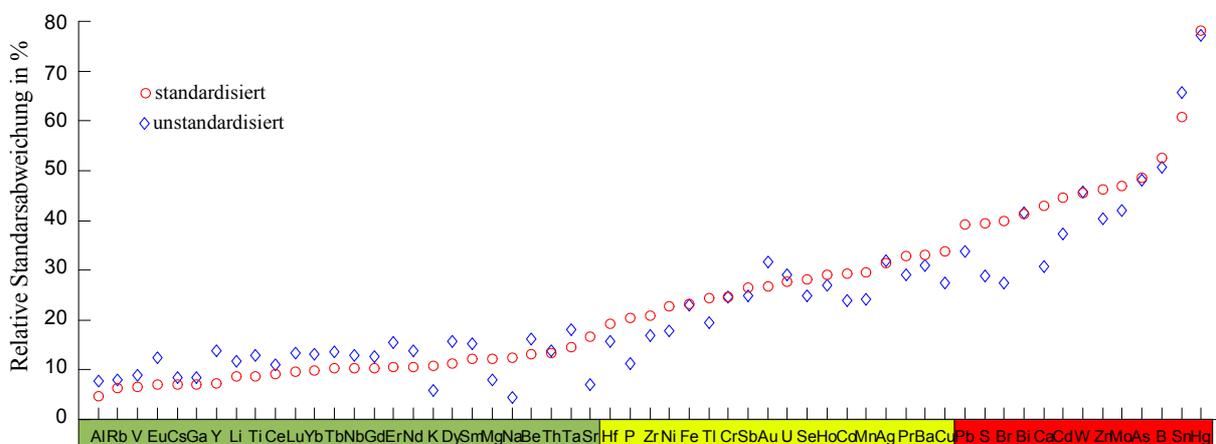


Bild 5.1 Sortierung der Elemente aus der Sedimentkampagne Oktober 1998 nach steigender Standardabweichung.

Einen ersten Hinweis auf die Einteilung der Elemente lieferte die Schwankungsbreite der gemessenen Konzentrationen über den Längsschnitt. Es war zu erwarten, dass geogene Elemente über den gesamten Flusslauf einigermaßen gleichmäßig verteilt vorkommen, wohingegen Konzentrationen von anthropogenen Elementen, vor allem von solchen, die durch starke Punktquellen in den Fluss gelangen, eine deutlich höhere Streuung aufweisen dürften [144, 145]. Um dies zu untersuchen, wurde von sämtlichen Elementen, die im Flusssediment bestimmt worden waren, die Standardabweichung über den Elbelängsschnitt berechnet. Dabei musste beachtet werden, dass die Sedimente

im Tidebereich auf Grund des Einflusses der Nordsee systematisch niedrigere Werte hatten als im Mittellauf der Elbe. Im Oberlauf stellen die zahlreichen Staustufen ein Hindernis dar, das die natürliche Verteilung der Sedimente im Flussbett behindert [146]. Aus diesem Grunde wurde nur der freifließende Teil der Elbe von Vaňov bis Geesthacht nach Elimination der Ausreißer ausgewertet. Die Elemente wurden nach steigender Standardabweichung, die ein Maß für die Streubreite ist, sortiert. Zusätzlich wurden die Elementkonzentrationen noch vor der Berechnung der Standardabweichung auf Sc normiert - wie im Kapitel 3.4 erläutert, um den anthropogenen Anteil an den Elementgehalten der Sedimente zu betonen. In Bild 5.1 sind die Elemente der 98er Sedimentkampagne nach steigender Standardabweichung aufgelistet. Die Elemente mit geringer Standardabweichung wurden als geogen bezeichnet. Ein erster Knick zeigte sich bei Sr. Von da bis zum zweiten Knick bei Pb könnte es sich um Elemente handeln, die aus nicht konstanten geogenen Quellen oder schwachen anthropogenen Quellen stammten. Die Elemente am rechten Rand des Bildes schließlich könnten eine deutliche Belastung der Elbe anzeigen. Es fiel auf, dass die Standardabweichung bei den geogenen Elementen nach der Standardisierung geringer wurde, während sie im Allgemeinen bei den anthropogenen Elementen zunahm. Ein Effekt, der den Sinn einer Standardisierung bestätigte. Die Zuteilung der Elemente unterschied sich geringfügig von Kampagne zu Kampagne. Jedoch gab es einige Elemente, die sich hinsichtlich ihrer Standardabweichung in jeder Kampagne gleich verhielten und immer in dieselbe der drei definierten Gruppen fielen. Andere fielen zumindest in jeder der Kampagnen entweder den geogen bis schwach anthropogenen oder den deutlich anthropogenen Elementen zu. Eine Zusammenfassung dazu ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Tabelle 5.1 Einteilung der Elemente auf Basis der Analysen der Standardabweichungen.

<b><i>Gruppe 1: Geogen beeinflusst</i></b>	Al, Be, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, K, Li, Lu, Mg, Na, Nb, Nd, Rb, Sm, Tb, Th, Ti, V, Y, Yb
<b><i>Gruppe 2: Geogen oder schwach anthropogen beeinflusst</i></b>	Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Se, Sr, Tl, U
<b><i>Gruppe 3: Anthropogen beeinflusst</i></b>	Bi, Br, Ca, Cd, Hg, S, Sn, W, Zn
<b><i>Je nach Kampagne zu Gruppe 2 oder Gruppe 3 gehörend</i></b>	Ag, As, B, Ba, Cu, Mn, Mo, P, Pb

Diese Methode der Auswertung berücksichtigte nicht, dass manche Elemente nur aufgrund hoher Messunsicherheit eine hohe Standardabweichung hatten. Eine objektivere Einteilung der Elemente wurde mit Hilfe der multivariat-statistischen Methoden erreicht.

## 5.2 Elementgruppierung mittels Faktoranalysen der Sedimentdaten

Nachteil der Analyse der Standardabweichungen ist, dass sie nicht wirklich unterscheiden kann

zwischen dem Anteil der Varianz, der durch Rauschen bedingt ist und derjenigen, die durch nicht zufällige Unterschiede zwischen Probennahmestellen zustande kommt. Im nächsten Schritt wurde daher der gesamte Längsprofil Datensatz mit einer Faktoranalyse ausgewertet. Es wurden drei Faktoren extrahiert. Die extrahierten Faktoren wurden mit dem VARIMAX-Algorithmus rotiert. Dieses Modell war in der Lage, für die Kampagne vom Oktober 1992 61 %, vom Oktober 1995 65 % und vom Oktober 1998 64 % der Gesamtvarianz zu erklären.

### 5.2.1 Auswertung der Faktorladungen

Bild 5.2 zeigt beispielhaft die Faktorladungen des Datensatzes vom Oktober 1998 im dreidimensionalen Faktorraum. Faktorladungsplots geben Hinweise auf Ähnlichkeiten zwischen Variablen in einem multivariaten Datensatz [147]. Hoch korrelierte Variablen können durch ihre enge Gruppierung im Faktorraum erkannt werden. Die Faktoren selbst können als latente Variable begriffen werden, welche dominante Effekte im multivariaten Datensatz beschreiben. Elemente wurden einem bestimmten Faktor zugewiesen, wenn sie eine Ladung von mindestens 0,7 auf dem dazugehörigen Faktorladungsvektor hatten (vgl. Kap. 4.2). Elemente, deren Faktorladung auf keinem der drei ersten Faktoren 0,7 erreichte, sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Folgende drei Faktoren konnten unterschieden werden:

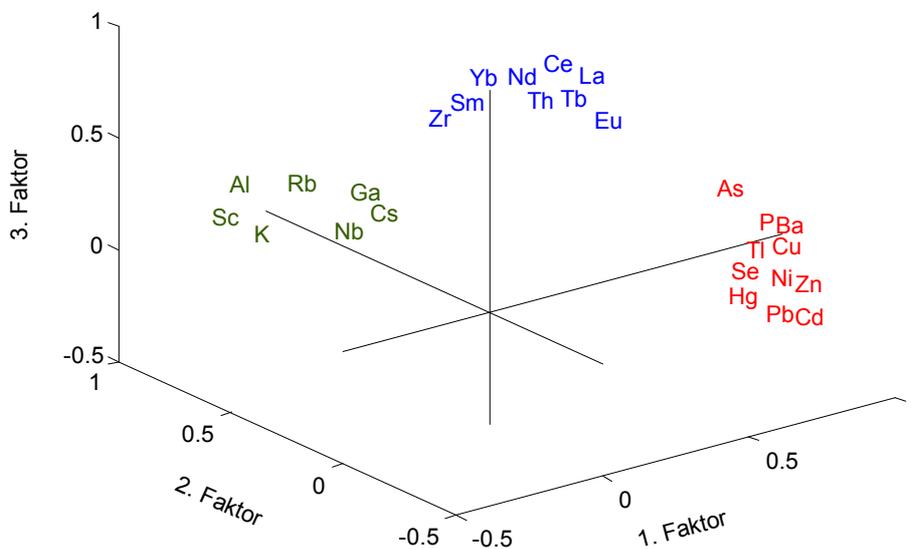


Bild 5.2 Faktorladungen im dreidimensionalen Faktorraum (Sedimentlängsprofil der Elbe vom Okt. 1998). Rot: anthropogene Elemente; grün: geogene Elemente; blau: Seltene Erden.

Anthropogener Faktor: Auf ihm gruppierten sich typische anthropogen beeinflusste Elemente (z.B.: sog. Klärschlamm Elemente [148, 149]).

Geogener Faktor: Auf ihm gruppierten sich geogen beeinflusste Elemente wie z.B. Scandium

und Aluminium.

Faktor „Seltene Erden“: Auf ihm gruppierten sich die Seltenen Erden.

Die aus den Datensätzen von 1992 und 1995 berechneten Faktormodelle lieferten fast die gleichen Ergebnisse hinsichtlich der Elementzuordnung. Manche Elemente, jedoch, die 1992 und 1995 noch auf dem anthropogenen Faktor lagen, spielten 1998 keine Rolle mehr zur Beschreibung anthropogenen Einflusses (Tabelle 5.2). Für Cr ließe sich das damit erklären, dass die Bedeutung einer Anfang der Neunziger Jahre geschlossenen Ledergerberei im Saaleoberlauf als Altlastenstandort im Laufe der Zeit an Bedeutung abnahm [150]. Die Reihenfolge der Faktoren war 1992 und 1998

anthropogen (Faktor 1), geogen (Faktor 2), Seltene Erden (Faktor 3)

und 1995

Seltene Erden (Faktor 1), anthropogen (Faktor 2), geogen (Faktor 3).

Das wies darauf hin, dass der anthropogene Einfluss 1995 nicht so deutlich in Erscheinung trat wie 1992 und 1998. Dieser Befund kann als Bestätigung für den Erfolg der eingeleiteten Sanierungsmaßnahmen an Altlastenstandorten und Industrieanlagen gesehen werden [20, 21]. Auch der Rückgang der ungefilterten Verbrennung von Braunkohle und Abnahme der Fahrzeuge ohne Katalysator dürften dabei eine Rolle gespielt haben.

Tabelle 5.2 Einteilung der Elemente in drei Gruppen aufgrund des Faktormodells. Die blau eingefärbten Elemente bestimmten 1998 nicht mehr die Faktoren, die roten nur 1998.

<i>anthropogen</i>	<i>geogen</i>	<i>Seltene Erden</i>
<i>Ag</i>	Al	Ce
As	Cs	<i>Dy</i>
Ba	Ga	<i>Er</i>
Cd	<i>K</i>	Eu
<i>Cr</i>	Nb	<i>Gd</i>
Cu	Rb	La
Hg	Sc	Nd
Ni		<i>Pr</i>
P		Sm
Pb		Tb
<i>Tl</i>		Th
<i>Sb</i>		<i>Y</i>
Se		Yb
Sn		<i>Zr</i>
Zn		

Die Interpretation der Faktoranalysen stimmte gut mit den Ergebnissen der univariat-statistischen Untersuchungen überein. Sämtliche in Kap. 5.1 als anthropogen definierten Elemente kamen auch auf den als anthropogen bezeichneten Faktoren vor (Bild 5.2, und Tabelle 5.2). In Tabelle 5.3 sind die auf dem anthropogenen Faktor gruppierten Elemente aufgeführt und mögliche anthropogene Quellen angeführt [151 – 161].

Tabelle 5.3 Mögliche Quellen der anthropogen beeinflussten Elemente.

<i>Elemente</i>	<i>Mögliche Quellen</i>	<i>Relevante Standorte</i>
As, Pb, Cr, Cd, Ba, Zn, Ni	Siedlungsabfall	Städtische Ballungsgebiete
Pb, Zn, Cu, Cr, As, Cd, Ni, Sb, Se, Tl	Abfluss von versiegelten Flächen	Städtische Ballungsgebiete
Pb, Cr, Cu, Ni, Zn	Verkehr	Städtische Ballungsgebiete
Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, As, Tl, Sn	Metallbehandlung, Galvanik	Metallindustrie an der Iser, Moldau, tschechischen Elbe und an der Saale und Mulde
Pb, Cr, Cd, Hg, As, Cu, Ag, Ba, Sb, Se	Chemie, Pharmazie, Farben	Standorte an der Eger, Schwarzen Elster, Saale und Mulde
Pb, As, Cr, Cd, Cu, Zn, Ag, Sn	Erzgewinnung, -aufbereitung	s. Metallindustrie, Erzabbau an den Mulden
Tl, Pb, Cd	Braunkohlebergbau, -verbrennung	Braunkohlebergbau an der Eger, Bílina, Schwarzen Elster, Mulde und Saale, Hausbrand

Die auf Grund der Analyse der Standardabweichungen als geogen erkannten Elemente, wurden durch die Faktoranalysen in geogen und Seltene Erden aufgesplittet. Schließlich konnte man annehmen, dass die Elemente, die nach der univariat-statistischen Analyse eine Zuteilung erfahren haben, aber in der Faktoranalyse keine Rolle spielten, lediglich zufällige Varianzschwankungen aufwiesen. Die getroffene Einteilung der Elemente wird im Folgenden bei der Auswertung der weiteren Sediment- und Schwebstoffdaten beibehalten.

### 5.2.2 Auswertung der Faktorwerte

Während die Interpretation der Faktorladungen die Definition von latenten Variablen (geogen, anthropogen, Seltene Erden) ermöglicht, gibt die Auswertung der Faktorwerte Aufschluss darüber, wie sich z.B. die antropogene Belastung im Flusslauf darstellt. Sinnvollerweise trägt man dazu die Faktorwerte über den Stromkilometern auf, wie es beispielsweise auch bei der Darstellung von Konzentrationsverläufen üblich ist. Dazu wurden ein Faktormodell für die anthropogenen Elemente erstellt, d.h. es wurde erneut eine Faktoranalyse durchgeführt, jedoch nur mit den anthropogenen Elementen als Variablen. Es zeigte sich, dass alle Elemente auf dem ersten Faktor hoch geladen

waren, der in allen drei Kampagnen deutlich über 70 % der Varianz des modifizierten Datensatzes repräsentierte. Der Kurvenverlauf dieses ersten Faktors gab also Aufschluss über den Verlauf der anthropogenen Belastung im Sediment (Bild 5.3).

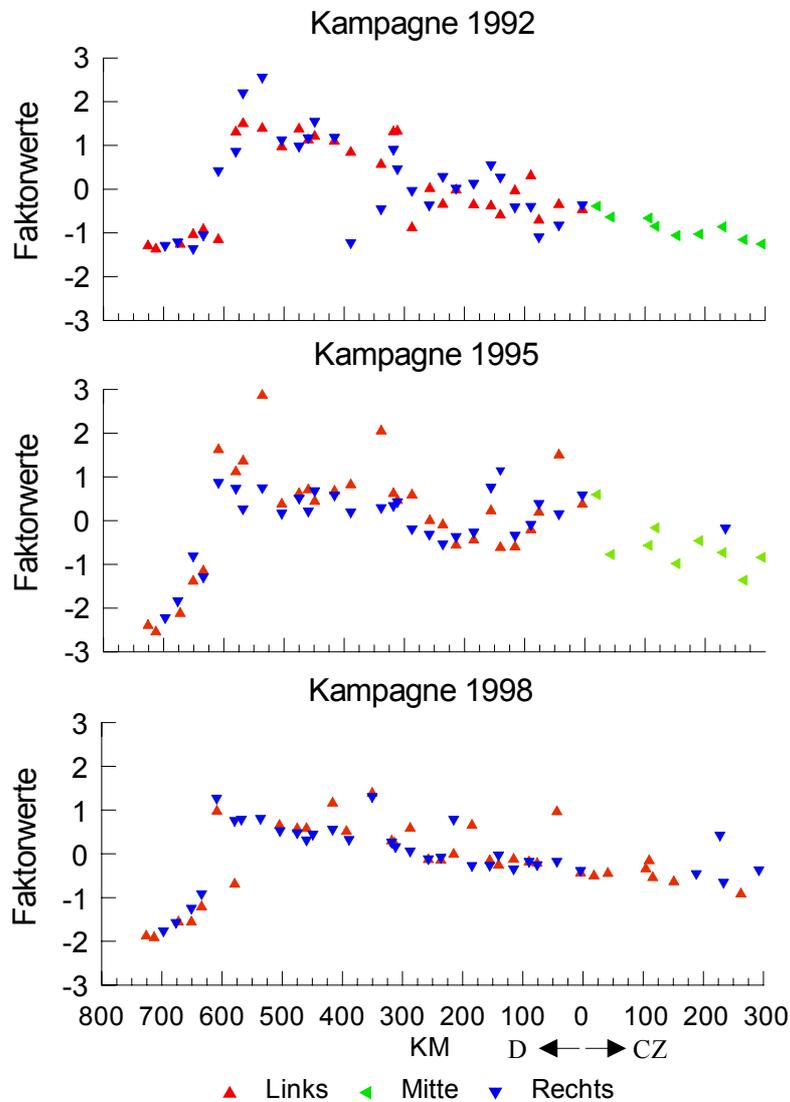


Bild 5.3 Verlauf des Faktors "anthropogene Belastung" im Sediment entlang der Fließstrecke.

Ein grundsätzlicher Trend der anthropogenen Belastung konnte bei allen drei Kampagnen gleichermaßen beobachtet werden. Er war gekennzeichnet durch eine stetige Zunahme der Faktorwerte vom Quellbereich bis zum Beginn des Tidebereiches. Das zeigte, dass sich die Schadstoffeinträge in den Fluss über die Fließstrecke aufsummierten. Vor allem dürfte das für die diffusen Einträge über den Flächenabfluss und die Atmosphäre zutreffen. Der Tidebereich wies eine im Vergleich dazu sehr niedrige Belastung auf, wobei die Faktorwerte noch weiter abnahmen je näher die Probenahmestellen an der Mündung in die Nordsee lagen, da der Wasserkörper in diesem Bereich durch das weniger belastete Wasser aus der Nordsee verdünnt wurde. Unterschiede zwischen den

Kampagnen zeigten sich darin, dass die Steilheit des Anstiegs im oberen und mittleren Elbabschnitt abnahm und dass dieser Anstieg 1998 im Vergleich zu den vorherigen Kampagnen glatter verlief, d. h. dass die Verteilung der Elemente im Flusssediment homogener war. Beides schien ein Zeichen dafür zu sein, dass der Schadstoffeintrag in die Elbe zurückgegangen ist.

Ebenso wurden für die Gruppen der geogenen Elemente und der Seltenen Erden eigene Faktormodelle erstellt. Hauptcharakteristikum des geogenen Faktors war der kontinuierliche Rückgang der Werte im Mittelabschnitt kurz nach Dresden bis zum Wehr bei Geesthacht.

Obwohl die Seltenen Erden einem eigenen Faktor zugewiesen worden waren, verhielten sie sich nahezu genauso wie die geogenen Elemente. Auch hier war als Hauptcharakteristikum die Abnahme der Faktorwerte im Mittelabschnitt zu sehen. Unterschiede zum geogenen Faktor ergaben sich nur durch einige sehr hohe Werte im Tidebereich. Das legte die Vermutung nahe, dass die Seltenen Erden eigentlich den geogenen Elementen zugeordnet werden konnten und sich von ihnen höchstens dadurch unterschieden, dass sie eine größere Zufallsstreuung aufwiesen. Das wäre verständlich, da sie speziell im Tidebereich in sehr geringen Konzentrationen vorkamen, die sich an der unteren Grenze des Messbereiches befanden und dadurch mit relativ großen Messunsicherheiten behaftet waren. Die Vergesellschaftung der Seltenen Erden mit den übrigen als geogen beschriebenen Elementen wies auf einen Einfluss durch das obere Einzugsgebiet der Elbe hin, das hauptsächlich durch Granit- und Basaltgesteine geprägt ist [162 – 164]. Dieser Einfluss ging auf dem Weg durch das Elbe-Urstromtal kontinuierlich zurück. Als zusätzlicher Grund für den Rückgang der Konzentrationen geogener Elemente kann der Anstieg des Anteils der Feststoff-gebundenen anthropogenen Elemente in Frage kommen. Im Quellbereich blieben die Werte des geogenen Faktors nahezu konstant (1992 und 1998) oder nahmen leicht zu (1995). Da die Seltenen Erden also den geogen beeinflussten Elementen zuzuordnen waren und weiter keine größere Bedeutung für die Wasserbeschaffenheit der Elbe hatten, wird in der weiteren Auswertung nicht mehr detailliert auf sie eingegangen.

### **5.3 Faktoranalytische Auswertung der Elementgruppen in Schwebstoffen**

Die bei den Faktoranalysen der Sedimente getroffene Einteilung der Elemente in anthropogen und geogen (mit den Seltenen Erden) wurde auch auf die Schwebstoffe übertragen. Außerdem wurde der größte Teil des tschechischen Elbeabschnitts für die Auswertung der Schwebstoffdaten weggelassen, da die Elementgehalte wegen der zahlreichen Staustufen v.a. im Quellbereich so stark schwankten, dass dieser Abschnitt die Auswertung des gesamten Längsverlaufes dominiert hätte. Es wurden die Probennahmestellen ab Vaňov (km CZ-41,3) verwendet. Faktoranalysen der einzelnen Elementgruppen zeigten, dass die geogenen Elemente so hoch miteinander korreliert waren,

dass sie in jeder Kampagne auf einem Faktor versammelt waren. Das gleiche galt auch für die Seltenen Erden, wohingegen bei den anthropogenen Elementen bei dieser näheren Betrachtung noch zwischen zwei Faktoren unterschieden werden musste.

Dabei verhielt sich der erste anthropogene Faktor der Schwebstoffe ebenso wie der anthropogene Faktor bei den Sedimenten. D.h. die Faktorwerte stiegen vom Quellbereich bis zum Hamburger Hafen an und fielen dann in Richtung Mündung wieder ab. Der zweite anthropogene Faktor zeigte bis zum Beginn des Tidebereiches gleiches Verhalten wie der geogene Faktor. Die Werte blieben also konstant oder nahmen leicht ab. Lediglich der starke Rückgang zur Mündung hin war typisch für anthropogenes Verhalten. Gemäß der Nomenklatur für die Einteilung der Elemente aus den univariaten Analysen übertragen, könnte man den ersten Faktor als eindeutig anthropogen und den zweiten als schwach anthropogen bis geogen bezeichnen.

Tabelle 5.4 Beschreibung der beiden anthropogenen Faktoren in den vier Kampagnen.

<b>Kampagne</b>	<b>Faktor 1</b>	<b>Faktor 2</b>
Okt. 93	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Se, Sn, Zn (erklärte Varianz: 61 %)	Ag, Hg, Sb (erklärte Varianz: 34 %)
Mai 94	As, Ba, Cd, Hg, Ni, Sb, Sn, Zn (erklärte Varianz: 47 %)	Ag, Cr, Cu, P, Pb, Se (erklärte Varianz: 38 %)
Sep. 95	Ag, As, Ba, Cd, Cu, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Zn (erklärte Varianz: 67 %)	Cr, Hg (erklärte Varianz: 21 %)
Apr. 96	As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn (erklärte Varianz: 49 %)	Ag, P, Sb, Se (erklärte Varianz: 32 %)
Okt. 98	As, Ba, Cu, Hg, Ni, P, Pb, Se, Sn, Zn (erklärte Varianz: 62 %)	Ag, Sb, Cr (erklärte Varianz: 24 %)

Die Aufspaltung in zwei anthropogene Faktoren konnte bei jeder der untersuchten Kampagnen beobachtet werden. Die Verläufe waren in jedem Jahr sehr ähnlich. Allerdings gab es geringe Unterschiede im Verlauf beim ersten anthropogenen Faktor, die sich darin äußerten, dass in den Kampagnen Oktober 93, Mai 94 und September 95 im Bereich der Einmündung von Mulde und Saale ein Konzentrationssprung zu beobachten war. Er wurde im Laufe der Jahre immer geringer, so dass ab April 96 bereits von einer kontinuierlichen Zunahme der anthropogenen Belastung von Vaňov bis Hamburg gesprochen werden konnte. Berücksichtigte man, dass an Saale und Mulde viele bedeutende Industriestandorte angesiedelt waren, konnte ein sprunghafter Konzentrationsanstieg der anthropogenen Elemente an den Mündungen dieser Flüsse durchaus auch erwartet werden. Dass dieser Konzentrationssprung im Laufe der Jahre geringer wurde, wies darauf hin, dass eingeleitete

Modernisierungs- und Sanierungsmaßnahmen positive Auswirkungen auf den Belastungszustand der Elbe hatten.

Jedoch waren die Elemente in jeder der untersuchten Kampagne unterschiedlich auf den anthropogenen Faktoren verteilt. Lediglich As, Ba, Zn und Sn waren immer dem ersten Faktor zuzurechnen (Tabelle 5.4). Das heißt also, dass die Haupteintragsquellen der anthropogenen Belastung zwar in jedem Jahr die gleichen waren, sie aber nicht immer die gleiche Elementbelastung in die Elbe einbrachten. Die näheren Gründe hierfür sind wohl in den Quellen, d. h. Nebenflüssen, zu suchen, wobei natürlich auch der (nicht mitberücksichtigte) Oberlauf der tschechischen Elbe als "Punktquelle" betrachtet werden muss.

Aus Tabelle 5.4 ist ersichtlich, dass beide Faktoren zusammen in jeder Kampagne mehr als 80 % der Gesamtvarianz erklären. Es fällt aber auf, dass in den Herbstkampagnen der erste Faktor jeweils deutlich überwiegt, wogegen die Varianz bei den Frühjahrskampagnen auf beiden Faktoren einigermaßen gleich verteilt ist. Im Frühjahr herrscht in der Regel höherer Abfluss als im Herbst (Anhang II). Daher werden Elemente aus Punktquellen im Frühjahr stärker verdünnt und unterliegen nicht so starken Konzentrationsschwankungen wie bei Verhältnissen geringer Abflüsse. Das ließ vermuten, dass bei den Frühjahrs Kampagnen nur Elemente, die aus starken Punktquellen kamen, auf dem deutlich anthropogenen Faktor zu finden waren, wogegen im Herbst auch Elemente aus geringeren anthropogenen Quellen auf dem ersten anthropogenen Faktor lagen.

Anders als die anthropogenen Elemente konnten die geogenen durch nur einen Faktor beschrieben werden, der mehr als 80 % der Gesamtvarianz erklärte. Auf eine Rotation wurde verzichtet. Die

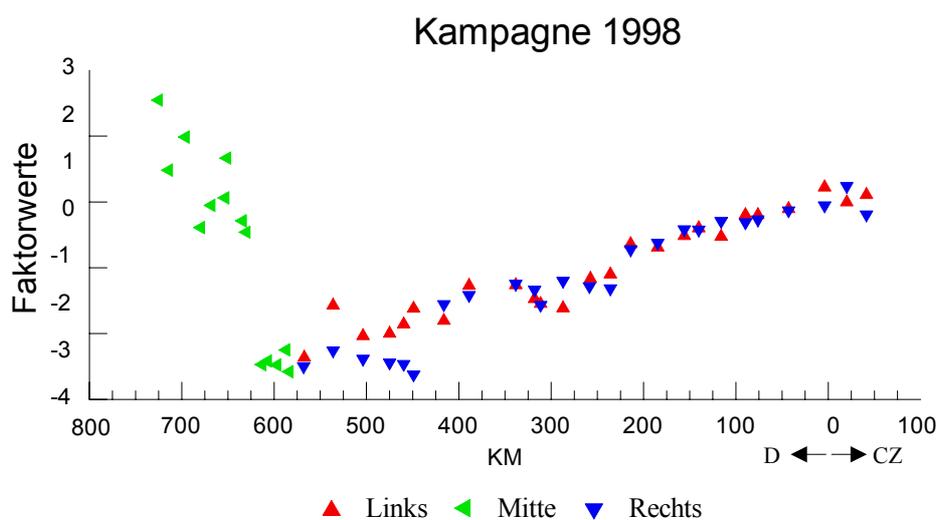


Bild 5.4 Verlauf des geogenen Faktors entlang der Fließstrecke

Konzentration der geogenen Elemente nahmen i. a. von Vaňov bis Hamburg genauso wie es schon bei den Sedimenten beobachtet worden war ab, jedoch noch deutlicher als bei den Sedimenten (Bild

5.4). Mit Ausnahme der Kampagne vom April 1996 ist ein deutlicher Verdünnungseffekt, hervorgerufen durch den Einfluss von Mulde, Saale und Havel, zu erkennen. Im Oktober 1998 ist ein Verdünnungseffekt durch die Havel zu sehen, nicht aber durch Mulde und Saale. Die Verdünnung der geogenen Elemente liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die genannten Nebenflüsse einen höheren Anteil schwebstoffgebundener organischer Wasserinhaltsstoffe mit sich führen als die Elbe, wodurch die mineralischen Bestandteile verdünnt werden. Im Bereich der Tideelbe nahm der geogene Faktor wieder so zu, dass die Werte in allen Kampagnen, mit Ausnahme von 1995, sogar höher lagen als im Oberlauf. Die Zunahme des geogenen Faktors in der Tideelbe erfolgte dabei parallel zur Zunahme der Schwebstoffkonzentration in diesem Bereich. Diese Schwebstoffe werden zu einem großen Teil aus dem Ästuar eingetragen und haben daher einen hohen mineralischen Anteil.

#### **5.4 Beschreibung räumlicher und zeitlicher Varianz mit Drei-Wege-Hauptkomponentenmodellen**

In den bisher durchgeführten multivariat-statistischen Analysen wurde die Verteilung der Elemente in Sedimenten und Schwebstoffen entlang des Flusses untersucht. Es wurden also zweidimensionale Datenmatrizen, die eine Reihe von Variablen und deren räumliche Struktur beschrieben, ausgewertet. Die Datenmatrizen aus den Elbekampagnen beinhalten als dritte Dimension eine zeitliche Struktur. Durch Anwendung der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse war es daher möglich, charakteristische Elementverteilungen unter Berücksichtigung sowohl der räumlichen als auch der zeitlichen Strukturen zu untersuchen.

##### **5.4.1 Drei-Wege-Modell der Sedimentdaten**

Zunächst wurden die Sedimentdatenmatrizen aus den Jahren 1992, 1995 und 1998 so zusammengestellt, dass die Probennahmestellen der Kampagnen untereinander konsistent waren. Da die organischen Anteile in den Partikeln zusätzlich zur räumlichen Schwankung auch erheblichen zeitlichen Zufallsschwankungen unterliegen können, wurden auf Scandium standardisierte Elementgehalte für die Drei-Wege-Auswertung verwendet. Von der daraus entstehenden dreidimensionalen Matrix wurde ein Drei-Wege-Hauptkomponentenmodell mit dem Tucker3-Algorithmus errechnet (vgl. Kap. 4.2.2). Die Auftragung der Zunahme der erklärten Varianz über der Anzahl der zu interpretierenden Komponenten in einem Balkendiagramm, ergab einen ersten sprunghaften Anstieg bei dem Modell (1-2-2). Der deutlichste Sprung erfolgte bei Hinzunahme der zweiten Komponente für die erste Dimension (Bild 5.5). Danach nahm die erklärte Varianz nur noch langsam und kontinuierlich zu. Daher schien es sinnvoll, das Modell mit zwei Komponenten für jede Dimension für die Interpretation der dreidimensionalen Sedimentdatenmatrix heranzuziehen. Durch das Modell (2-2-2) wurden 66 % der Gesamtvarianz erklärt. Gemäß der Core-Matrix hätten zunächst fünf Kompo-

nentenkombinationen interpretiert werden müssen. Daher wurde versucht, dieses Modell so zu rotieren, dass sich möglichst viel Varianz in wenigen Komponentenkombinationen vereint und die Core-Matrix maximal diagonalisiert wurde. Diese Operation erleichterte die Interpretation des Modells um ein Vielfaches. Es genügte, die Kombinationen (1-1-1) und (2-2-2) zu untersuchen. Die

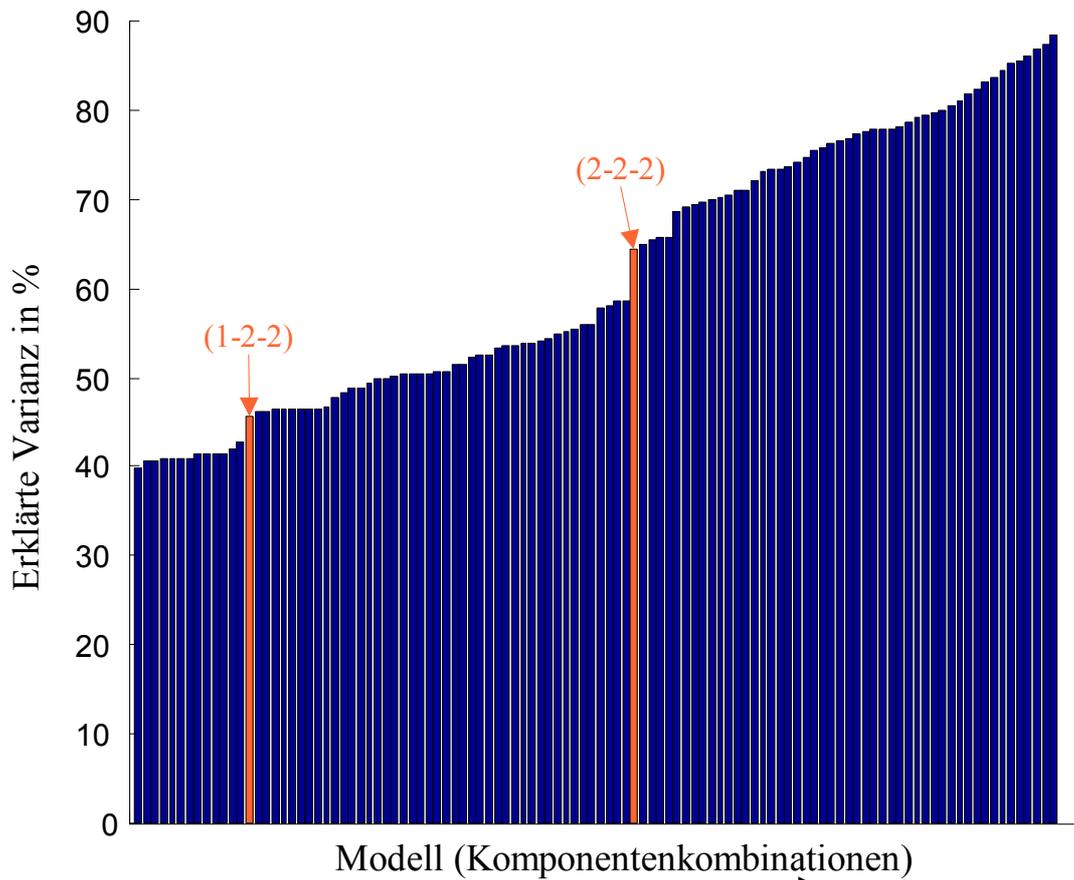


Bild 5.5 Zunahme der erklärten Varianz des Drei-Wege-Modells der Sedimente mit Hinzunahme weiterer Komponentenkombinationen.

Summe der quadrierten Einträge der Core-Matrix spiegelt die erklärte Varianz aller möglichen Modellvarianten wieder. Dazu kann man die Summe der Core-Matrixeinträge für die tatsächlich untersuchten Modelle ins Verhältnis setzen. Untersucht man nur die Kombinationen (1-1-1) und (2-2-2) des rotierten Modells, sind ca. 88 % der Varianz, die durch Untersuchung aller möglichen Zweier-Kombinationen erklärt wird, abgedeckt. Es werden also immer noch 58 % der Varianz im gesamten Datensatz erklärt. Der Informationsverlust, der entsteht, dadurch dass im rotierten Modell nur zwei Kombinationen von Komponenten interpretiert werden, kann toleriert werden, wenn man die Vereinfachung des Modells durch die Rotation berücksichtigt.

#### *Gruppierung der Elemente im Faktorladungsraum*

Dadurch dass lediglich zwei Komponenten in jeder Dimension der Datenmatrix zu untersuchen

waren, war die Verteilung bzw. die Gruppierung der Elemente relativ einfach zu bestimmen, indem man die Faktorladungen der ersten und zweiten Komponente gegeneinander auftrug. In Bild 5.6 sind die gruppierten Elemente mit einer farbigen Fläche hinterlegt – die geogenen Elemente, die auf der ersten Komponente hoch geladen sind, grün und die anthropogenen Elemente, die vor allem die zweite Komponente bestimmen, rot. Auch hier ergab sich wie bei den Einzeluntersuchungen der Kampagnen eine Auftrennung in geogen und anthropogen beeinflusste Elemente. Die Elemente, die zu den beiden Gruppen gehörten, waren im Großen und Ganzen dieselben.

Die Seltenen Erden wurden den geogenen Elementen zugeordnet. Dies bestätigte die Vermutung, die in Abschnitt 5.2 geäußert wurde, dass die meisten Seltenen Erden geogenen Ursprungs sind und sich nur durch größere Messunsicherheiten von den in etwas höheren Konzentrationen vorkommenden geogenen Elementen unterscheiden. Durch die Berücksichtigung des zeitlichen Verhaltens im Drei-Wege-Modell kommt das geogene Verhalten der Seltenen Erden deutlich zum Vorschein. Sc muss natürlich auch zu den geogenen Elementen gezählt werden. Da es als Referenzelement für die Standardisierung diente, wurde es allerdings für die statistische Auswertung aus der Matrix entfernt.

Unter den anthropogenen Elementen fanden sich außer denjenigen, die schon bei den Zwei-Wege-Faktoranalysen als solche definiert wurden zusätzlich noch Mo, W und Bi. Diese drei Elemente konnten nicht als eindeutig anthropogen identifiziert werden, wenn lediglich die räumliche Verteilung im Elbelängsschnitt beurteilt wurde. Sie wurden aber als anthropogen ausgewiesen, wenn zusätzlich noch die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen zwischen den einzelnen Kampagnen berücksichtigt wurde. Dabei ist Bi in einigen sulfidischen Erzen (vornehmlich Galena) mit Ag und Pb vergesellschaftet [165, 166] – könnte also als Nebenprodukt bei der Silberverarbeitung (z.B. Fotochemische Fabrik bei Wolfen) oder Silbergewinnung (Erzgebirge) anfallen. Mo kommt häufig als Beimischung in Stählen vor [167]. Für W konnte jedoch keine anthropogene Quelle ausgemacht werden.

Die verbleibenden Elemente konnten nicht eindeutig einer Elementgruppe, und auch nicht einem einzelnen Faktor zugewiesen werden und blieben somit bei der Interpretation des Modells unberücksichtigt. Bei einigen Elementen wie Gold, Zirkon oder Hafnium deuteten die geringen Ladungen auf eine praktisch zufällige räumliche und zeitliche Verteilung der Elementkonzentrationen im Sediment hin.

#### *Räumlicher Verlauf der geogenen und der anthropogenen Komponente*

Trägt man die Werte des räumlichen Anteils der Komponenten über den Flusskilometern auf, kann man - ebenso wie bei den Faktoranalysen anhand der Faktorwerte - den Verlauf der geogenen und

anthropogenen Komponente im Elbelängsschnitt beobachten. Die Strukturen waren sehr ähnlich wie bei den Zwei-Wege-Analysen. Die geogene Komponente zeigte im oberen Bereich der Elbe zunächst gleichbleibend hohe Werte. Ab Einmündung von Mulde und Saale nahmen die Werte bis zum Beginn des Tidebereiches kontinuierlich ab. Hin zur Mündung in die Nordsee nahmen sie dann wieder leicht zu. Während die Kurve im oberen und mittleren Teil der Elbe ziemlich glatt verlief und fast keine Unterschiede zwischen rechtem und linkem Ufer zu erkennen waren, schwankte sie im Tidebereich doch deutlich stärker. Das zeigte, dass die Konzentrationen im Einflussbereich der Nordsee stark von der Strömung und von der Tidephase abhängig sind.

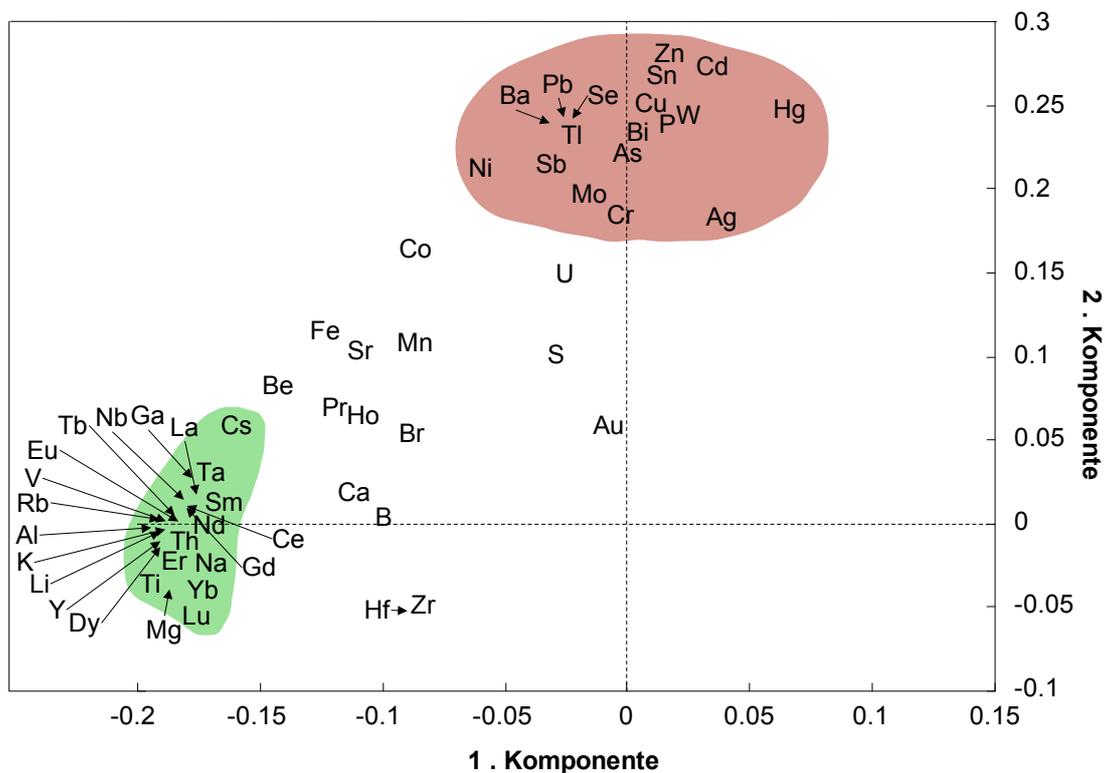


Bild 5.6 Auftragung der Faktorladungen des Drei-Wege-Modells der Sedimente im zweidimensionalen Faktorraum. Gruppierung von **geogenen** und **anthropogenen** Elementen.

Die Werte der anthropogenen Komponente blieben zunächst gleich auf niedrigem Niveau. Ab der deutsch-tschechischen Grenze stiegen sie leicht an. Beim Zufluss der Saale erfolgte ein Sprung nach oben, der auf der Seite der Saalemündung – also links – einsetzte. Von da an bis zum Beginn des Tidebereiches erfolgte ein steiler Anstieg der Komponentenwerte, der dann abrupt endete und zu sehr niedrigen Werten, die in Richtung Nordsee noch weiter abnahmen, führte.

#### *Zeitlicher Verlauf der geogenen und anthropogenen Komponente*

Zur Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der beiden Komponenten wurden die Werte des zeitlichen Anteils der Komponenten als Balkendiagramme dargestellt (Bild 5.7). Die Werte der

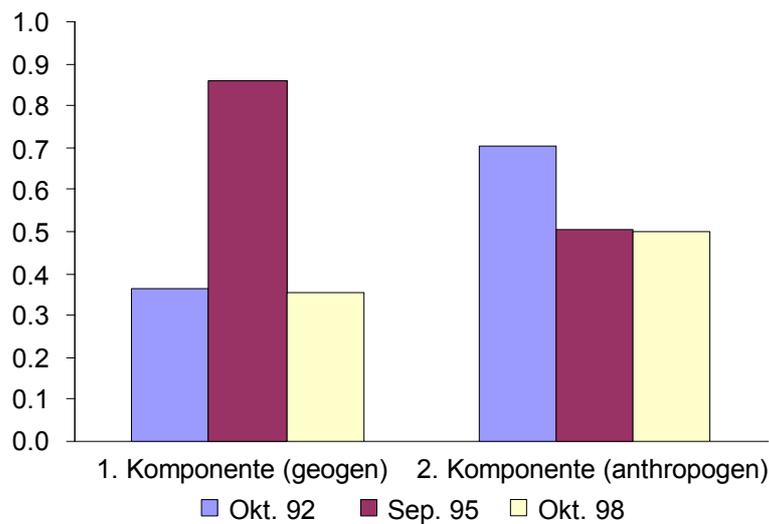


Bild 5.7 Zeitlicher Verlauf der beiden Komponenten des Drei-Wege-Modells der Sedimente.

geogenen Komponente waren 1992 und 1998 praktisch gleich. Jedoch war der Wert für 1995 ungewöhnlich hoch. Zu erwarten war, dass die Schwankung der geogenen Elemente zeitlich ebenso wie räumlich gering sind, vor allem da die Werte standardisiert sind, um kurzfristige Schwankungen auszugleichen. Die Werte der anthropogenen Komponente gingen von 1992 auf 1995 deutlich zurück. Dies deutete auf den generellen Rückgang anthropogener Stoffeinträge hin, wie er auch durch die Zwei-Wege-Modelle beschrieben worden war. Von 1995 zu 1998 war dann aber keine weitere Abnahme festzustellen.

#### 5.4.2 Drei-Wege-Modell der Schwebstoffdaten

Die Validierung der Drei-Wege-Modelle für die Schwebstoffkampagne unter Berücksichtigung sämtlicher analysierter Elemente, deutete darauf hin, dass ein Großteil der in den Daten vorhandenen Varianz auf zufällige Schwankungen zurückzuführen war. Der Anstieg der erklärten Varianz bei Hinzunahme von weiteren Komponentenkombinationen verlief sehr kontinuierlich (Bild 5.8). Ein kleiner Sprung war zu erkennen bei dem Modell (2-1-2), das jedoch lediglich in der Lage war, 37 % der Gesamtvarianz zu erklären.

Hinsichtlich der Gruppierung von Elementen waren also nur die Elementladungen auf der ersten Komponente maßgeblich. Es zeigte sich, dass die in den vorangegangenen Untersuchungen als geogen definierten Elemente im Allgemeinen gering geladen waren und die als anthropogen bezeichneten höhere Ladungen aufwiesen. Das war zwar auf Grund der vorangegangenen Ergebnisse zu erwarten gewesen, jedoch war der Übergang zwischen den beiden Gruppen fließend, so dass nicht von einer Gruppierung der Elemente gesprochen werden konnte. Ebenso wie bei den Zwei-Wege-Faktoranalysen wurde daher die Einteilung der Elemente in anthropogen und geogen aus der

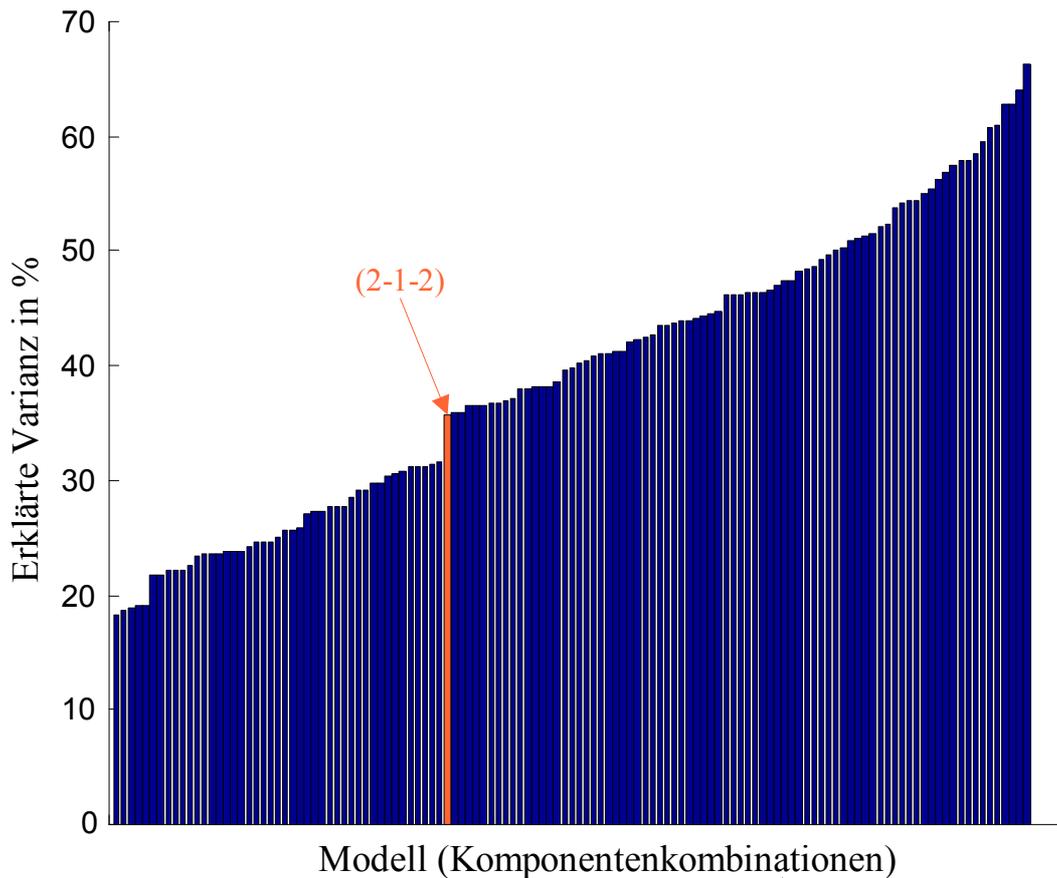


Bild 5.8 Zunahme der Erklärten Varianz des Drei-Wege-Modells der anthropogenen Elemente im Schwebstoff mit Hinzunahme weiterer Komponentenkombinationen.

Analyse der Sedimentdaten übernommen. Anschließend wurden die anthropogenen separat einer Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Obwohl die zeitliche Komponente, dadurch dass für die Schwebstoffanalysen fünf Kampagnen zur Verfügung standen, ein deutlich höheres Gewicht bei der Modellbildung bekam, stellte sich heraus, dass sich die Drei-Wege-Modelle der Sedimente und der Schwebstoffe sehr ähnlich waren.

Für die Matrix der anthropogenen Elemente, wie sie aus der Sedimentauswertung übernommen wurde, stellte sich gemäß Analyse der Zunahme der erklärten Varianz das Modell (2-1-2) als das Modell der Wahl heraus. Es war in der Lage, 66 % der Gesamtvarianz des verkleinerten Datensatzes zu erklären. Die Core-Matrix dieses Modells enthielt nur zwei relevante Einträge (Bild 5.9). Da die Core-Matrix von vornherein diagonal war, war keine weitere Rotation sinnvoll. Das Modell (2-1-2) bedeutete zunächst, dass es nur eine relevante anthropogene Komponente zu beobachten gab, auf der sich ähnlich verhaltende

	0,00
44,65	28,37
0,00	

Bild 5.9 Core-Matrix des drei-Wege-Modells der anthropogenen Elemente im Schwebstoff.

Elemente gruppiert wurden, da laut Core-Matrix nur die erste Komponente hoch gewichtet war. Bi war allerdings auf dieser Komponente nicht hoch geladen. D.h. unter Berücksichtigung sowohl des zeitlichen als auch des räumlichen Verhaltens war Bi im Schwebstoff nicht den übrigen anthropogenen Elementen zuzuordnen. Es muss hierbei jedoch beachtet werden, dass der Grund dafür sehr wahrscheinlich die großen Anzahl von Fehlwerten bei Bi war.

Zwei relevante Komponenten für das räumliche und zeitliche Verhalten einer anthropogenen Komponente hätte auf den ersten Blick bedeutet, dass das Verhalten einer Gruppe von anthropogenen Elementen gleichzeitig auf zwei verschiedene Arten interpretiert hätte werden müssen, was wenig Sinn gemacht hätte. Es stellte sich heraus, dass zeitlicher und räumlicher Verlauf der zweiten Komponente nahezu identisch mit der ersten waren (Bild 5.10). De facto bedeutete dies, dass sich die Elemente Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Hg, Se, W, Sn, Tl und Zn auf einer Komponente zusammenfassen ließen, die durch einen charakteristischen räumlichen und zeitlichen Verlauf dargestellt werden konnte. Die Werte der Komponente blieben zunächst von Vaňov zur Einmündung der Mulde gleich. Bei der Muldemündung erfolgte dann auf der linken Flussseite ein kleiner Sprung nach oben. Die Werte auf der rechten Flussseite glichen sich langsam den erhöhten linksseitigen Werten an. Bei Beginn des Tidebereiches erfolgte ein starker Rückgang der Werte, der bis zur Elbemündung noch weiter zunahm. Der Verlauf war sehr ähnlich dem des ersten anthropogenen Faktors der Zwei-Wege-Modelle.

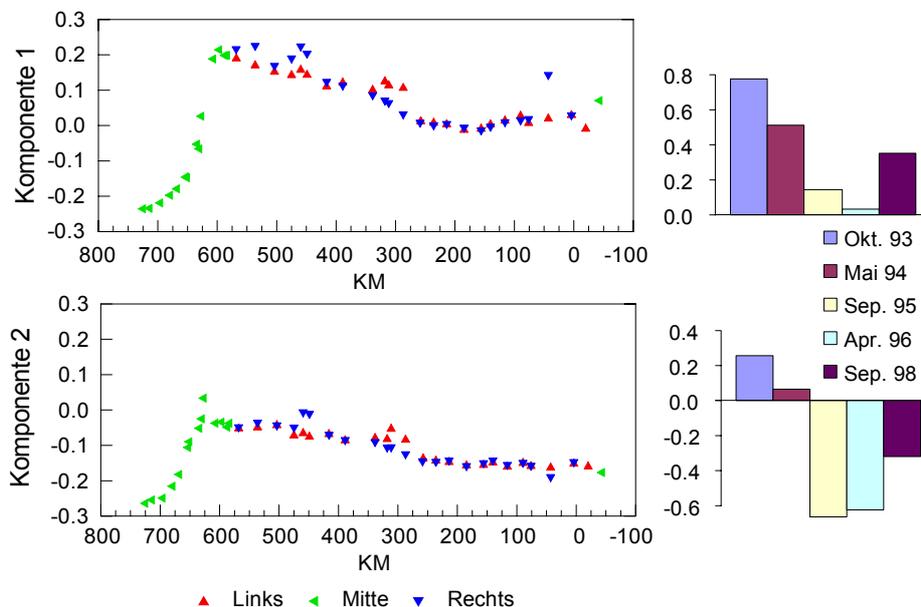


Bild 5.10 Nahezu identischer räumlicher und zeitlicher Verlauf der Komponenten des Drei-Wege-Modells der anthropogenen Elemente im Schwebstoff

Auf der Zeitachse war zu sehen, dass die anthropogene Belastung von Oktober 1993 bis April 1996

kontinuierlich nach unten ging, im September 1998 jedoch wieder etwas zunahm, so dass die Werte auf der zeitlichen Komponente Herbst 1998 wieder ein wenig die von Herbst 1995 überstiegen. Der Anstieg 1998 könnte als Signal gewertet werden, dass die industrielle Produktion in Ostdeutschland und damit verbundene Sekundärererscheinungen (z.B. Kraftverkehr) gegen Ende der Neunziger Jahre wieder zunahm.

### 5.5 Vier-Wege-Hauptkomponentenmodell der Sediment- und Schwebstoffdaten

Während mit den Drei-Wege-Modellen die Daten aus den Sediment- und Schwebstoffanalysen getrennt ausgewertet wurden, konnte mit Hilfe der Vier-Wege-Hauptkomponentenanalyse ein Modell erstellt werden, das gleichzeitig die Elementdaten im Sediment und Schwebstoff an allen im Sediment und Schwebstoff parallel beprobten Stellen der Kampagnen 1995 und 1998 beschrieb. Dazu mussten die Daten zuerst in einer vierdimensionalen Matrix angeordnet werden. Die erste Dimension repräsentierte die Probennahmestellen, die zweite die Variablen, die dritte die Kampagnen und die vierte Dimension schließlich die Kompartimente. Als nächstes erfolgte die Autoskalierung der Daten. Dazu wurde für jede einzelne Variable der dafür notwendige Mittelwert und Standardabweichung über alle Probennahmestellen, sowie beide Kampagnen und Kompartimente errechnet (vgl. Kapitel 3). Da die Auswertung der nach dem Tucker3-Modell vorgeschlagenen Komponenten kombinationen zu unübersichtlich und kompliziert war, wurde das PARAFAC-Modell der Vier-Wege-Matrix erstellt, das die Auswertung lediglich der Komponenten kombinationen (1-1-1-1), (2-2-2-2), usw. erlaubt. Die Auswertung der ersten beiden Komponenten erschien als sinnvoll. Das dabei betrachtete Modell deckte 70 % der Gesamtvarianz im Datensatz ab. Das Ziel, das mit Erstellung und Interpretation des Vier-Wege-HKA-Modells verfolgt wurde, war, Elemente

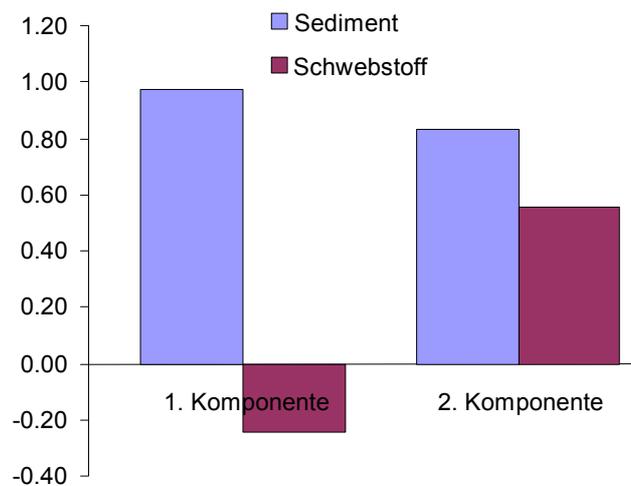


Bild 5.11 Verlauf der Komponenten für die Elementverteilung zwischen den Kompartimenten nach den Vier-Wege-PARAFAC-Modell.

zu finden, die sich nicht nur hinsichtlich des zeitlichen und räumlichen Verhaltens sondern auch im Bezug auf ihre Verteilung zwischen Sediment und Schwebstoff unterschieden. Jedoch war der einzige Erkenntnisgewinn, den das Vier-Wege-Modell erbrachte, der, dass sämtliche untersuchten Elemente im Sediment gegenüber dem Schwebstoff angereichert waren (Bild 5.11). Die Einteilung der Elemente in anthropogen und geogen sowie deren charakteristische räumliche und zeitliche Verläufe waren praktisch identisch mit den Ergebnissen der Drei-Wege-Modelle der Sedimentkampagnen.

## **5.6 Untersuchung charakteristischer Elbeabschnitte mittels Clusteranalysen**

Nachdem mit Hilfe der Faktoranalyse Gruppen von ähnlichen Elementen bestimmt worden waren, sollten im nächsten Schritt räumliche Strukturen im Datensatz untersucht werden. Mit Hilfe der Hierarchischen Clusteranalyse nach WARD mit dem quadrierten Euklidischen Abstand als Abstandsmaß wurden die Probennahmestellen entlang des Elbestroms von der Quelle bis zur Mündung entsprechend ihrer Ähnlichkeit hinsichtlich der Elementverteilungen gruppiert. Da zu vermuten war, dass die separierten Elementgruppen auf unterschiedliche Quellen zurückgeführt werden können, wurden die Probennahmeorte zweimal separat geclustert – einmal mit den anthropogenen Elementen und einmal mit den geogenen Elementen als Variablen. Diese Prozedur wurde sowohl auf die Sedimente wie auch auf die Schwebstoffe angewendet. Aufschlüsse über die genauen Unterschiede zwischen den charakteristischen Elbeabschnitten gaben schließlich die Ergebnisse aus den Faktoranalysen. Um genauere Aufschlüsse über die Vorgänge an den Clustergrenzen zu bekommen, wurde die Verläufe der Faktorwerte in Ausschnitten untersucht. Die Ausschnitte wurden so gewählt, dass die analysierten Probennahmestellen jeweils zwei Cluster umfassten, also nur eine Clustergrenze überstrichen. Unterschiede zwischen Clustern konnten entweder dadurch zustande kommen, dass sich die Konzentrationen aller betrachteten Elemente änderten, oder dadurch dass sich die Verhältnisse der Elemente in den Proben änderten.

### **5.6.1 Clusteranalysen der Probennahmestellen im Sediment**

Es konnten sowohl bezüglich der Verteilung der anthropogenen als auch der geogen beeinflussten Elemente drei Gruppen (Cluster) von Probennahmestellen unterschieden werden. Die Ergebnisse der Kampagnen vom Oktober 1992, September 1995 und Oktober 98 sind für die anthropogenen Elemente in einem stilisierten Elbelauf dargestellt (Bild 5.12). Die y-Achse repräsentiert die Stromkilometer, die x-Achse den Probennahmeort im Querprofil (linkes, rechtes Flussufer, Flussmitte). Die wichtigsten Nebenflussmündungen sind im Längsprofil durch blaue Linien angedeutet. Die Probennahmestellen sind entsprechend der Clusterzuordnung mit farbigen Quadraten dargestellt.

Folgende räumliche Strukturen wurden in den einzelnen Elementgruppen gefunden:

Anthropogen beeinflusste Elemente: Der Tidebereich (km D-600 bis D-700) konnte eindeutig von den restlichen Probennahmestellen getrennt werden und wurde vollständig Cluster 1 zugeordnet. Ebenso ergaben sich beim Zufluss von Mulde und Saale (km D-260) deutliche Clustergrenzen. In allen Datensätzen fiel der Bereich zwischen km D-260 und D-600 praktisch komplett in Cluster 3. Der Einfluss von Saale und Mulde auf die Konzentrationen der anthropogen beeinflussten Elemente wurde 1992 und 1995 zusätzlich durch den unsymmetrischen, linkselbisch früher eintretenden Clusterwechsel unterstrichen. 1998 war dieser Effekt nicht mehr zu sehen. Der Bereich zwischen Mulde und der Quelle wurde mit wenigen Ausnahmen Cluster 2 zugeordnet. Zusammen mit den Ergebnissen der Faktoranalysen konnte zunächst generell festgestellt werden, dass Probennahmestellen in Cluster 1 die geringste Belastung aufwiesen, und diejenigen, die in Cluster 3 fielen am stärksten belastet waren. Zur detaillierten Untersuchung der Unterschiede zwischen den angrenzenden Clustern 1 und 3 wurden die Faktorwerte an den Probennahmestellen zwischen Hinzdorf (km D-449) und Cuxhaven Kugelbake (km D-727) analysiert. Es zeigte sich, dass sämtliche anthropogenen Elemente, die sich immer auf dem ersten Faktor konzentrierten, zwischen Cluster 3 und Cluster 1 deutlich abnahmen.

Als Ausschnitt für die Untersuchung des Übergangs von Cluster 2 zu Cluster 3 wurden die Probennahmestellen von Scharfenberg (km D-76,2) bis Geesthacht (km D-580) gewählt. Die Werte des ersten Faktors sind generell in Cluster 3 höher als in Cluster 2. Jedoch sind nicht immer alle anthropogenen Elemente auf diesem Faktor hoch geladen. Lediglich 1995 konnte von einer generellen Zunahme der anthropogenen Belastung von Cluster 2 nach Cluster 3 gesprochen werden. 1992 zeigten P und 1998 As, Cr und Sb keine deutliche Zunahme. Dass einzelne Probennahmestellen aus dem Abschnitt zwischen Quelle und Mulde/Saale in Cluster 3 fielen – also höher belastet waren als der Rest dieses Abschnitts, lag wohl an kleineren Nebenflüssen, die eine Elementfracht in die Elbe einbrachten, die sich zwar punktuell auswirkte, aber auch sofort wieder verdünnt wurde.

Geogen beeinflusste Elemente: Die geogen beeinflussten Elemente wiesen bei allen drei Kampagnen eine mehr oder weniger deutliche Clustergrenze in Höhe des Havelzuflusses auf. Die anderen Nebenflüsse haben keinen nachweisbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der geogenen Elemente, so dass lediglich zwischen zwei Clustern – also charakteristischen Abschnitten – unterschieden werden konnte. Aus dem Verlauf des geogenen Faktors war ersichtlich, dass in Cluster 2 – unterhalb der Havelmündung – die Konzentrationen der geogenen Elemente im Vergleich zu Cluster 1 einen kleinen Sprung nach unten machten. Auffällig ist zudem, dass 1992 und 1998 die Clustergrenze rechtsseitig, also auf der Seite des Havelzuflusses beginnt, während sie 1995 glatt über den Flussquerschnitt verläuft. Außerdem zog sich Cluster 2 1995 und 1998 bis ins Ästuar, wogegen

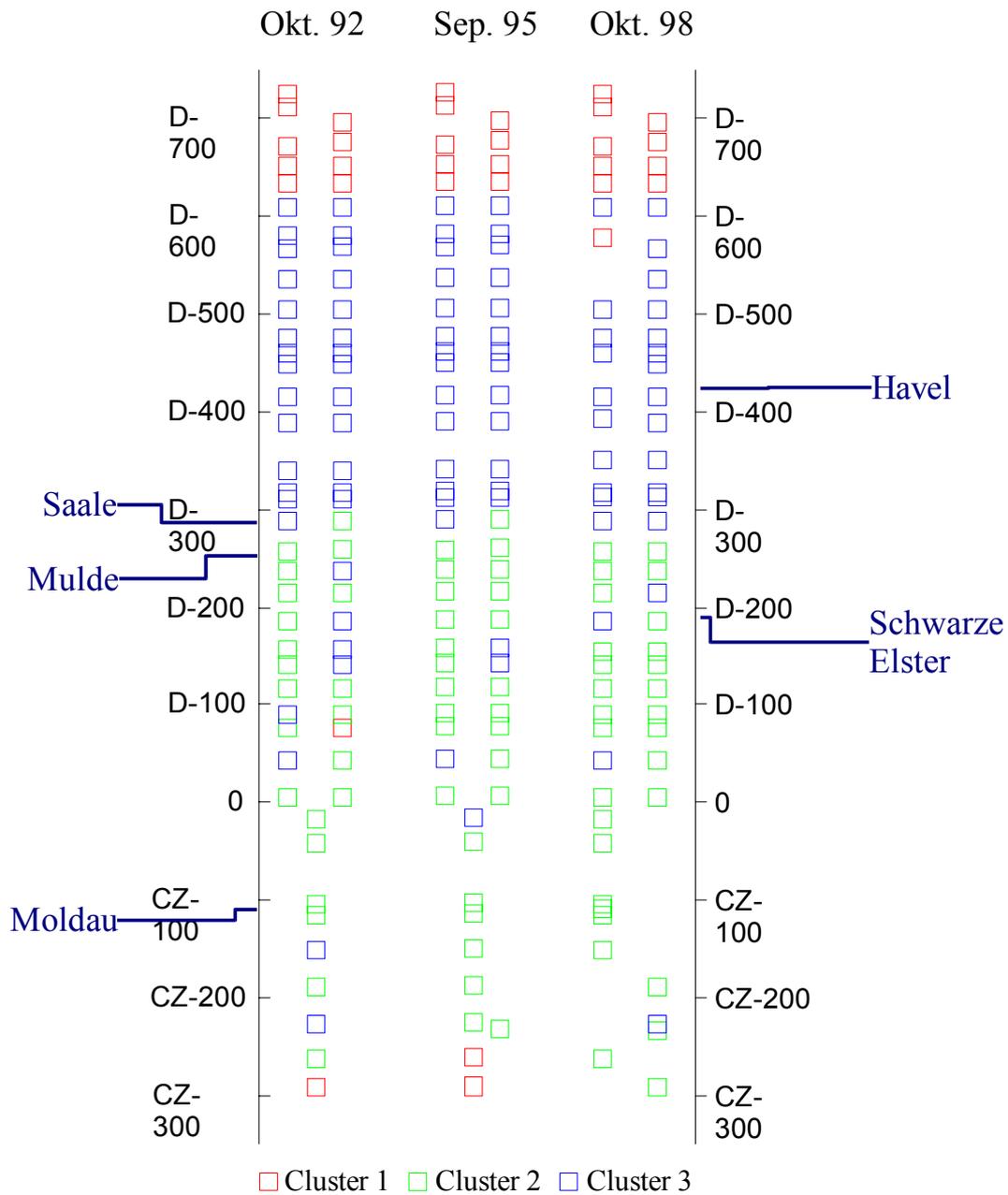


Bild 5.12 Ergebnis der Clusteranalyse nach WARD für die anthropogenen Elemente im Sediment. Dargestellt sind schematisch die Probennahmestellen sowie die Einmündungen der wichtigsten Nebenflüsse. Probennahmestellen gleicher Farbe wurden demselben Cluster zugeordnet.

1992 die Probennahmestellen in der Nähe der Elbemündung wieder leicht anstiegen und Cluster 1 zugeordnet wurden. Ebenso wie bei den anthropogenen waren aber auch bei den geogenen Elementen die Cluster nicht zu 100 % einheitlich, so dass einzelne Probennahmestellen innerhalb Cluster 1 auch Cluster 2 zugeordnet wurden.

### 5.6.2 Clusteranalysen der Probennahmestellen im Schwebstoff

Anthropogen beeinflusste Elemente: Mit Ausnahme der Kampagnen Mai 1994 und September 1995

konnte die Elbe hinsichtlich der anthropogenen Elemente in drei unterscheidbare Abschnitte aufgeteilt werden (Bild 5.13). In jeder Kampagne wurde der Tidebereich einem eigenem Cluster zugeordnet. Ein weiterer Cluster befand sich jeweils zwischen Tidebereich und den Mündungsbereichen von Mulde und Saale und der letzte charakteristische Abschnitt schließlich war der Teil der Elbe zwischen Vaňov und den Mündungen von Mulde und Saale. Das Besondere an den Kampagnen Mai 1994 und September 1995 war, dass der Tidebereich in dasselbe Cluster fiel wie der Abschnitt Vaňov bis Saale-/Muldemündung. Der Übergang an der Clustergrenze Saale/Mulde erfolgte in den Jahren 95, 96 und 98 mit örtlicher Verzögerung von links, wo die beiden Flüsse einmünden, nach rechts. 1993 und 1994 erfolgte die Quervermischung sofort. Im Oktober 93, Mai 94 und April 96 wurde die Clustergrenze durch die Mulde bestimmt, im September 95 und September 98 durch die Saale. Abgesehen von der Kampagne 1993 konnte man also sagen, dass die Elbe im Frühjahr mehr durch die Mulde beeinflusst wurde und im Herbst mehr durch die Saale (vgl. Anhang II).

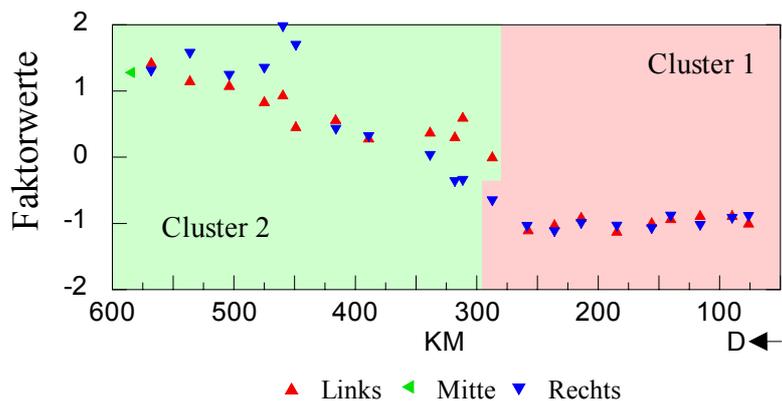


Bild 5.13 Anthropogene Elemente im Schwebstoff Sep. 95. Verlauf der Faktorwerte des ersten Faktors über die Clustergrenze Mulde-/Saalemündung.

Die Vorgänge an den Clustergrenzen wurden wiederum mit Hilfe der Faktorwerte untersucht, wobei der betrachtete Ausschnitt jeweils so gewählt wurde, dass immer genau eine Clustergrenze überstrichen wurde. Es ergaben sich dieselben Ausschnitte wie bei den Sedimenten: Scharfenberg bis Geesthacht und Hinzdorf bis Cuxhaven Kugelbake. Der Übergang in den Tidebereich ließ sich durch einen Faktor erklären, auf dem immer sämtliche anthropogenen Elemente zu finden waren. Sein Merkmal war ein Rückgang der Faktorwerte hin zur Elbemündung. Beim Übergang von Cluster 1 zu Cluster 2 war in allen Kampagnen ein Anstieg der Faktorwerte auf dem ersten Faktor, der den Haupteffekt beschrieb, zu verzeichnen. Die Elemente, die auf diesem Faktor hoch geladen waren, unterschieden sich aber von Kampagne zu Kampagne. So konnte nicht von einer generellen Zunahme der anthropogenen Belastung durch die Elementfracht der Mulde bzw. Saale gesprochen

werden. Im Oktober 93 nahm die Belastung an As, Cd, Ni, P, Se, Sn und Zn deutlich zu, während gleichzeitig die Belastung an Hg, das auf demselben Faktor negativ geladen war, abnahm. Im April 96 nahm die Belastung an As, Ba, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Se und Zn zu und im September 98 erfuhren alle anthropogenen Elemente mit Ausnahme von Cr und Sb durch den Zufluss der Saale eine bedeutende Zunahme.

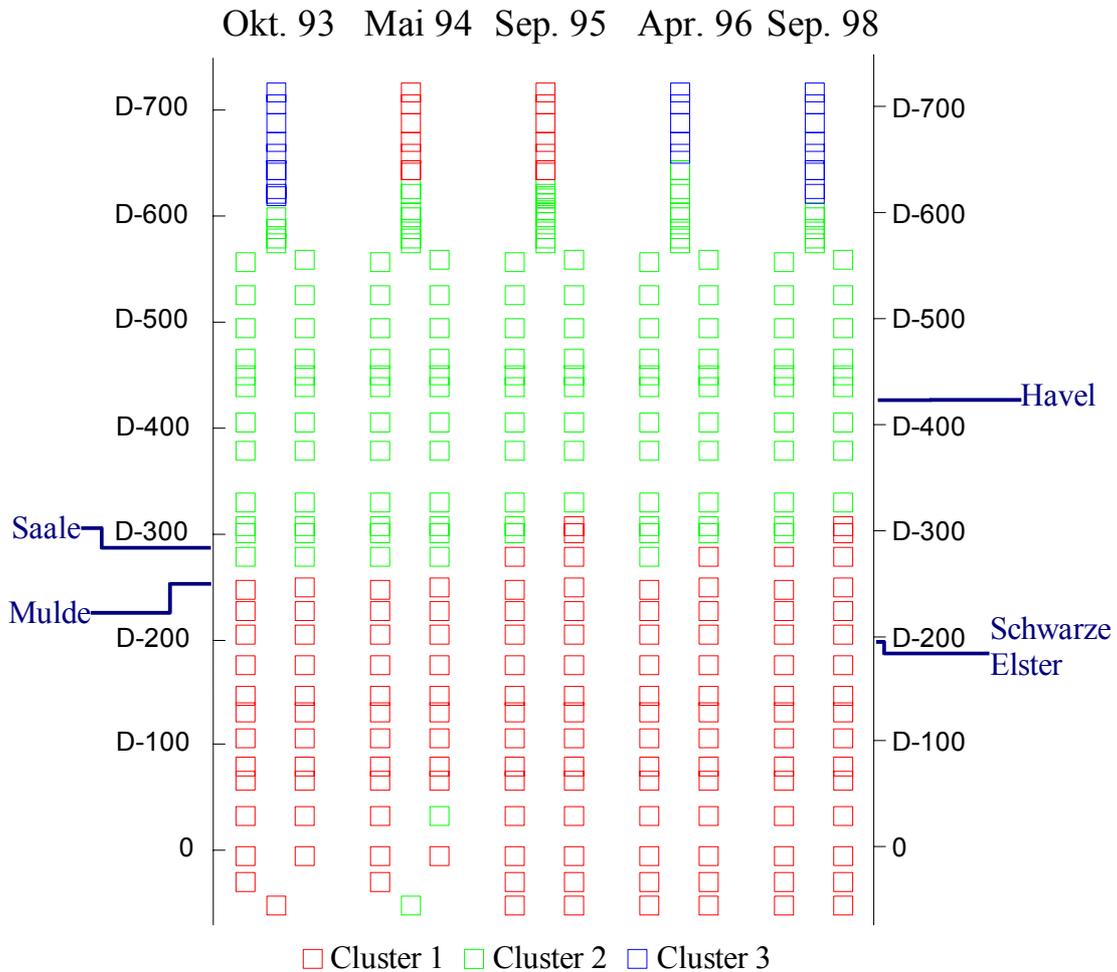


Bild 5.14 Ergebnis der Clusteranalyse nach WARD für die anthropogenen Elemente im Schwebstoff. Dargestellt sind schematisch die Probennahmestellen sowie die Einmündungen der wichtigsten Nebenflüsse. Probennahmestellen gleicher Farbe wurden demselben Cluster zugeordnet.

Es wurde deutlich, dass der Haupteffekt, der die Trennung der Elbe in zwei unterschiedliche Abschnitte vor und nach der Saale-/Muldemündung verursachte, durch die Elemente, die den ersten Faktor bestimmten, verursacht wurde. Das ging aus den Verläufen der Faktorwerte dieses ersten Faktors hervor (Bild 5.14). Jedoch waren die Unterschiede zwischen den beiden Abschnitten, was die anthropogene Belastung betraf, nicht in jeder Kampagne gleich groß. D.h. auch die quadrierten Euklidischen Abstände zwischen den beiden Clustern waren unterschiedlich groß. Allgemein konnte festgestellt werden, dass sich die beiden Abschnitte im Herbst stärker unterschieden als im

Frühjahr. Das war verständlich, da das Abflussverhältnis zwischen Elbe und Saale im Herbst kleiner war als im Frühjahr. D.h. Einträge aus der Saale wurden im Herbst schwächer verdünnt als im Frühjahr (vgl. Anhang II).

Geogen beeinflusste Elemente: Für die Kampagnen Mai 94 September 95 und April 96 war die Clustereinteilung fast identisch. Demnach war die Elbe von Vaňov (km CZ-41,3) bis zur Einmündung der Havel demselben Cluster zugeordnet wie der Tidebereich. Probennahmestellen zwischen Havelmündung und Tidebereich wiesen demgegenüber niedrigere Faktorwerte auf. Der verdünnende Einfluss der Havel auf die Konzentrationen der geogenen Elemente macht sich zuerst auf der rechten Flussseite bemerkbar und geht erst langsam auf die linke Seite über. Im Oktober 93 setzt die Verdünnung der geogenen Elemente bereits beim Zufluss der Saale ein und macht sich sofort im gesamten Querprofil bemerkbar. Außerdem nehmen die Konzentrationen 1993 im Tidebereich so stark zu, dass der Tidebereich einem eigenem Cluster zugeordnet wurde. Im September 1998 erfolgte der Übergang zwischen Cluster 1 und 2 bereits bei Wittenberg nach Einmündung der Schwarzen Elster. Der Tidebereich wurde wieder demselben Cluster zugeordnet, wie der Abschnitt von Vaňov bis Wittenberg (km D-214). Wie weiter vorne bereits erwähnt, kam die Verdünnung wahrscheinlich durch organisches Material aus den Nebenflüssen zustande.

## **5.7 Quantifizierung der zeitlichen Belastungsentwicklung im Sediment und Schwebstoff**

Es wäre undifferenziert, die zeitliche Entwicklung von Elementkonzentrationen abzuschätzen, indem man Mittelwerte über den gesamten Längsschnitt der Elbe berechnet und diese von Kampagne zu Kampagne vergleicht. Auf der anderen Seite wäre es ebenso wenig sinnvoll, die Konzentrationen an jeder Probennahmestelle einzeln zu vergleichen. Daher werden im Folgenden die Belastungen zwischen 1993 und 1998 für die drei oben definierten Elbeabschnitte einzeln untersucht. Dazu wurde aus denjenigen Probennahmestellen innerhalb eines Abschnitts, die in jeder Kampagne eindeutig demselben Cluster zugeordnet waren, Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Die so bestimmten „mittleren Abschnittskonzentrationen“ konnten dann für jedes anthropogen beeinflusste Element zur Beurteilung der zeitlichen Entwicklung verglichen werden. Eine detaillierte Tabelle dazu ist im Anhang VI gegeben. In den Bildern 5.15 bis 5.17 sind in Beispielen die zeitlichen Verläufe von Ag Cd, Ni und Zn im Sediment bzw. Schwebstoff samt der dazugehörenden Standardabweichung dargestellt.

### Abschnitt 1 – Scharfenberg (km D-76,2) bis Roßlau (km D-258,6)

Bei allen anthropogen beeinflussten Elementen im Schwebstoff außer Sb waren die Gehalte 1998 geringer als 1993. Den stärksten Rückgang verzeichnete Hg mit 84 %, was auf die Reduzierung der

Hg-Einleitungen durch die Spolchemie zurückgeführt werden konnte. Die Abnahme der meisten anderen Elemente betrug in etwa zwischen 20 und 30 %. Bei Ni lag jedoch die Differenz zwischen Herbst 93 und Herbst 98 mit 11 % eher im Bereich des analytischen Fehlers. Auf alle Elemente traf aber auch zu, dass 1998 nicht die niedrigsten Konzentrationen gemessen wurden, sondern nach einem starken Rückgang Mitte der 90er Jahre eher wieder ein leichter Anstieg zu beobachten war – oder zumindest keine weitere Verbesserung.

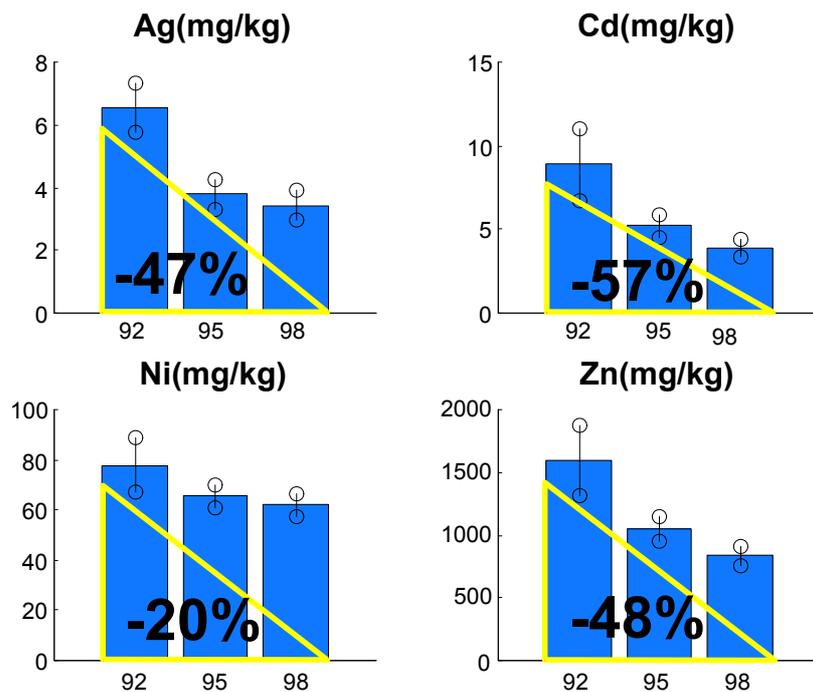


Bild 5.15 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen einiger anthropogener Elemente im Sediment im Elbeabschnitt zwischen km D-76,2 und D-258,6. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung innerhalb des Abschnitts wieder.

Im Sediment nahmen die Konzentrationen aller Elemente kontinuierlich über die drei beobachteten Kampagnen ab (Bild 5.15). Lediglich bei Sn war die mittlere Konzentration 1998 geringfügig höher als 1995. Die stärkste Abnahme zeigte wiederum Hg mit 66 %. Die übrigen Elemente nahmen bis auf Ni (20 %) und Sb (18 %) um deutlich mehr als 20 % ab. D.h. im Durchschnitt nahmen die anthropogene Belastung im Sediment noch stärker ab als im Schwebstoff.

#### Abschnitt 2 – Tangermünde (km D-389) bis Bunthauspitze (km D-609)

Im mittleren Abschnitt nahmen die Konzentrationen im Schwebstoff aller untersuchten Elemente um mindestens 40 % von der ersten zur letzten Kampagne ab, Sn und Hg sogar über 70 %. Des Weiteren konnte bei allen Elementen von einer kontinuierlichen Abnahme gesprochen werden, d.h. im Herbst 1998 wurden die niedrigsten Konzentrationen aller Kampagnen gemessen. Die zweit-

höchsten Konzentrationen wurden bei allen Elementen bis auf Zn bei der Herbstkampagne von 1995 erreicht (Bild 5.16). Zu diesem Zeitpunkt herrschten an der Mulde und an der Saale im Vergleich zu den anderen Herbstkampagnen sehr hohe Abflüsse, wodurch der Schadstofftransport in die Elbe durch diese beiden Flüsse im September 1995 außergewöhnlich hoch gewesen sein dürfte.

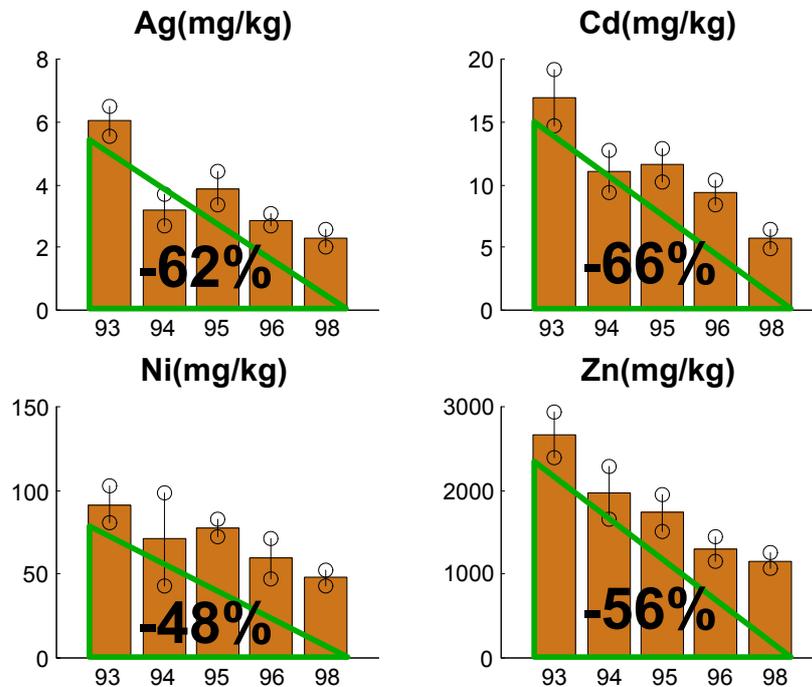


Bild 5.16 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen einiger anthropogener Elemente im Schwebstoff im Elbeabschnitt zwischen km D-389 und D-609. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung innerhalb des Abschnitts wieder.

Im mittleren Abschnitt war der Konzentrationsrückgang in den Sedimenten ebenso kontinuierlich wie im ersten Abschnitt. Diesmal war auch bei Sn bei der Kampagne von 1998 die niedrigsten Konzentrationen gemessen worden. Keines der Elemente zeigte einen Rückgang von weniger als 20 %. Ni ging um 29 % und Sb um 25 % zurück.

### Abschnitt 3 – Hollerwetterm (km D-681,4) bis Cuxhaven Kugelbake (km D-727)

Im Gegensatz zu den beiden anderen Elbeabschnitten nahmen die Gehalte im Schwebstoff sämtlicher anthropogen beeinflusster Elemente im dritten Abschnitt von 1993 bis 1998 zu, am stärksten Cd mit 111 %. Aber auch bei Ag (94 %), Hg (75 %) und Zn (77 %) nahmen die Konzentrationen relativ stark zu, wobei jedoch beachtet werden muss, dass die absoluten Konzentrationen im unteren Elbeabschnitt im Vergleich zu den weiter oben liegenden Abschnitten deutlich niedriger waren (Bild 5.17). Als Grund für die Zunahme konnte angenommen werden, dass belastete Sedimente, die sich in den früheren Jahren in den oberen Abschnitten abgelagert hatten, nach und nach in den Äs-

tuar transportiert wurden. Bei einigen Elementen (Ag, Cd, Cu, Hg, Sn, Zn) waren außerdem im Frühjahr 1994 ungewöhnlich hohe Werte beobachtet worden. Vermutlich waren hierfür die besonders hohen Abflüsse ( $> 2000 \text{ m}^3/\text{s}$ ) von Anfang April bis Anfang Mai - kurz bevor die Kampagne statt fand – verantwortlich. Denn dadurch wurden vermehrt belastete Schwebstoffe, die sich auf versiegelten Flächen im Bereich des Hamburger Stadtgebiets abgelagert hatten, in den Fluss gespült.

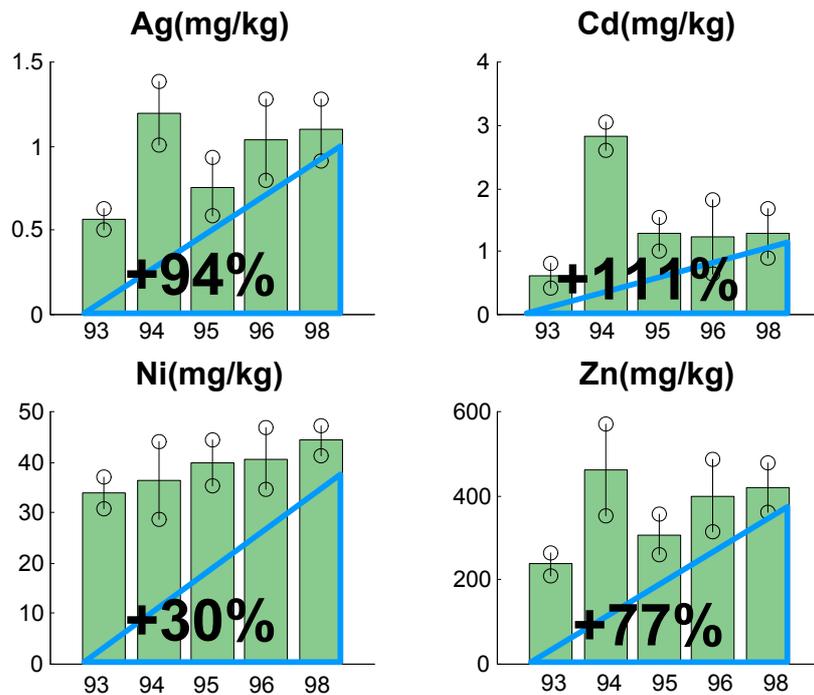


Bild 5.17 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen einiger anthropogener Elemente im Schwebstoff im Elbeabschnitt zwischen km D-681,4 und D-727. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung innerhalb des Abschnitts wieder.

Bei den Sedimenten konnte für die meisten der anthropogenen Elemente von keiner eindeutigen Abnahme, aber auch nicht von einer Zunahme gesprochen werden. Fast alle Konzentrationen nahmen zwischen 10 und 20 % ab, was jedoch innerhalb des Streubereiches der Werte im Ästuar lag. Lediglich Hg nahm um 29 % ab. Das einzige Element, das eine Zunahme zeigte, war Cu mit 48 %.

## 6 Multivariat-statistische Auswertung der Filtratdaten

Während es zweckmäßig war, Sediment- und Schwebstoffdaten gemeinsam auszuwerten, musste damit gerechnet werden, dass sich Elemente im Filtrat, also in gelöster Form, deutlich anders verhalten als in Feststoff gebundener und somit sinnvollerweise getrennt ausgewertet und interpretiert werden sollten. Vom Schema war die Vorgehensweise dieselbe:

Elementgruppierung mittels Faktor- und Drei-Wege-Hauptkomponentenanalysen

Interpretation hinsichtlich anthropogener oder geogener Beeinflussung von Elementen

Gruppierung von Flussabschnitten hinsichtlich ähnlicher charakteristischer Belastungsmuster.

Bei den Analysen der Sediment- und Schwebstoffkampagnen wurden die Probennahmestellen im Tidebereich mitberücksichtigt, obwohl die Elemente bis zu einem gewissen Grad vom Stand der Tide beeinflusst werden. Da die Elementverteilung in der gelösten Phase noch ungleich stärker vom Mischungsverhältnis zwischen Salz- und Süßwasser abhängt [54, 169], war eine sinnvolle Auswertung der Elementmuster nur ohne den Tidebereich möglich. Auch ein großer Teil der Tschechischen Elbe wurde weggelassen aus Gründen, die bereits bei der Beschreibung der Datenmatrizen für die Sediment- und Schwebstoffauswertungen erläutert worden waren.

### 6.1 Elementgruppierung mittels Faktoranalysen

Es wurde deutlich, dass die Faktoren, die sich bei den Filtratdaten unterscheiden ließen, nicht so einfach auf Grund der hoch geladenen Elemente in anthropogen oder geogen eingeteilt werden konnten, wie das bei den Feststoffdaten der Fall gewesen war. Eine Parallele zu den Feststoffdaten zeigte sich allerdings darin, dass sich als bedeutende Einflussquellen auf die Wasserbeschaffenheit der Elbe ihre größeren Nebenflüsse herauskristallisierten. Das ließ sich durch die Auftragung der Faktoren über den Elbelängsschnitt darstellen. Als deutlichster Einflussfaktor zeichnete sich die Saale ab. Es gab eine Reihe von Elementen - hauptsächlich Alkali- und Erdalkalimetalle, die in jeder Kampagne den ersten Faktor bestimmten. Außer den leichten Metallen lagen noch andere Elemente auf dem ersten Faktor, die sich jedoch von Kampagne zu Kampagne unterschieden. Da die dominierenden Elemente auf diesem Faktor nicht prioritär als typische anthropogene Elemente bezeichnet werden konnten, auch wenn sie wahrscheinlich aus anthropogenen Quellen stammten, wird dieser Faktor der Einfachheit halber zukünftig als „Saale-Faktor“ bezeichnet. Mit Ausnahme der Kampagne vom Frühjahr 1996 war der Saale-Faktor immer der erste Faktor. Die Elemente B, Ba, Ca, K, Mg, Na, Rb, S, Sr und U waren immer hoch geladen auf ihm. Dabei stammten K und Na sehr wahrscheinlich aus den Kaliminen bei Stendal. Als Quelle für die Erdalkalimetalle konnten neben dem natürlichen Untergrund des Muschelkalks eine Zementfabrik im Raum Halle-Bernburg bzw. die Papier und Zellstofffabriken an Mulde und Saale (v.a. Ca und Mg [170]) in Frage kom-

men. U stammte sehr wahrscheinlich aus den Halden des Uranbergbaus in Ostthüringen und wurde eigentlich über die Mulde in die Elbe eingetragen. Da U jedoch in den meisten Kampagnen das einzige relevante Element aus der Mulde war und auf Grund der relativ geringen Abflussmengen der Mulde nicht einen eigenen Faktor bekam, war es in den meisten Jahren auf dem Saale-Faktor zu finden.

Tabelle 6.1 Hoch geladene Elemente auf den ersten drei Faktoren jeder Kampagne. Blau gekennzeichnet sind die Elemente, die typisch für den jeweiligen Faktor sind.

<i>Kampagne</i>	<i>Faktor 1</i>	<i>Faktor 2</i>	<i>Faktor 3</i>
Okt. 93	B, Ba, Ca, K, Mg, Na, Rb, S, Sr, U (erkl. Varianz: 46 %)	As, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Pr, Zn (erkl. Varianz: 16 %)	Sb (erkl. Varianz: 10 %)
Mai 94	B, Ba, Ca, K, Mg, Mo, Na, Rb, S, Sr, Ti, U, Zn (erkl. Varianz: 52 %)	Li, P, V (erkl. Varianz: 18 %)	Al, Mn (erkl. Varianz: 10 %)
Sep. 95	B, Ba, Ca, Co, K, -Li, Mg, Mo, Na, Ni, Rb, S, Sb, Sr, U, V, Zn (erkl. Varianz: 50 %)	Al, Y (erkl. Varianz: 11 %)	As, W (erkl. Varianz: 10 %)
Apr. 96	Ca, K, -Li, Mg, Mo, Na, Ni, -P, Rb, S, Sr (erkl. Varianz: 50 %)	Ba, Co, Cs, Cu, Zn (erkl. Varianz: 25 %)	U (erkl. Varianz: 10 %)
Okt. 98	As, B, Ba, Br, Ca, Cs, K, Mg, Na, Ni, Rb, S, Sr, U (erkl. Varianz: 44 %)	Li, Se, V (erkl. Varianz: 16 %)	Mn, Pb, Y (erkl. Varianz: 15 %)

Ein zweiter Faktor zeichnete sich dadurch aus, dass er aus Tschechien kommend hohe Werte anzeigte, die bis zum Saalezufluss geringer wurden, dort aber an den linksseitigen Probennahmestellen sprunghaft anstiegen. Kurz hinter der Einmündung der Havel nahmen die Werte dann - zunächst am rechten Ufer - beinahe ebenso schlagartig ab wie sie zuvor bei der Saalemündung zugenommen hatten. D.h., Elemente, die auf diesem Faktor hoch geladen waren, wurden ab dem sächsischen Tiefland verdünnt, dann jedoch in erhöhtem Maße durch die Saale wieder in die Elbe eingetragen. Durch die Havel erfuhren sie erneut eine deutlicher Verdünnung. Deshalb wurde dieser Faktor vereinfacht „Saale-Havel-Faktor“ genannt. Das einzige Element, das immer auf dem zweiten Faktor zu finden war, ist das - wahrscheinlich - geogene Element Li. Ansonsten bestimmten in jedem Jahr verschiedene Elemente den Faktor. Daher kann man davon ausgehen, dass die Effekte, die den Faktor charakterisierten außer im Falle von Li nicht auf das gesamte Jahr übertragen werden soll-

ten.

Die beiden eben erläuterten Faktoren konnten mehr oder weniger in allen Kampagnen gefunden werden. Dabei beschrieb der „Saale-Faktor“ mit jeweils um die 50 % den größten Teil der Datenvarianz und der „Saale-Havel-Faktor“ mit ca. 20 % den zweitgrößten. In manchen Kampagnen konnte auch noch ein dritter Faktor extrahiert werden, dessen erklärte Varianz im Schnitt ca. 10 % betrug. Da sich aber die Ergebnisse der Faktoranalysen für die einzelnen Kampagnen vor allem hinsichtlich der hochgeladenen Elemente im Detail unterschieden (Tabelle 6.1), werden im Folgenden die Faktoren der Kampagnen einzeln beschrieben.

### Oktober 1993

Erster Faktor                    typischer Saale-Faktor

Sämtliche in Tabelle 6.1 als charakteristisch beschriebene Elemente waren vorhanden.

Zweiter Faktor                Saale-Havel-Faktor

Hoch geladene Elemente waren Li, Cs und Pr (geogen) sowie As, Cr, Cu, Ni, und Zn (anthropogen). Die anthropogen beeinflussten Elemente könnten hier als typische Indikatoren für die Beeinflussung durch Siedlungsabfall oder Abspülung von versiegelten Flächen gesehen werden (vgl. Tabelle 5.3), da sie hohe Werte im Gebiet um Dresden und Meißen und im Bereich der Saalemündung, die vorher durch dicht besiedeltes Gebiet fließt, aufwiesen. Dagegen zeigten sie die geringsten Werte in der weniger dicht besiedelten Gegend der Unterelbe.

Dritter Faktor

Lediglich Sb war hoch geladen. Der Verlauf des Faktors zeigte jedoch keine Struktur. D.h. die Varianz, die dieser Faktor beschrieb, stellt entweder analytisch bedingte Zufallsschwankungen oder Sb-Eintrag durch viele verschiedene punktuelle Einleitungen dar (Bild 6.1).

### Mai 1994

Erster Faktor                    Saale-Faktor

Neben den typischen Elementen waren Mo, Ti und Zn vorhanden. Im Gegensatz zu Zn sind Mo und Ti keine typischen anthropogenen Elemente.

Zweiter Faktor                Saale-Havel-Faktor

Darauf waren P und V mit Li vergesellschaftet. Auch für P und V wären anthropogene Quellen denkbar (z.B. aus der Landwirtschaft). Dafür sprechen würden die hohen Werte mit denen der Faktor aus Tschechien kommt.

Dritter Faktor

Er war hoch geladen mit Al und Mn. Besonders charakterisiert wird dieser Faktor durch einen sprunghaften Anstieg der Werte am rechten Ufer kurz nach Einmündung der Schwarzen Elster. Das führte zu der Vermutung, dass Al und Mn durch die Braunkohleverarbeitenden Betriebe, die an diesem Elbenebenfluss angesiedelt sind, eingeleitet wurden.

### September 1995

#### Erster Faktor                    Saale-Faktor

Außer den „Saale“-Elementen war untypischerweise Li mit hoher negativer Ladung zu finden. Folglich hatte Li in diesem Jahr relativ hohe Werte bis zur Saalemündung und wurde im Gegensatz zu den Jahren davor durch die Saale stark verdünnt. Als einzig Li-typisches Merkmal konnte eine geringe Verdünnung auch an der Probennahmestelle rechts hinter der Havelmündung festgestellt werden. Weitere Elemente, die im Herbst 1995 auf dem Saale-Faktor hoch geladen waren, waren Co, Mo, Ni, Sb, V und Zn.

#### Zweiter Faktor                Saale-Havel-Faktor

Er wurde durch Al und Y, die wahrscheinlich geogenen Ursprungs waren, bestimmt.

#### Dritter Faktor

As und W waren die dominierenden Elemente. Sein Verlauf zeigte besonders hohe Werte im Bereich der deutsch-tschechischen Grenze, die bis zur Saalemündung abnahmen und von da an zuerst sprunghaft und dann kontinuierlich in Richtung Tideelbe anstiegen.

### April 1996

Die Ergebnisse dieser Kampagne unterschieden sich in großem Maße von denen der übrigen Kampagnen.

#### Erster Faktor

Zwar waren manche der Saale-typischen Elemente vertreten. Vom Verlauf erinnerte der erste Faktor jedoch wenig an den Saale-Faktor. Lediglich ein hoher Wert links nach der Saalemündung zeigte den Saale-Einfluss auf die Elbe an. Der zweithöchste Wert war an der Probennahmestelle rechts nach der Havelmündung zu finden. Auch Mo und Ni hatten hohe positive Ladungen auf dem Faktor, wohingegen Li und P negativ geladen waren und sich folglich reziprok zu dem oben beschriebenen Faktorverlauf verhielten.

#### Zweiter Faktor

Hoch geladen waren Ba (Saale-typisch), Co, Cs, Cu und Zn. Im Verlauf entsprach er dem Saale-Faktor.

## Dritter Faktor

U war als einziges Element hoch geladen. Der Verlauf des dritten Faktors war ähnlich dem des zweiten, jedoch erfolgte der sprunghafte Anstieg der Werte nicht bei der Saale- sondern schon bei der Muldemündung. Wie schon erwähnt, wäre es denkbar, dass dieses U aus den Uranbergbaugebieten in Ostthüringen stammte.

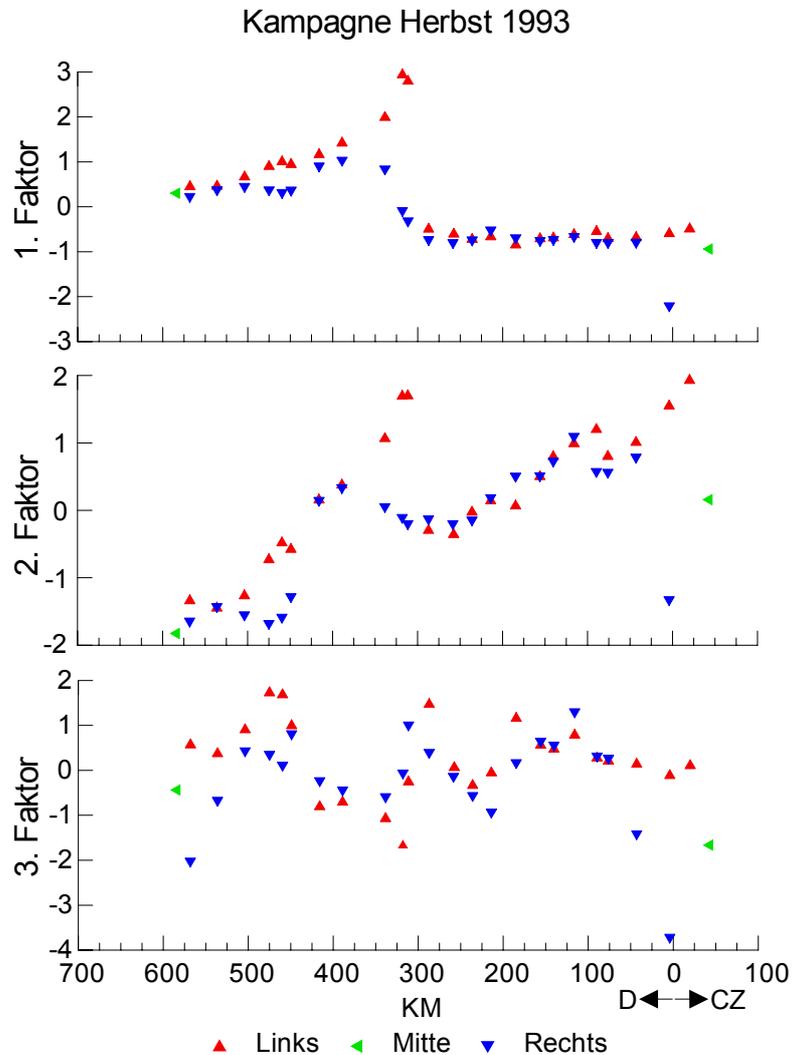


Bild 6.1 Auftragung der Faktorwerte über dem Längsverlauf der Elbe.

Oktober 1998

Erster Faktor                      Saale-Faktor

Außer den für ihn typischen Elementen waren noch As, Br, Cs und Ni darauf vertreten.

Zweiter Faktor                    Saale-Havel-Faktor

Zusammen mit Li befanden sich noch Se und V mit hohen Ladungen darauf.

## Dritter Faktor

Er wurde bestimmt durch Mn, Pb und Y. Vom Verlauf her hatte er Ähnlichkeit mit dem dritten Faktor der Kampagne vom Herbst 1995.

## 6.2 Beschreibung räumlicher und zeitlicher Varianz mit Drei-Wege-Hauptkomponentenmodellen

Wie bei den Faktoranalysen der einzelnen Kampagnen festgestellt waren die Elementverteilungen in der Kampagne vom Frühjahr 1996 kaum mit denen der restlichen Kampagnen vergleichbar. Außerdem konnten bei der 96er Kampagne einige Elemente auf Grund zu vieler Fehlwerte nicht in die Untersuchungen einbezogen werden. Um sich bei der Drei-Wege-Analysen nicht auf die Variablen, die auch 1996 vorhanden waren, beschränken zu müssen, und um einigermaßen vergleichbare Kampagnen zu haben, wurde dieser Teil der Auswertungen nur mit den Kampagnen Herbst 1993, Frühjahr 1994, Herbst 1995 und Herbst 1998 durchgeführt.

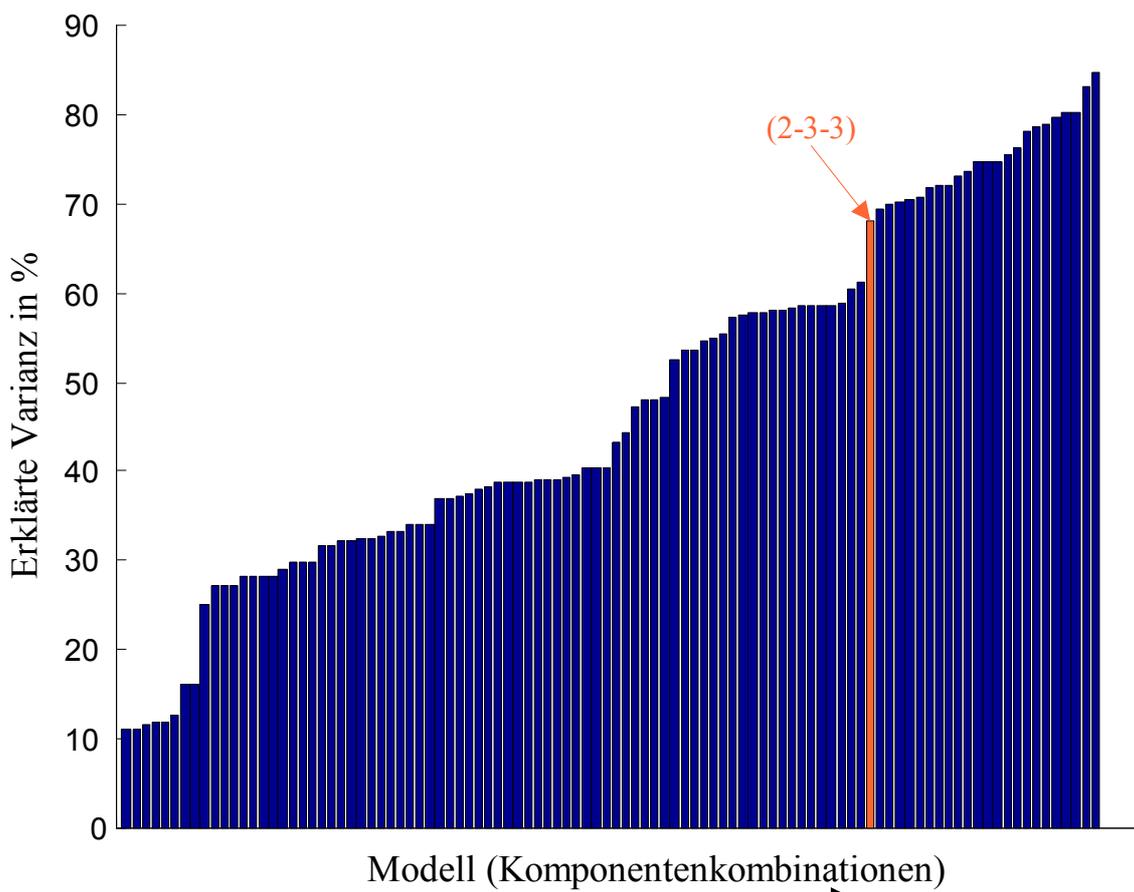


Bild 6.2 Zunahme der erklärten Varianz des Drei-Wege-Modells der Filtrate mit Hinzunahme weiterer Komponentenkombinationen.

Es wurde ein Drei-Wege-Modell nach dem Tucker3-Algorithmus gebildet. Die Beobachtung der zunehmenden erklärten Varianz mit steigender Anzahl der Komponenten zeigte einen deutlichen

Sprung bei der Kombination (2-3-3) (Bild 6.2). D.h. bezüglich der Elemente und der zeitlichen Entwicklung sollten drei Komponenten interpretiert werden, wohingegen bezüglich der Probenahmestellen lediglich zwei Komponenten von Interesse waren. Diese unsymmetrische Anordnung sprach nicht dafür, die Core-Matrix mit der Bedingung für maximale Diagonalität zu rotieren. Um dennoch eine Vereinfachung der Core-Matrix und damit der Modellinterpretation zu erreichen, wurde sie so rotiert, dass sich möglichst viel Varianz auf wenigen Komponentenkombinationen vereinigte. Bei dem rotierten Drei-Wege-Modell der Filtrate waren die Komponentenkombinationen (2-2-1), (2-1-2) und (1-3-3) zu interpretieren.

Die größte Varianz des Datensatzes wurde durch die Kombination (1-3-3) abgedeckt, wie aus dem entsprechenden Eintrag der Core-Matrix zu ersehen ist. Die genaue Untersuchung zeigte, dass es sich dabei um den „Saale-Faktor“, wie diese latente Variable bei der Faktoranalyse bezeichnet wurde, handelte. Bis auf B waren alle Saale-typischen Elemente auf der ersten Komponente vertreten – Ba, Ca, K, Mg, Na, Rb, S, Sb, Sr und U, deren Verlauf den charakteristischen sprunghaften Anstieg am rechten Ufer nach der Saalemündung zeigte (Bild 6.3). Die Komponente, die den zeitlichen Verlauf der Werte darstellte, hatte nahezu gleiche Werte für die Kampagnen Herbst 1993, Frühjahr 1994 und Herbst 1998. Lediglich im Herbst 1995 waren die Werte geringer als in den übrigen Jahren (Bild 6.4).

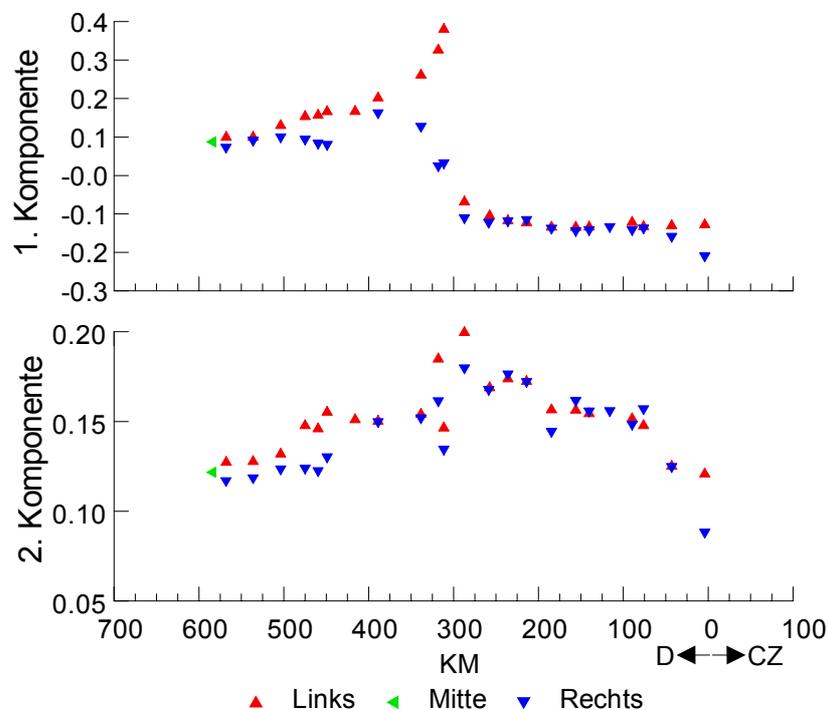


Bild 6.3 Längsverlauf der beiden Komponenten des Drei-Wege-Modells der Filtrate.

Etwas komplizierter war die Interpretation der Kombination (2-1-2), die den zweitgrößten Anteil an

der erklärten Varianz des Modells hatte. Auf der ersten Komponente bezüglich der Variablen hatten As, Mn, Ni und Zn hohe positive Ladungen, wohingegen Cs und W negativ geladen waren und sich somit reziprok zu den zuerst genannten Elementen verhielten. Das bezog sich jedoch nicht auf den Längsverlauf, sondern auf den zeitlichen Verlauf der Elementkonzentrationen. Der Längsverlauf der Komponentenwerte war für alle Elemente gleich und konnte als typisch für den Saale-Havel-Faktor angesehen werden (Bild 6.3). Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Werte nicht wie üblich zwischen km D-200 und D-300 zurückgingen sondern von der deutsch-tschechischen Grenze kontinuierlich bis zur Saalemündung anstiegen, wo sie ihren Höhepunkt erreichten. Danach wurden sie bis Geesthacht wieder geringer. Zwar waren dort auch der erhöhte Eintrag durch die Saale und die Verdünnung durch die Havel zu erkennen. Diese Effekte waren aber beim Drei-Wege-Modell geringer als bei einigen Zwei-Wege-Faktoranalysen beobachtet worden war.

Die Werte auf der Zeit-Komponente nahmen für As, Mn, Ni und Zn von 1993 bis 1994 ab, bis 1995 stark zu und 1998 wieder bis auf das Niveau von 1993 ab. Cs und W verhielten sich auf Grund der

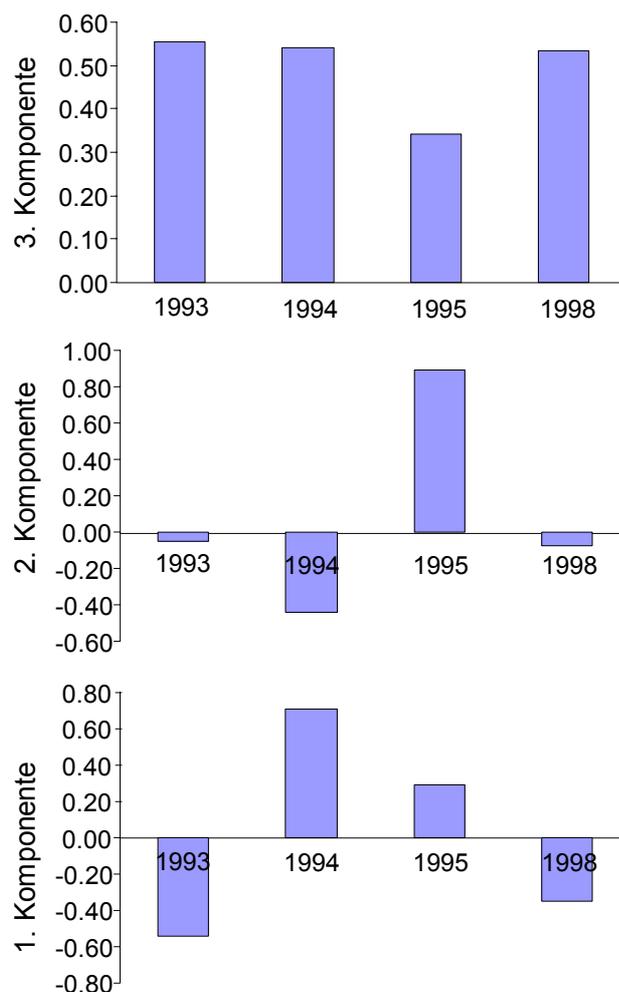


Bild 6.4 Verlauf der zeitlichen Komponente des Drei-Wege-Modells der Filtrate.

negativen Vorzeichen genau umgekehrt, also Zunahme zwischen 1993 und 1994, danach eine starke Abnahme und 1998 Erreichen der Werte von 1993.

Auch bei der Interpretation der Kombination (2-2-1) musste die entgegengesetzte Ladung der Elemente auf der entsprechenden Komponente berücksichtigt werden. Al, Co und Fe hatten hohe positive, B, Li, Mo und Rb negative Ladungen. Auch in dem Fall bezog sich das reziproke Verhalten auf den zeitlichen und nicht auf den räumlichen Verlauf der Komponentenwerte. Der räumliche Verlauf war ebenso wie bei der Kombination (2-1-2) an der zweiten Komponente abzulesen und für negativ und positiv geladene Elemente identisch. Die Zeit-Komponente war für Al, Co und Fe so zu interpretieren, dass die Werte zwischen den Kampagnen Herbst 1993 und Herbst 1994 zunahmen und anschließend bis 1998 wieder abnahmen, aber dennoch etwas höher waren als 1993. Für B, Li, Mo und Rb bedeutete dies folglich eine Abnahme zwischen Herbst 1993 und Herbst 1994 mit anschließender Zunahme bis Herbst 1998 (Bild 6.4).

### 6.3 Untersuchung charakteristischer Elbeabschnitte mittels Clusteranalysen

Da sich, anders als bei den Sedimenten und Schwebstoffen, die Elemente bei den Filtraten nicht klar in anthropogen und geogen unterteilen ließen, wurden hier keine Clusteranalysen getrennt nach Elementgruppen durchgeführt. Vielmehr wurden als Variablen für die Clusteranalysen alle Elemente verwendet, die in den einzelnen Kampagnen zur Bildung der relevanten Faktoren beitrugen, also hohe Ladungen auf einem der ersten drei Faktoren aufwiesen. Die Clusteranalysen wurden für die einzelnen Kampagnen separat erstellt. Um die Unterschiede zwischen den Clustern zu erklären wurde das Verhalten der Faktorwerte aus den Zwei-Wege-Hauptkomponentenmodellen im Bereich der Cluster Grenzen genau untersucht.

Oktober 1993      drei unterscheidbare Elbabschnitte (Bild 6.5):

Der erste Cluster erstreckte sich von Vaňov bis zur Saalemündung am linken Flussufer und am rechten Flussufer bis ca. 30 km hinter der Saalemündung. An der Cluster Grenze nahmen sowohl die Elemente, die bei der Faktoranalyse durch den ersten Faktor (Saale-Faktor) charakterisiert wurden, also B, Ba, Ca, K, Mg, Na, Rb, S, Sr, U als auch As, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Pr, und Zn, die den zweiten Faktor (Saale-Havel-Faktor) bestimmten, zu. Der dritte Cluster, der rechtsseitig beim Havelzufluss begann und linksseitig ca. 50 km nach der Havelmündung einsetzte, zeichnete sich durch niedrige Konzentrationen der Elemente des zweiten Faktors aus.

Mai 1994      vier unterschiedliche Abschnitte:

Die Grenze zwischen den Clustern 1 und 2 befand sich auf Höhe der Mündung der Schwarzen Elster. An dieser Stelle wurden die Elemente Li, P V verdünnt, wohingegen die Konzentrationen von

Mn und Al zunahmen. In Cluster 3 fielen nur die ersten drei Probennahmestellen hinter der Saalemündung. Sie zeichneten sich durch besonders hohe Werte der Elemente des Saale-Havel-Faktors (Li, P und V) und des Saale-Faktors (B, Ba, Ca, K, Mg, Mo, Na, Rb, S, Sr, Ti, U und Zn) aus. Die restlichen Probennahmestellen bis zum Ende des Untersuchungsgebietes bei Geesthacht wurden dem vierten Cluster zugeordnet. In Cluster vier war ein Rückgang der Werte auf allen drei Faktoren zu sehen. Der Einfluss der Havel war zum Zeitpunkt dieser Kampagne nicht so gewichtig, dass sich dadurch ein weiteres Cluster bildete.

September 1995 drei unterschiedliche Abschnitte:

Der zweite Cluster begann diesmal nicht hinter der Saalemündung sondern bereits nach Einmündung der Mulde. Für die Verschiebung der Clustergrenze flussaufwärts waren die Elemente des zweiten Faktors – Al und Y – verantwortlich. Die Werte des ersten Faktors (B, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mo, Na, Ni, Rb, S, Sb, Sr, U, V, Zn) deuteten erst nach der Saalemündung einen Einfluss auf

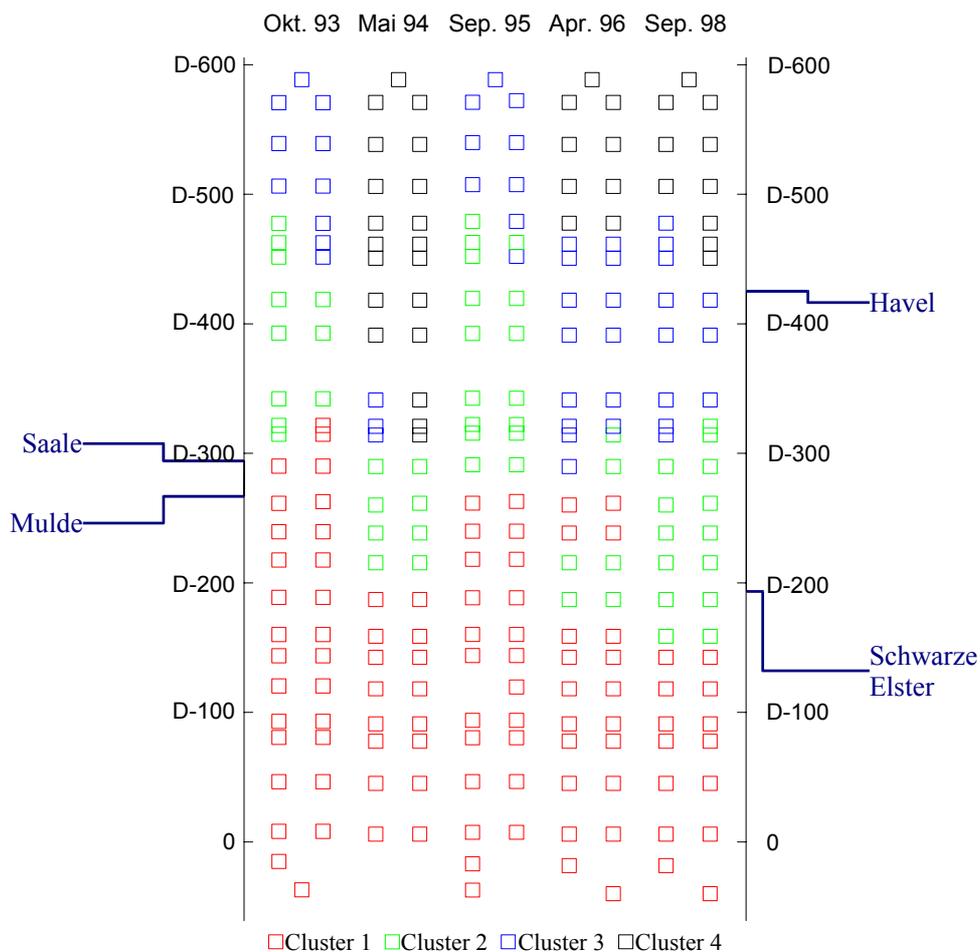


Bild 6.5 Ergebniss der Clusteranalyse nach WARD für die relevanten Elemente im Flitrat. Dargestellt sind schematisch die Probennahmestellen sowie die Einmündungen der wichtigsten Nebenflüsse. Probennahmestellen gleicher Farbe wurden demselben Cluster zugeordnet.

die Wasserbeschaffenheit an, wobei die Werte von Li zurückgingen und die der übrigen Elemente zunahmen. Die Grenze zwischen den Clustern 2 und 3 verlief wiederum hinter der Havelmündung unsymmetrisch zwischen dem rechten und linken Ufer und wurde gekennzeichnet durch einen Rückgang der Konzentrationen von Al und Mn.

#### April 1996 vier charakteristische Abschnitte:

Die ersten beiden Cluster konnten durch den Verlauf des ersten Faktors erklärt werden. Demnach wurde sowohl die Strecke zwischen km CZ-41,3 bis km D-156 als auch zwischen km D-236 und km D-257,6 dem Cluster 1 zugeteilt auf Grund niedriger Konzentrationen von Ca, K, Mg, Mo, Na, Ni, Rb, S und Sr bzw. hoher Konzentrationen von Li und P. Umgekehrte Verhältnisse waren in Cluster 2 vorzufinden, zu dem die Probennahmestellen zwischen km D-184,7 und D-214 ebenso wie zwischen km D-287,2 und D-311,5 auf der rechten Uferseite gerechnet wurden. Als Grund dafür, dass der dritte Cluster bereits nach Einmündung der Mulde begann, kommt der Anstieg der Faktorwerte des dritten Faktors, der allein durch U bestimmt ist, in Frage, da die Werte des zweiten Faktors, der die Elemente Ba, Co, Cs, Cu und Zn repräsentierte erst hinter dem Saalezufluss zunahmen. Der vierte Faktor ist durch den Einfluss der Havel bedingt. Die Betrachtung des ersten und dritten Faktors ergab dabei, dass die Faktorwerte von Li, P und U an dieser Stelle abnahmen, wohingegen die Werte für Ca, K, Mg, Mo, Na, Ni, Rb, S und Sr zunahmen.

#### September 1998 drei unterscheidbare Abschnitte:

Die erste Clustergrenze verlief bei km D-156 und kam zustande durch einen Rückgang der Werte des zweiten Faktors, repräsentiert durch Li, Se und V. Die Grenze zwischen den Clustern zwei und drei zeigte den typischen am linken Ufer einsetzenden Verlauf, der durch den Zufluss der Saale verursacht wurde. Dieser Abschnittswechsel kam zustande durch einen Anstieg der Konzentrationen von As, B, Ba, Br, Ca, Cs, K, Mg, Na, Ni, Rb, S, Sr, U auf dem ersten und Li, Se, und V auf dem zweiten Faktor. Der zweite Faktor erklärte auch den Übergang in den vierten Cluster kurz hinter der Havelmündung, in dem die Elemente Li, Se und V niedrigere Konzentrationen hatten als in Cluster 3.

### **6.4 Quantifizierung der zeitlichen Belastungsentwicklung im Filtrat**

Die durchgeführten multivariat-statistischen Auswertungen beschrieben qualitativ räumliche und zeitliche Konzentrationsunterschiede von Elementen. Um den Unterschied in der Wasserqualität zwischen Ober- und Unterlauf, sowie zwischen der ersten Kampagne im Herbst 1993 und der letzten Kampagne im Herbst 1998 quantitativ darzustellen, wurden für einige Elemente die Mittelwerte aus homogenen Elbeabschnitten berechnet und zwischen den Kampagnen verglichen. Die homogenen Abschnitte wurden den Ergebnissen der Clusteranalysen entnommen. Als benachbarte Pro-

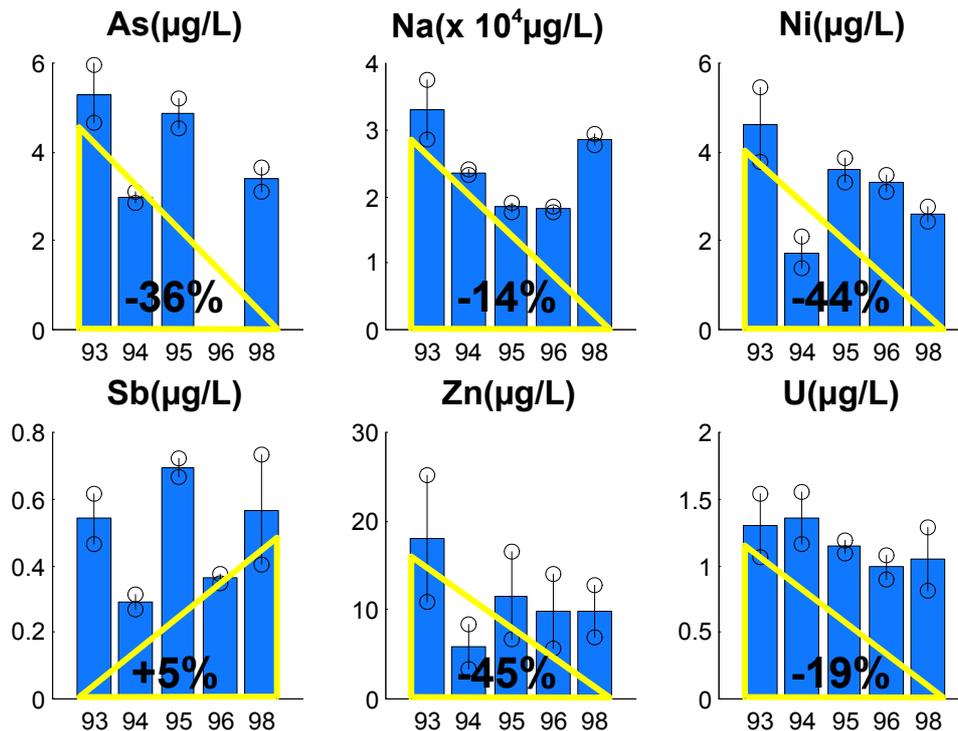


Bild 6.6 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen ausgewählter Elemente im Filtrat im Elbeabschnitt zwischen km CZ-41,3 und D-156. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung innerhalb des Abschnitts wieder.

bennahmestellen, die in jedem Jahr denselben Cluster zugeordnet wurden, kamen im Oberlauf die Probennahmestellen zwischen km CZ-41,3 und D-156, und im Unterlauf die Probennahmestellen zwischen km D-503,8 und D-585,5 in Frage. Als Elemente, deren mittlere Konzentrationen verglichen werden sollten, wurden bestimmt: Na stellvertretend für die Salzfracht, sowie As, Ni, Sb, Zn und U, die toxikologisch bzw. ökotoxikologisch relevant sind und gleichzeitig laut der Drei-Wege-Hauptkomponentenanalyse eine sowohl zeitlich wie räumlich bedeutende Varianz aufwiesen. Die zeitlichen Muster der betrachteten Elemente ähnelten, wie nicht anders erwartet, denen, die bei den vorangegangenen multivariat-statistischen Auswertungen beschrieben worden waren. Die zeitliche Entwicklung der Elementkonzentrationen ist für den oberen Abschnitt in Bild 6.6 und für den unteren in Bild 6.7 illustriert. Im Flussabschnitt zwischen km CZ-41,3 und D-156 war mit Ausnahme von Sb eine Abnahme der Konzentrationen zwischen Herbst 1993 und Herbst 1998 zu beobachten. Für As, Ni, und Zn war diese Abnahme ziemlich deutlich. Dagegen betrug der Unterschied bei Sb lediglich 5 %. Da die Standardabweichung der Sb-Konzentrationen in diesem Abschnitt 1998 jedoch sehr groß war, konnte also exakterweise nicht von einer wirklichen Zunahme gesprochen werden.

Bei As, Ni und Zn wurde im Herbst 1995 der höchste Wert erreicht, der zum Herbst 1998 hin aber

wieder stark abnahm. Im Vergleich zum Herbst 1993 erfuhren As und Zn eine Konzentrationsabnahme, wogegen die Ni relativ stark im selben Zeitraum zunahm. Eine leichte Zunahme zwischen Herbst 1993 und 1998 erfuhren auch Na und Sb. U zeigte sich bei der ersten und der letzten Kampagne nahezu konstant.

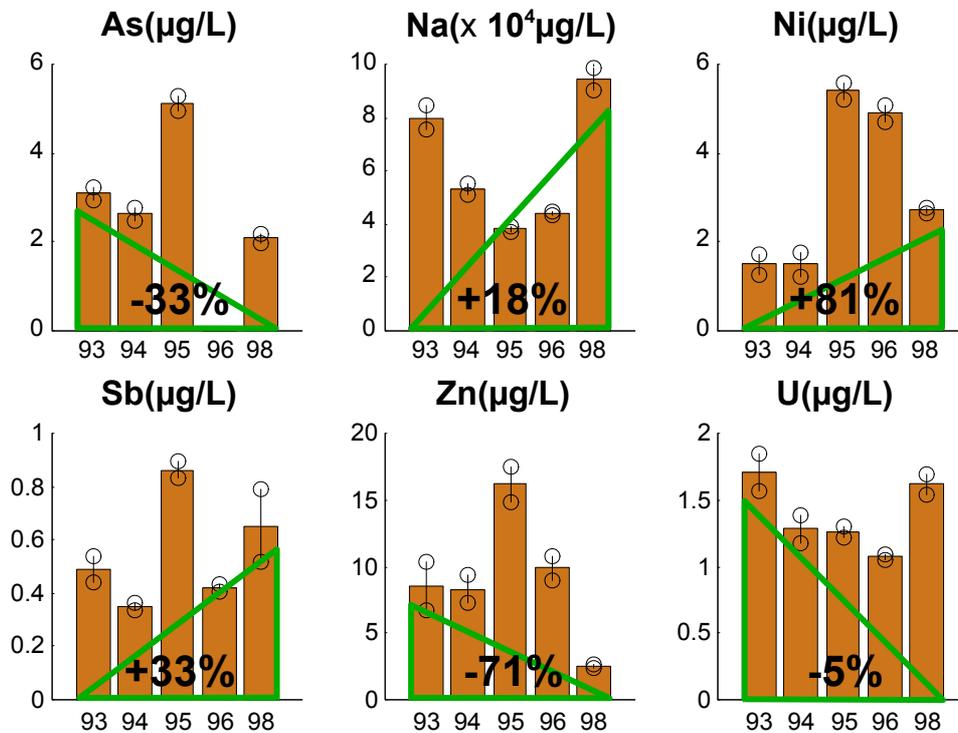


Bild 6.7 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen ausgewählter Elemente im Filtrat im Elbeabschnitt zwischen km D-503,8 und D-585,5. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung innerhalb des Abschnitts wieder.

## 7 Beschreibung von Elementverteilungen zwischen den Kompartimenten durch PLS-Modelle

Hauptzweck der in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten war, aus der Fülle der Analysedaten in den Kompartimenten Sediment, Schwebstoff und Filtrat diejenigen Variablen zu extrahieren, die dazu geeignet waren, das Vorkommen bestimmter Elemente in einem bestimmten Kompartiment durch bekannte Konzentrationen von Elementen in einem oder auch in den beiden anderen Kompartimenten zu beschreiben. Als Fragestellung konnte z.B. formuliert werden, ob es möglich ist, die Konzentration von partikulär gebundenem Pb mit Hilfe von im Filtrat gemessenen Elementen innerhalb tolerierbarer Fehlergrenzen vorherzusagen. Das könnte einen aufwendigen, für die Analytik notwendigen Aufschluss schwer löslicher Bleispezies ersparen. Es waren aber noch weitere Vorhersagemodelle denkbar. Zum Beispiel konnte es von Interesse sein, Elemente, die auf Grund geringer Konzentrationen im Filtrat schwer bestimmbar waren, mittels Vorhersagemodellen aus Elementen in der Feststoffphase zu berechnen [171]. Als Methode für die Entwicklung von Vorhersagemodellen diente die partial-least-squares-Modellierung (PLS). Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, handelt es sich um eine Methode der multivariaten Kalibration. Folgendes Beispiel erläutert die Vorhersage des Gehalt von Pb im Schwebstoff der Kampagne vom Herbst 1998 aus gemessenen Konzentrationen von Elementen im Filtrat vom Herbst 1995:

Mittels der Filtratmatrix Herbst 1995 (Kalibrationsmatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ ) und den bekannten Konzentrationen von Pb im Schwebstoff 1995 (Regressand  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$ ) werden die Kalibrationskoeffizienten ( $\mathbf{B}$ ) berechnet.

$\mathbf{B}$  angewendet auf die Filtratmatrix Herbst 1998 (Vorhersagematrix  $\mathbf{X}_{\text{vor}}$ ) liefert die vorhergesagten Konzentrationen von Pb im Schwebstoff Herbst 1998 ( $\mathbf{y}_{\text{vor}}$ ).

Die vorhergesagten Konzentrationen konnten mit den tatsächlich gemessenen verglichen werden, um die Güte des Vorhersagemodells abzuschätzen.

Die Matrizen  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  und  $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$  werden ähnlich wie bei der Hauptkomponentenanalyse in latente Variablen zerlegt, die in entsprechender Weise interpretiert werden können. Wichtig ist, zu bedenken, dass die Komponenten aus  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  so gebildet werden, dass sie maximale Kovarianz mit der entsprechenden Komponente aus  $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$  (oder im Falle eines Vektors  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$ ) aufweisen. So kann, um beim Bleibeispiel zu bleiben, an Hand der Ladungen der Variablen im PLS-Modell der Filtratmatrix ( $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ ) gesehen werden, welche gelösten Elemente mehr oder weniger hoch mit dem Bleigehalt im Schwebstoff korrelieren. Nämlich die Elemente, die auf den für die Vorhersage von Pb im Schwebstoff relevanten Komponenten hohe Ladungen haben. Die Auswahl der Komponenten, die in das entsprechende Modell eingehen sollen, erfolgt üblicherweise über eine Kreuzvalidierung (Anhang V). Die PLS-Modellierung liefert also zum einen Erkenntnisse über die Wechselbezie-

hungen von Elementen zwischen den Kompartimenten und zum anderen ist sie ein Werkzeug, um bestimmte Elemente mit Hilfe anderer Elemente, gemessen in einem anderen Kompartiment, vorherzusagen.

Im folgenden Kapitel wurden die durch die Hauptkomponentenanalyse als relevant bestimmten Elemente in den verschiedenen Kompartimenten modelliert. Dabei kamen auch Mehr-Wege-PLS-Modelle zum Einsatz, die die Verwendung von mehrdimensionalen Kalibrationsmatrizen erlaubten. Besonderer Wert wurde auf die Auswahl der Probennahmestellen und der geeigneten bzw. notwendigen Variablen für die Kalibrationsmatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  gelegt. Ziel war es, zu prüfen, ob die Überwachung und Bewertung der anthropogenen Belastung der Elbe mit Hilfe von Vorhersagemodellen für die anthropogenen Elemente vereinfacht werden konnte. Weiterhin wurde untersucht, welche Korrelationen sich für die anthropogene Elemente zwischen den Kompartimenten ergeben.

### **7.1 Vorhersagen von Elementkonzentrationen im Schwebstoff aus Sedimentwerten und umgekehrt**

Wie in der Beschreibung des Datenmaterials bereits erläutert, stimmten die Probennahmestellen der Schwebstoffe und des Sediments im Ästuar nicht ganz überein. Was auf Grund der generellen Ähnlichkeit der Elementverteilungen in den Proben bei der Mustererkennung noch tolerierbar war, konnte für die Zusammenstellung der Datenmatrizen für die Berechnung der Vorhersagemodelle nicht übernommen werden. Es wurden nur Proben verwendet, die aus Sediment und Fluss an den gleichen Stellen entnommen worden waren. Deshalb wurden die Probennahmestellen im Ästuar nicht verwendet. Ein anderer Grund war, dass die Elementverteilung im Ästuar prinzipiell eine andere ist als im limnischen Bereich [145]. Es erschien unsinnig, ein Modell mit Werten aus Proben des maritim beeinflussten Elbeabschnitts zu kalibrieren, um damit Elementkonzentrationen von Proben aus dem limnischen Abschnitt vorherzusagen. Auch die Probennahmestellen aus dem quellnahen Bereich erwiesen sich auf Grund stark schwankender Elementverteilungen als ungeeignet für die Vorhersagemodelle. Die Matrizen für die Modelle erfassten daher die Probennahmestellen von Vaňov (km CZ-41,3) bis Geesthacht (km D-580). Als Elemente für die Modellerstellung standen zur Verfügung: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Yb, Zn, Zr, U, V, W, Y. Daraus wurden die Konzentrationen der anthropogenen Elemente im jeweils anderen Kompartiment vorhergesagt.

#### **7.1.1 Untersuchung der Korrelationen von Elementen zwischen den Kompartimenten**

Zuerst wurde der Frage nachgegangen, mit welchen Elementen im Sediment die anthropogenen Elemente im Schwebstoff korrelieren. Dazu wurde ein PLS-Modell erstellt mit der Sedimentmatrix

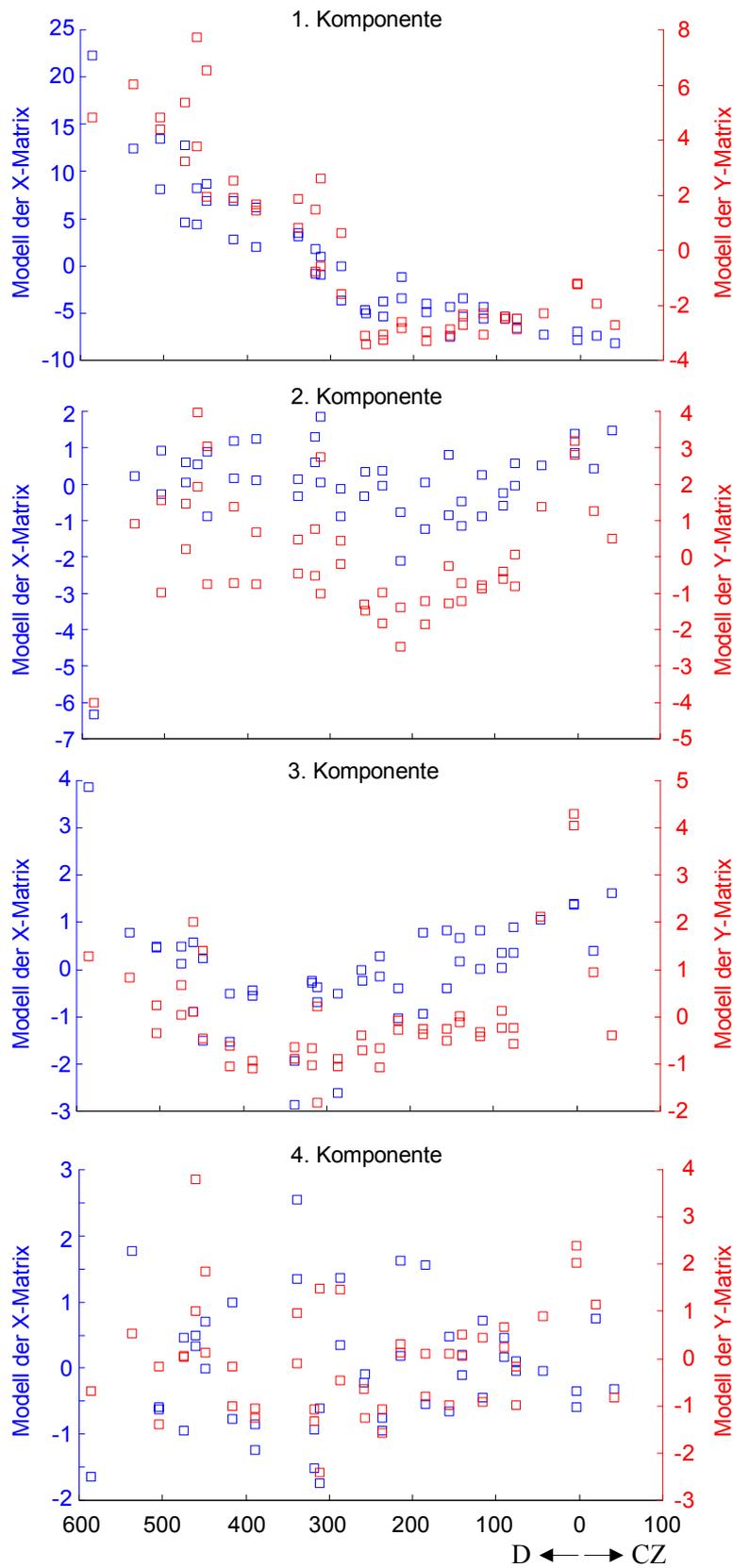


Bild 7.1 Die Werte der Komponenten aufgetragen über der Fließstrecke;  $X_{\text{kal}}$ -Matrix ist die Sedimentmatrix Herbst 95,  $Y_{\text{kal}}$ -Matrix die anthropogenen Elemente im Schwebstoff Herbst 95.

vom Herbst 1995 mit allen zur Verfügung stehenden Elementen als Kalibrationsmatrix  $X_{kal}$  und der Schwebstoffmatrix vom Herbst 1995 mit den anthropogenen Elementen als Variablen als Regressanden  $Y_{kal}$ . Information über Korrelationen zwischen den Kompartimenten lieferte ein Vergleich der latenten Variablen der  $X_{kal}$ - und der  $Y_{kal}$ -Matrix. Die Auftragung der Werte der Komponente über dem Flussverlauf erlaubt eine detaillierte Beschreibung der Modell-Komponenten. Trägt man die Komponentenwerte der  $X_{kal}$ - und der  $Y_{kal}$ -Matrix in dasselbe Diagramm ein, wird deutlich, dass durch das PLS-Modell möglichst große Kovarianz zwischen den Komponenten erreicht wird (Bild 7.1). Die optimale Anzahl der latenten Variablen wurde mit Hilfe einer Kreuzvalidierung mit vier bestimmt.

#### Erste Komponente:

Fast alle Variablen sowohl in der  $X_{kal}$ - wie in der  $Y_{kal}$ -Matrix waren auf dieser Komponente hoch geladen. Die Komponentenwerte stiegen ab dem Bereich der Mulde-/Saalemündung bis nach Geesthacht hin stetig ansteigt.

#### Zweite Komponente:

Die Elemente, die diese Komponente enthielten, waren im Sediment Ag, Br, Cs, Mg und im Schwebstoff As, Cu, P, Pb und Se. Bi, Hf, Zr und W im Sediment hatten hohe negative Ladungen. Die Komponentenwerte wurden bis etwa km D-250 geringer und stiegen anschließend wieder an, hatten aber an der Probennahmestelle Geesthacht die niedrigsten Werte. Für Elemente mit negativer Ladung traf der umgekehrte Verlauf zu.

#### Dritte Komponente:

Hoch geladene Elemente aus der Schwebstoff-Matrix waren Hg und Cr. Von den Elementen im Sediment waren Au, Bi, Hg, Pr und U positiv und Br, Ca und Mn negativ mit Hg und Cr im Schwebstoff korreliert. Die Werte gingen bis zur Saalemündung zurück und stiegen in Richtung Tidebereich wieder an.

Die vierte Komponente wurde zwar auf Grund der Kreuzvalidierung in das Vorhersagemodell mit einbezogen, hatte aber keinen sinnvoll zu interpretierenden Verlauf. Es sah vielmehr so aus, als handelte es sich bei der vierten Komponente um zufällige Konzentrationsschwankungen, also um Rauschen. Die Einbeziehung der vierten Komponente bei den Vorhersagen zeigte auch nur für einige Elemente geringfügige Verbesserungen, für manche sogar eine Verschlechterung. Tabelle 7.1 gibt eine Zusammenfassung der im Text beschriebenen Auswertung des PLS-Modells.

Ebenso konnte natürlich ein PLS-Modell der Schwebstoffmatrix vom Herbst 1995 als  $X_{kal}$ -Matrix und den Sedimenten vom Herbst 1995 als  $Y_{kal}$ -Matrix erstellt werden. Kalibrations- und Vorhersagematrix wurden also vertauscht. Es wurden dabei in der  $X_{kal}$ -Matrix wieder sämtliche verwendba-

ren Elemente und in der  $Y_{kal}$ -Matrix die anthropogenen Elemente als Variablen benutzt. Diese Anordnung sollte Aufschluss darüber geben, mit welchen Elementen im Schwebstoff die anthropogenen Elemente im Sediment korrelieren. Laut Kreuzvalidierung wurde ein Modell mit 3 Komponenten vorgeschlagen (Bild 7.2).

Tabelle 7.1 Beschreibung der Komponenten des PLS-Modells mit den Elementen im Sediment als  $X_{kal}$ - und den anthropogenen Elementen im Schwebstoff als  $Y_{kal}$ -Matrix. Elemente mit negativem Vorzeichen hatten eine negative Ladung auf der entsprechenden Komponente.

	<b>1. Komponente</b>	<b>2. Komponente</b>	<b>3. Komponente</b>	<b>4. Komponente</b>
$Y_{kal}$	Ag, As, Ba, Cd, Cu, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Zn erklärte Varianz 58 %	As, Cu, P, Pb, Se, Sn, Tl, Zn erklärte Varianz 66 %	Cr, Hg erklärte Varianz 69 %	Ag, Cu, P, Sb erklärte Varianz 72 %
$X_{kal}$	Ag, Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tl, Yb, Zn, V, Y erklärte Varianz 85 %	Ag, -Bi, Br, Cs, -Hf, Mg, -Zr, -W erklärte Varianz 88 %	-Au, -Bi, Br, Ca, -Hg, Mn, -Pr, -U erklärte Varianz 90 %	Ag, Au, -Ho, Nd, erklärte Varianz 92 %

#### Erste Komponente:

Es fällt auf, dass deutlich weniger Elemente der  $X_{kal}$ -Matrix mit denen der  $Y_{kal}$ -Matrix korrelieren, als im umgekehrten Modell (Tabelle 7.2). Die Werte der Komponente zeigten einen Anstieg ab der Mulde-/Saalemündung bis Geesthacht.

#### Zweite Komponente:

Ein bemerkenswerter Punkt war, dass die Elemente der  $X_{kal}$ -Matrix, die mit den anthropogenen Elementen der zweiten Komponente der  $Y_{kal}$ -Matrix korrelieren, geogener Natur waren. Allerdings waren die Korrelationen negativ. D.h. dort, wo die Konzentrationen der anthropogenen Elemente im Sediment zunahmen, nahmen die Konzentrationen der geogenen Elemente im Schwebstoff ab und umgekehrt – alles bezogen auf den Verlauf der zweiten Komponente. Als signifikantes Merkmal konnte der starke Anstieg der Komponentenwerte kurz hinter der Havelmündung angeführt werden. Kurz danach gingen sie wieder ebenso deutlich zurück.

Tabelle 7.2 Beschreibung der Komponenten des PLS-Modells mit den Elementen im Schwebstoff als  $X_{kal}$ - und den anthropogenen Elementen im Sediment als  $Y_{kal}$ -Matrix. Elemente mit negativem Vorzeichen hatten eine negative Ladung auf der entsprechenden Komponente.

	<b>1. Komponente</b>	<b>2. Komponente</b>	<b>3. Komponente</b>
$Y_{kal}$	Ba, Cd, Cu, Ni, P, Pb, Sb, Se, Tl, Zn erklärte Varianz 72 %	As, Ba, Cr, Ni, P, Pb, Sb, Se erklärte Varianz 76 %	As, Cu, P, Pb, Sb, Sn, Tl erklärte Varianz 80 %
$X_{kal}$	Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Eu, Fe, La, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sn, Sr, Zn, W erklärte Varianz 49 %	-Al, -Ga, -Gd, -Li, -Na, -Nb, -Ti, -Yb erklärte Varianz 59 %	Al, Cs, -Na, Nb, Rb, Ta, Ti, Zr erklärte Varianz 66 %

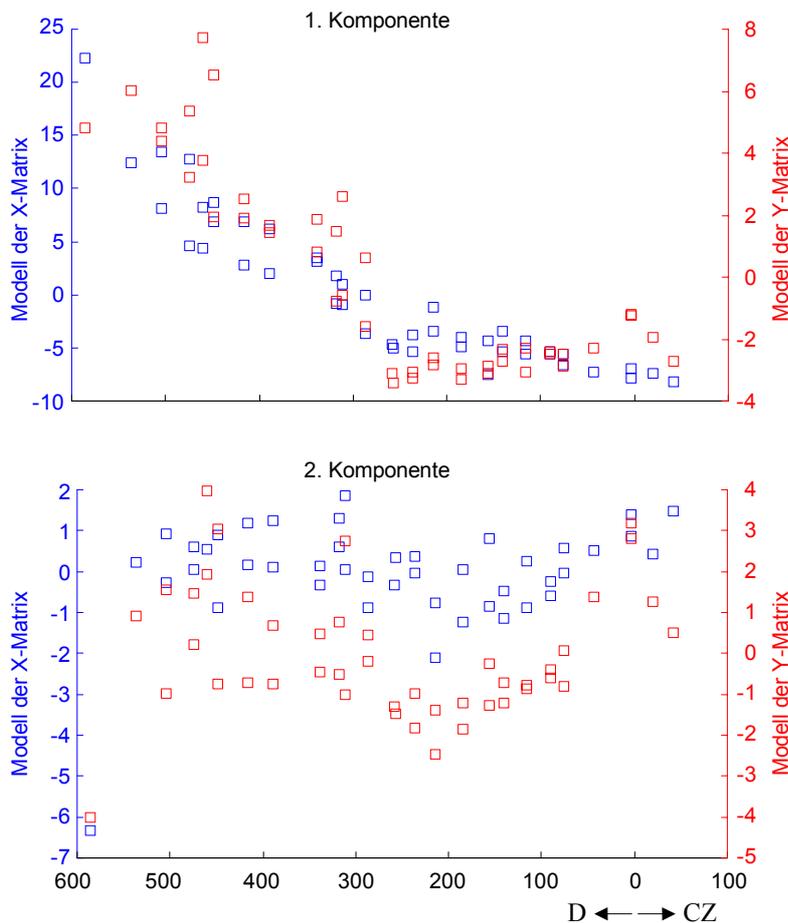


Bild 7.2 Die Werte der Komponenten aufgetragen über der Fließstrecke;  $X_{kal}$ -Matrix ist die Schwebstoff-Matrix Herbst 95,  $Y_{kal}$ -Matrix die anthropogenen Elemente im Sediment Herbst 95.

### 7.1.2 Vorhersage von Elementkonzentrationen mit Hilfe der erstellten PLS-Modelle

Für die Vorhersage der anthropogenen Elemente im Schwebstoff vom Herbst 1998 ( $Y_{\text{vor}}$ ) wurden z.B. aus den Modellen der Sedimentmatrix Herbst 1995 als  $X_{\text{kal}}$ - und den anthropogenen Elementen im Schwebstoff Herbst 95 als  $Y_{\text{kal}}$ -Matrix die Korrelationskoeffizienten erstellt und auf die Sedimentmatrix Herbst 98 als  $X_{\text{vor}}$  angewendet. Die daraus geschätzten Konzentrationen konnten mit den im Schwebstoff 1998 tatsächlich gemessenen verglichen werden, um so die Güte der Vorhersagen zu beurteilen. Als Maß für die Güte der Vorhersagen galt der „root mean squared error of prediction“ (RMSEP) oder der Pearsonsche Korrelationskoeffizient zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten. In Tabelle 7.3 sind beide Qualitätskriterien angeführt. In den weiteren Tabellen wird hauptsächlich der Korrelationskoeffizient für Modellvergleiche herangezogen, da er einfacher zu interpretieren ist und auch einen Vergleich der Vorhersagegüte verschiedener Elemente untereinander erlaubt.

Tabelle 7.3 Vergleich der Vorhersagegüte der PLS-Modelle mit vier und drei Komponenten für Vorhersagen im Schwebstoff bzw. mit drei und zwei Komponenten für Vorhersagen im Sediment.

<i>Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen anthropogener Elemente</i>								
Modell	im Sediment Herbst 98				im Schwebstoff Herbst 98			
	4 Komponenten		3 Komponenten		3 Komponenten		2 Komponenten	
	Pearson	RMSEP (mg/kg)	Pearson	RMSEP (mg/kg)	Pearson	RMSEP (mg/kg)	Pearson	RMSEP (mg/kg)
Ag	0,32	3,49	0,34	3,49	0,60	1,63	0,69	1,59
As	0,72	50,42	0,73	50,05	0,81	17,54	0,80	17,73
Ba	0,74	708,03	0,76	704,92	0,69	310,77	0,76	304,52
Cd	0,85	6,06	0,86	5,99	0,83	3,11	0,83	3,10
Cr	0,43	154,58	0,45	154,15	0,36	58,86	0,36	58,04
Cu	0,73	163,52	0,76	161,14	0,78	74,73	0,82	73,49
Hg	0,58	4,95	0,58	4,96	0,33	3,25	0,42	2,94
Ni	0,86	68,37	0,87	68,22	0,91	28,52	0,89	28,86
P	0,77	4052,4	0,80	4009,7	0,77	6751,7	0,84	6646,5
Pb	0,80	171,58	0,83	169,08	0,71	59,63	0,76	55,54
Sb	0,68	4,01	0,70	3,98	-0,02	2,40	-0,15	2,41
Se	0,80	2,16	0,81	2,16	0,76	2,62	0,77	2,62
Sn	0,61	19,06	0,64	18,71	0,65	7,93	0,64	8,06
Tl	0,78	1,00	0,77	1,00	0,74	0,40	0,62	0,40
Zn	0,86	1315,0	0,87	1300,2	0,85	1119,5	0,85	1119,3

Aus Tabelle 7.3 ist ersichtlich, dass das Modell, das auf Grund der Kreuzvalidierung vorgeschlagen

wurde bezüglich der Testsets nicht die besten Ergebnisse lieferte. Es wurden sowohl für die Vorhersage der Elementkonzentrationen im Schwebstoff wie auch denen im Sediment eine Komponente zu viele vorgeschlagen. Das legte nahe, die Anzahl der Komponenten vorrangig mit Hilfe eines Testsets zu bestimmen und nur dann auf die Kreuzvalidierung zurückzugreifen, falls kein Testset zur Verfügung steht. Wenn vorausgesetzt wird, dass für die Vorhersagen von Konzentrationen in Realproben ein Pearsonscher Korrelationskoeffizient von ca. 0,7 zufriedenstellend ist, konnte aus den bisherigen Ergebnissen geschlossen werden, dass für die meisten untersuchten Elemente prinzipiell ein geeignetes Vorhersagemodell, sowohl für die Konzentrationen im Schwebstoff als auch im Sediment gefunden werden konnte. Nicht vorhersagbar schienen jedoch Cr, Hg, Sb, Sn und Ag. In den bisherigen Versuchen wurden die PLS-Modelle der  $X_{kal}$ -Matrizen so erstellt, dass sie maximale Kovarianz mit dem Modell der gesamten dazugehörigen  $Y_{kal}$ -Matrix aufwiesen.

Tabelle 7.4 Vergleich der Vorhersagegüte der PLS-Modelle für die Vorhersage von Elementen in einer Matrix oder als einzelne Elemente in einem Vektor. Grün: Verbesserung; rot: Verschlechterung; gelb: keine Veränderung.

	<i>Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen anthropogener Elemente</i>			
	im Sediment Herbst 98		im Schwebstoff Herbst 98	
	als $Y_{vor}$ -Matrix	jedes Element einzeln	als $Y_{vor}$ -Matrix	jedes Element einzeln
	Pearson	Pearson	Pearson	Pearson
Ag	0,34	0,34	0,69	0,65
As	0,73	0,77	0,80	0,88
Ba	0,76	0,76	0,76	0,83
Cd	0,86	0,86	0,83	0,83
Cr	0,45	0,48	0,36	0,63
Cu	0,76	0,75	0,82	0,80
Hg	0,58	0,58	0,42	0,77
Ni	0,87	0,87	0,89	0,91
P	0,80	0,81	0,84	0,79
Pb	0,83	0,85	0,76	0,77
Sb	0,70	0,70	-0,15	-0,01
Se	0,81	0,82	0,77	0,86
Sn	0,64	0,64	0,64	0,64
Tl	0,77	0,79	0,62	0,80
Zn	0,87	0,88	0,85	0,92

Es war natürlich ebenso möglich, Modelle der  $X_{kal}$ -Matrix so zu erstellen, dass sie auf nur einen einzigen Elementvektor aus der  $Y_{kal}$ -Matrix unter der Bedingung möglichst großes Kovarianz aus-

gerichtet wurden. D.h. für jedes einzelne vorherzusagende Element wurde ein optimales Modell der  $X_{kal}$ -Matrix erstellt und anschließend die entsprechenden Kalibrationskoeffizienten berechnet. Für die meisten Elemente sowohl in den Sedimenten als auch in den Schwebstoffen ergab sich so eine Verbesserung der Vorhersage, gemessen an den Pearsonschen Korrelationskoeffizienten. Die Verbesserung zeigte sich allerdings in den Schwebstoffen deutlicher als in den Sedimenten (Tabelle 7.4). Zwar waren die Korrelationskoeffizienten bei drei Elementen im Schwebstoff geringer als bei der Vorhersage der gesamten  $Y_{vor}$ -Matrix, bei den meisten Elementen jedoch deutlich höher. Dagegen ergaben sich bei vielen Elementen im Sediment keine Veränderungen, dafür aber nur für ein Element eine Verschlechterung.

Tabelle 7.5 Vergleich der Vorhersagegüte der PLS-Modelle bei Verwendung aller Proben und bei Verwendung der Proben von der rechten Elbuferseite. Grün: Verbesserung; rot: Verschlechterung; gelb: keine Veränderung.

	<i>Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen anthropogener Elemente</i>			
	im Sediment Herbst 98		im Schwebstoff Herbst 98	
	alle Proben	reduzierte Probenanzahl	alle Proben	reduzierte Probenanzahl
	Pearson	Pearson	Pearson	Pearson
Ag	0,34	0,44	0,65	0,66
As	0,77	0,77	0,88	0,86
Ba	0,76	0,77	0,83	0,87
Cd	0,86	0,89	0,83	0,83
Cr	0,48	0,55	0,63	0,62
Cu	0,75	0,74	0,80	0,82
Hg	0,58	0,60	0,77	0,76
Ni	0,87	0,88	0,91	0,89
P	0,81	0,83	0,79	0,88
Pb	0,85	0,84	0,77	0,80
Sb	0,70	0,71	-0,01	0,21
Se	0,82	0,81	0,86	0,89
Sn	0,64	0,64	0,64	0,68
Tl	0,79	0,82	0,80	0,71
Zn	0,88	0,89	0,92	0,89

Aus den Untersuchungen Hauptkomponenten- bzw. Faktor- und Clusteranalysen ging hervor, dass die Probennahmestellen in dem Flussabschnitt, aus dem die Proben für die PLS-Modellierungen stammten, so dicht lagen, dass sie teilweise sehr stark miteinander korrelierten. Insbesondere war kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben, die am linken und rechten Flussufer genom-

men worden waren, festzustellen. Auszunehmen waren nur die Probennahmestellen im Bereich der Mulde-/Saalemündung. Dass trotzdem einigermaßen praktikable Vorhersagemodelle aus den Datensätzen erstellt werden konnten, zeigt die Stärke der PLS-Methode. Andererseits sollte eine Verringerung der Redundanz in den Datensätzen eine Verbesserung der Vorhersagemodelle, oder zumindest keine Verschlechterung, bei deutlich reduziertem Messaufwand zur Folge haben. Daher wurden in einem nächsten Schritt PLS-Modelle erstellt, in die nur Proben eingingen, die am rechten Ufer und an den Kilometern D-287 (nach der Muldemündung) und D-311 (nach der Saalemündung) auch am linken Ufer genommen worden waren. Wie aus Tabelle 7.5 ersichtlich, wird die Vorhersage bei den meisten Elementen wiederum besser. Zwar wird der Korrelationskoeffizient für einige Elemente in den Schwebstoffen schlechter, jedoch nicht wesentlich. Im Ganzen betrachtet konnte festgestellt werden, dass die Vorhersagen nicht um soviel schlechter wurden, dass dies gegen eine Reduzierung der Messstellenzahl sprechen würde.

### 7.1.3 Reduzierung und Optimierung der Anzahl der Variablen

Da PLS eine Methode ist, die auf der Berechnung von Eigenwerten aus einer Matrix beruht, sollte diese Matrix ( $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ ) im günstigsten Fall mehr Zeilen als Spalten haben. Diese Voraussetzung war weder in dem Datensatz erfüllt, der alle Probennahmestellen aus dem für die PLS-Modellierungen gewählten Elbeabschnitt enthielt, und noch weniger im reduzierten Datensatz, der aus 27 Zeilen (Proben) und 57 Spalten (Variablen) bestand. In der Auswertung der Komponenten der PLS-Modelle wurde festgestellt, dass viele Variablen hoch korreliert untereinander sind. Z.B. waren auf der ersten Komponente der Sedimentmatrix vom Herbst 1995 nahezu alle Elemente hoch geladen. Aus diesen Gründen konnte und sollte die Anzahl der Variablen in der  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix reduziert werden. Um zu einer Reduzierung der Variablenanzahl zu kommen und gleichzeitig die Auswahl der Variablen zur Vorhersage eines bestimmten  $\mathbf{y}$ -Vektors auf möglichst hohe Vorhersagegüte zu optimieren, wurden verschiedene Versuche mit einem Algorithmus auf Basis des „simulated annealing“ durchgeführt. Die Methode ist in Kap. 4.4.4 im Detail beschrieben. Als Optimierungskriterium wurde der Pearsonsche Korrelationskoeffizient gewählt. Der Algorithmus reduziert die Anzahl der Variablen in einer definierten Schrittweite, indem bei jedem Schritt eine bestimmte Anzahl zufällig gewählter Variablen aus der  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix eliminiert wird. Bei jedem Reduzierungsschritt wird von einem der besten Modelle aus dem vorherigen Schritt ausgegangen. Dabei kann aber auch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nicht das beste Modell aus dem vorherigen Schritt weiterverwendet werden. So wird gewährleistet, dass der Algorithmus sich nicht in einem lokalen Optimum festfährt. Das Ergebnis sollte schließlich eine Lösung in der Nähe des globalen Optimums sein. Das bedeutet aber auch, dass aus einem Datensatz wie dem vorliegendem, der einen großen Anteil an Redundanz in Form von untereinander korrelierten Variablen enthält, verschiedene nahezu gleich-

wertige Lösungen hervor gehen. Es stellte sich heraus, dass bei verschiedenen Versuchen zur Optimierung der Vorhersage einzelner Variablen immer wieder verschiedene Modell herauskamen, die jedoch immer fast den gleichen Korrelationskoeffizienten produzierten, also ähnlich gute Vorhersagen lieferten. Für praktisch alle Vorhersagen konnte ein Modell gefunden werden, bei dem die Anzahl der Variablen geringer als die der Probennahmestellen war, und dessen Korrelationskoeffizient teilweise deutlich größer war als bei dem Ausgangsdatensatz mit sämtlichen Variablen. Die einzige Ausnahme, bei der der Korrelationskoeffizient gegenüber dem Ausgangsdatensatz nicht erhöht werden konnte, war die Vorhersage von Tl im Schwebstoff. Tabelle 7.6 illustriert die Verbesserung der PLS-Modelle, die sich mit Hilfe des „simulated annealing“-Algorithmus erzielen ließen.

Tabelle 7.6 Vergleich der Vorhersagegüte der PLS-Modelle bei Verwendung aller Variablen der Kalibrationsmatrix  $X_{kal}$  und nach Variablenauswahl durch den Optimierungsalgorithmus.

<i>Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen anthropogener Elemente</i>						
	im Sediment Herbst 98			im Schwebstoff Herbst 98		
	alle 57 Variablen		n Variablen	alle 57 Variablen		n Variablen
	Pearson	Pearson	n	Pearson	Pearson	n
Ag	0,44	0,60	5	0,66	0,83	7
As	0,77	0,92	4	0,86	0,94	6
Ba	0,77	0,89	9	0,87	0,93	13
Cd	0,89	0,92	17	0,83	0,92	10
Cr	0,55	0,67	6	0,62	0,73	3
Cu	0,74	0,88	22	0,82	0,90	13
Hg	0,60	0,70	4	0,76	0,84	10
Ni	0,88	0,95	5	0,89	0,94	23
P	0,83	0,95	6	0,88	0,95	3
Pb	0,84	0,94	7	0,80	0,87	11
Sb	0,71	0,88	5	0,21	0,57	12
Se	0,81	0,92	13	0,89	0,93	12
Sn	0,64	0,84	7	0,68	0,91	19
Tl	0,82	0,90	5	0,71	0,78	8
Zn	0,89	0,95	10	0,89	0,93	29

Auf Grund der vielen verschiedenen Lösungsmöglichkeiten ist in der Tabelle vorerst nicht die Variablenauswahl für die einzelnen Modelle aufgeführt, sondern nur die Anzahl der Variablen die in den jeweiligen Modellen verwendet wurden. Eine genauere Untersuchung der Modellparameter

wurde am Beispiel der Vorhersage von As im Schwebstoff vorgenommen:

Der Optimierungsalgorithmus wurde sechs mal angewendet.

Es resultierten sechs verschiedene Modelle, deren Korrelationskoeffizienten zwischen 0,94 und 0,97 schwankten (Tabelle 7.7) – im Vergleich zu von 0,86 beim Ausgangsdatensatz.

Die Komponentenwerte der ersten beiden Komponenten (für die Kalibration am wichtigsten) waren nahezu dieselben (Bild 7.3).

D.h. also, auch wenn die in das Modell eingehenden Variablen verschieden waren, resultierten letztendlich immer sehr ähnliche Kalibrationsmodelle. Somit ist es auch nicht verwunderlich, dass sich die Korrelationskoeffizienten trotz unterschiedlicher Ausgangsmatrizen kaum unterschieden. Dass sich gleiche PLS-Modelle aus Datensätzen mit unterschiedlichen Elementen ergaben, ist eine Folge der hohen Korrelationen der Elemente im Gesamtdatensatz. In Bild 7.3 sind die ersten beiden Komponenten aller sechs As-Modelle sind übereinander geplottet um die Ähnlichkeit der Modelle zu demonstrieren. Dazu sind in Tabelle 7.7 die Elemente, die in die verschiedenen PLS-Modelle für As eingingen, aufgeführt, die Anzahl der Komponenten und die resultierenden Pearsonschen Korrelationskoeffizienten. Komponente eins und zwei waren die einzigen, die sinnvoll zu interpretieren waren. Wenn die die Hinzunahme weiterer Komponenten bei einzelnen Modellen zu einer besseren Vorhersage führte, war das eher als Zufall anzusehen und traf wahrscheinlich nur für dieses spezielle Modell zur Vorhersage von As im Schwebstoff 1998 zu. Um das Vorhersagemodell für As im Schwebstoff also verallgemeinern zu können, wurde es generell auf zwei Komponenten beschränkt.

Im Folgenden wurde versucht, aus den verschiedenen Lösungsmöglichkeiten zur optimalen Vorhersage der einzelnen Elemente diejenigen Variablen für die Kalibrationsmatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  zu finden, die bei möglichst geringer Zahl von Variablen eine gute Vorhersage aller Elemente im vorherzusagenden Kompartiment gewährleisten. Am Beispiel des As im Schwebstoff soll nochmal die Vorgehensweise erläutert werden. Zunächst wurde das PLS-Modell unter Verwendung aller Elemente in der  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix erstellt. Anschließend wurde entschieden welche Komponenten sinnvoll zu interpretieren waren und welche offensichtlich nur Zufallsschwankungen widerspiegeln. Als nächstes wurde mit der maximal zulässigen Zahl an Komponenten (zwei im Falle von As) einige Male der Optimierungsalgorithmus durchgeführt. Unter den verschiedenen Lösungsmöglichkeiten wurden schließlich die ausgewählt, die mit möglichst wenigen Variablen eine gute Vorhersage lieferten. Zusätzlich wurde berücksichtigt, welche Variablen bereits für andere vorherzusagende Elemente ausgewählt worden waren. Diese Prozedur hatte letztlich zum Ziel, mit möglichst wenig Messaufwand in dem einen Kompartiment bestimmte relevante Elemente in dem jeweils anderen Kompartiment vorherzusagen.

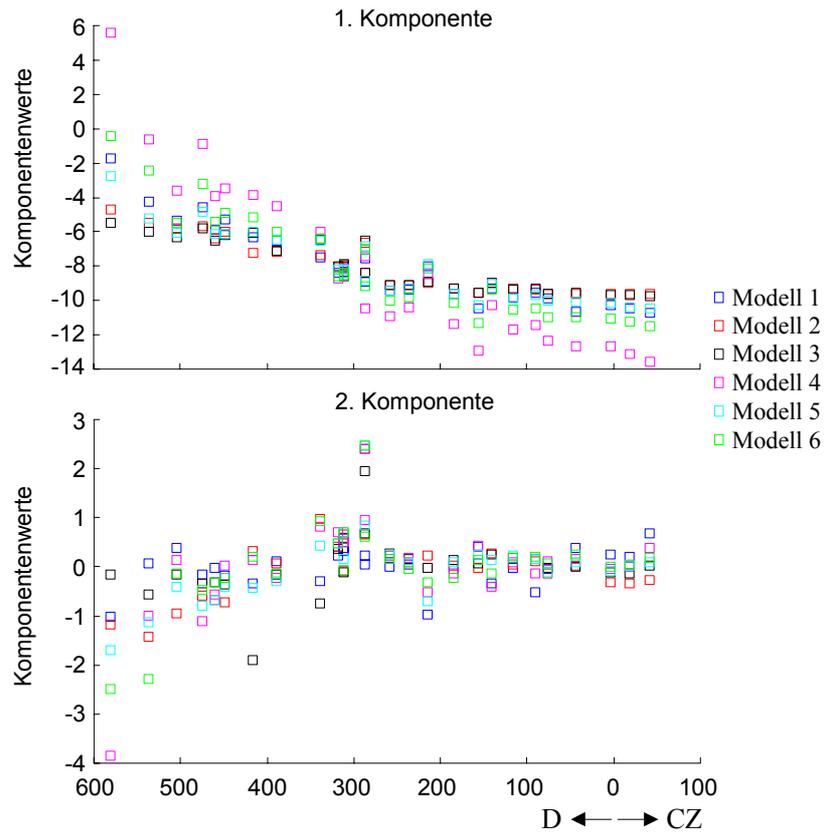


Bild 7.3 Werte der ersten beiden Komponenten der PLS-Modelle zur Vorhersage von As im Schwebstoff aus sechs verschiedenen Ausgangsmatrizen (vgl. Tabelle 7.7). Auftragung über dem Längsprofil.

Tabelle 7.7 Vergleich von sechs verschiedenen Modellen aus der Sedimentmatrix 1995 zur Vorhersage von Arsen im Schwebstoff 1998

<b>Vorhersage von Arsen im Schwebstoff 1998</b>		
	Variablen der Kalibrationsmatrix X	Pearson
Modell 1	As, Bi, Cd, S, V, Zr	0,94
Modell 2	Br, S, U	0,96
Modell 3	Br, Hg, U	0,97
Modell 4	Cr, Lu, Tl, U	0,96
Modell 5	Ag, Cu, Fe, Ga, Gd, Mo, Ni, Sm, Zn, Ta, U	0,96
Modell 6	Br, U	0,97

Auf diese Weise konnte die Anzahl der Variablen in der Kalibrationsmatrix  $X_{kal}$  im Sediment von 57 auf 38 und im Schwebstoff auf 30 reduziert werden, ohne dass die Vorhersagegüte der resultierenden PLS-Modelle im Ganzen schlechter wurde. Lediglich bei Ag und Sn im Schwebstoff wurde der Pearson'sche Korrelationskoeffizient kleiner, bei Cd, Cu, Pb, Sb, Se im Sediment und As, Ba, Cd, Hg, und Tl im Schwebstoff wurde er sogar noch größer. Tabelle 7.8 gibt eine Zusammenfas-

sung der ausgewählten Variablen.

Tabelle 7.8 Zusammenfassung der optimalen Kalibrationsmatrizen zur Vorhersage der Konzentrationen jedes einzelnen Elements in Sedimenten und Schwebstoffen.

<b>Die optimale Auswahl an Variablen</b>						
Variablen insgesamt	im Schwebstoff zur Vorhersage von Elementen im Sediment			im Sediment zur Vorhersage von Elementen im Schwebstoff		
	$X_{kal}$	Komponenten	Pearson	$X_{kal}$	Komponenten	Pearson
	Al, As, Au, Be, Bi, Cr, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, K, Li, Mg, Na, Nb, Ni, P, Rb, S, Se, Sm, Sr, Ta, Th, Tl, U, Yb, Zn			Ag, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pr, S, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, Zn, U, V, W, Y		
Für Elemente						
Ag	Au, Fe, Li, Ta, U	1	0,60	Br, Cs, Mo, Sn, Ti	2	0,82
As	As, Bi, Li, Se	2	0,92	Br, S, U	2	0,96
Ba	Al, Cr, Hg, Ni, Rb, Tl	1	0,89	Br, Mn, Nb, Pr	1	0,94
Cd	Be, Eu, Fe, Ga, Gd, Na, Rb, Sm, Th, Zn	3	0,96	Br, Dy, Er, Eu, Pr, U	2	0,91
Cr	Au, Cr, Rb, Sr, U, Yb	1	0,67	Br, Cr	1	0,73
Cu	Au, Fe, Ga, Rb	1	0,90	Be, Bi, Nd, Ni, Ti, Zn, Y	2	0,90
Hg	Be, Cr, Hg, Ni	1	0,70	Ag, Bi, Co, Na, Se, Tl, V	1	0,81
Ni	Cr, K, Rb, Se, Ta	1	0,95	Bi, Pr, Sb, Se, V,	2	0,94
P	Cr, Ga, Li, Rb, Se, Sr	1	0,95	Br, Pr, Sr	1	0,95
Pb	Cr, Hf, Se, Tl	1	0,95	Ba, Be, Br, Co, Dy, Er, Eu, Mn, Mo, Nd, Ni, Sb, Sm, Sr, Ta, Tl, V, W	3	0,87
Sb	Au, Cr, Ni, Se	1	0,89	keine Verbesserung		
Se	As, Cr, Ni, Rb, Se	1	0,90	Ba, Br, Na, W	2	0,93
Sn	As, Au, Cr, Hf, Li, Nb, Tl	1	0,84	Br, Co, Nd, Se, Sm, Ta	2	0,83
Tl	As, Cr, Rb, Se, Tl	1	0,90	Be, Mg, Ti	1	0,80
Zn	Bi, Ga, K, Li, Mg, Ni, P, S, Sr, Tl	1	0,95	Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, Er, K, Mn, Nd, Ni, S, Sb, Sm, Sn, Tb, W	4	0,93

Es sind darin – nach Kompartimenten getrennt – die Variablen aufgeführt, die insgesamt verwendet worden waren. Ebenso ist beschrieben, welche der Variablen in den konkreten  $X_{kal}$ -Matrizen verwendet wurden, die Anzahl der verwendeten Komponenten der PLS-Modelle und die letztendlich resultierenden Pearsonschen Korrelationskoeffizienten. Nimmt man als Kriterium für eine zufriedenstellende Vorhersagegüte einen Pearsonschen Korrelationskoeffizienten von 0,7 an, konnten alle Elemente bis auf Sb im Schwebstoff und Ag im Sediment mit zufriedenstellender Genauigkeit vorhergesagt werden. Zur Vorhersage von Sb im Schwebstoff ließ sich in verschiedenen Optimierungsversuchen keine weitere Verbesserung erreichen.

#### 7.1.4 Beurteilung der Vorhersagegüte der PLS-Modelle für Schwebstoffe und Sedimente

Für Vergleiche der Vorhersagen eines Elements mit verschiedenen Modell-Parametern war der Pearsonsche Korrelationskoeffizient sehr praktisch. Zur letztendlichen Beurteilung der Vorhersagekraft der PLS-Modelle war es jedoch zweckmäßig, die gemessenen und vorhergesagten Konzentrationen direkt zu vergleichen. Dazu wurden die gemessenen und die vorhergesagten Konzentrationen als Längsverläufe über den Fließkilometern in eine Grafik geplottet. In Bild 7.4 sind solche Grafiken für die Schwebstoffvorhersagen von Cr, dem Element mit dem kleinsten Korrelationskoeffizienten, und As, dem Element mit dem größten Korrelationskoeffizienten als Beispiele dargestellt. Vom optischen Eindruck her scheinen die Vorhersagen der beiden Elemente trotz deutlich unterschiedlicher Korrelationskoeffizienten nicht wesentlich verschieden zu sein.

Eine weitere Möglichkeit, vorhergesagte und gemessene Konzentrationen direkt miteinander zu vergleichen, war über einen Vergleich von Konzentrationsmittelwerten innerhalb definierter Elbeabschnitte zu erreichen (vgl. Kap. 5.6.3). Für die Beispiele von As und Cr im Schwebstoff zeigte ein Vergleich der mittleren Konzentrationen innerhalb des Elbeabschnitts von Vaňov bis Roßlau keine signifikanten Unterschiede. Der Mittelwert für As betrug aus den gemessenen Daten berechnet 75,3 mg/kg und aus den vorhergesagten Werten 75,9 mg/kg. Bei Cr betrug der Mittelwert der gemessenen Daten 281,7 mg/kg und der vorhergesagten 240,5 mg/kg. Das würde bedeuten, für die Berechnung der Abschnittsmittelwerte, wie sie in Kapitel 5.6.3 beschrieben wurden, wäre die Vorhersagegüte der PLS-Modelle ausreichend gewesen.

Die grafischen Vergleiche zeigten, dass bei vielen Elementen die vorhergesagten Werte systematisch über bzw. unter den gemessenen lagen. Besonders deutlich wurde dies bei den Sedimenten, wo sämtliche vorhergesagten Elementkonzentrationen über den gemessenen Werten lagen. Bei den Elementen im Schwebstoff lagen einige vorhergesagte Konzentrationsverläufe unter den gemessenen, jedoch nicht alle. Bei den meisten Elementen war der optische Eindruck, dass die Differenz zwischen gemessenen und vorhergesagten Konzentrationen immer in etwa den gleichen Wert betrug. Da die Korrelationskoeffizienten, die aus den Vorhersagen resultierten, auf relativ gute Vor-

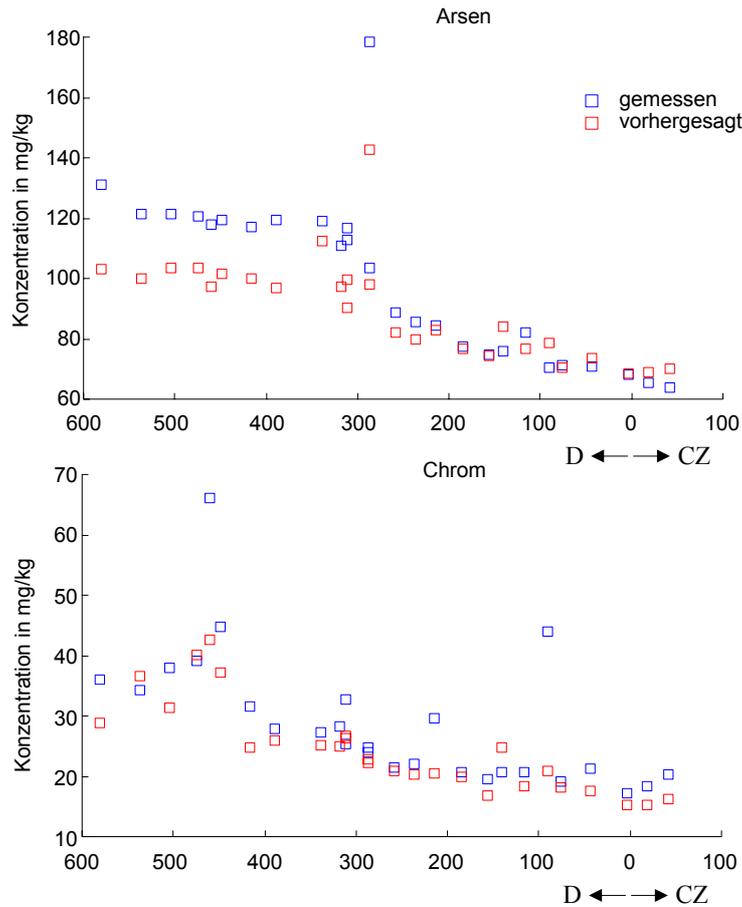


Bild 7.4 Vergleiche der Längsprofile aus gemessenen und vorhergesagten Konzentrationen von Arsen und Chrom im Schwebstoff.

hersagemodelle hinwiesen, lag die Vermutung nahe, dass – vor allem bei den Sedimenten – die Abweichungen durch einen festen Faktor beschrieben werden konnte. Um diesen Faktor zu bestimmen, wurden an drei Probennahmestellen – eine im oberen Teil des untersuchten Flussabschnitts, eine im mittleren und eine im unteren Teil – die Quotienten zwischen den gemessenen und den vorhergesagten Konzentrationen gebildet. Der Faktor, mit dem die vorhergesagten Konzentrationen eines Elements dann zu multiplizieren waren, wurde schließlich durch Mittelwertbildung aus den drei Quotienten gewonnen (Formeln 7-1 und 7-2).

$$c_i^{korr} = c_i^{vor} \cdot k \quad (7-1)$$

$$k = \frac{\sum_{n=1}^3 \frac{c_n^{gem}}{c_n^{vor}}}{3} \quad (7-2)$$

$c^{korr}$  korrigierte vorhergesagte Konzentration

$c^{vor}$  vorhergesagte Konzentration

$c^{gem}$  gemessene Konzentration

$k$  Korrekturfaktor

Für die beiden Elemente As und Pb in den Schwebstoffen betrug dieser Faktor nahezu eins (1,06 bzw. 1,05). Diese hätten demnach nicht korrigiert werden müssen. Ansonsten lagen die Korrekturfaktoren bei den Elementen im Schwebstoff zwischen 1,2 und 1,8. Bei den Schwebstoffen waren nur die vorhergesagten Konzentrationen von Hg niedriger als die gemessenen, was sich in einem Korrekturfaktor von 0,9 niederschlug. Die Korrekturfaktoren für die Konzentrationsvorhersagen der Elemente im Sediment lagen zwischen 0,6 und 0,8. D.h. alle Vorhersagen waren zu niedrig. Die Korrekturfaktoren bei zukünftige Vorhersagen zu bestimmen, würde bedeuten, dass für jede Modellierung zusätzlich einige wenige Kontrollmessungen der vorherzusagenden Messgrößen zu machen wären. Dies wäre zur Überprüfung der Vorhersagemodelle jedoch ohnehin anzuraten.

Tabelle 7.9 Differenz der Mittelwerte, berechnet aus gemessenen und vorhergesagten (korrigierten) Elementgehalte in Sedimenten und Schwebstoffen des Elbeabschnitts zwischen Vaňov und Roßlau.

<i>Mittlere Elementgehalte in mg/kg zwischen Vaňov und Roßlau</i>						
	im Sediment Herbst 98			im Schwebstoff Herbst 98		
	aus gemessenen Werten	aus korrigierten Vorhersagen	Differenz in %	aus gemessenen Werten	aus korrigierten Vorhersagen	Differenz in %
Ag	5,16	5,34	3,4	6,39	6,27	2,0
As	61,03	63,22	3,6	75,34	80,29	6,6
Ba	884,6	806,2	8,9	1109	1144	3,1
Cd	5,09	5,35	5,2	9,41	9,72	3,4
Cr	231,1	213,3	7,7	281,7	300,5	6,7
Cu	176,8	182,1	3,0	231,6	226,6	2,1
Hg	3,26	3,69	13,2	5,22	5,52	5,7
Ni	86,70	78,19	9,8	110,6	107,3	3,0
P	5144	4755	7,6	10258	11553	12,6
Pb	185,1	172,7	6,7	239,5	222,9	6,9
Sb	5,51	4,97	9,8	8,23	-	-
Se	2,85	2,78	2,5	4,38	4,67	6,6
Sn	20,86	18,39	11,8	22,68	21,88	3,5
Tl	1,26	1,07	15,1	1,20	1,37	13,8
Zn	1133	1446	27,6	1957	1614	17,5

Anschaulich wurde die Verbesserung auch in den Längsplots der korrigierten Vorhersagen im Vergleich mit den unkorrigierten und den gemessenen Werten (Bild 7.5). Letztendlich ließen sich

für fast alle Elemente zufriedenstellende Vorhersagen mit den verwendeten PLS-Modellen erzielen. Die vorhergesagten Konzentrationen konnten demnach auch im Rahmen akzeptierbarer Fehlergrenzen weiterverwendet werden – wie z.B. für die Bildung von Mittelwerten innerhalb definierter Flussabschnitte. In Tabelle 7.9 sind zur Verdeutlichung die Konzentrationsmittelwerte zwischen Vaňov und Roßlau sowohl aus den gemessenen als auch aus den korrigierten Werten zusammen mit der prozentualen Differenz zwischen den beiden zusammengefasst. Die Vorhersage von Zn im Sediment schien auf Grund der Differenz zwischen den Mittelwerten von fast 30 % zu ungenau zu sein. Sb im Schwebstoff hatte sich schon bei den vorhergehenden Auswertungen als nicht vorhersagbar erwiesen. Daher wurden auch keine Vergleiche der Abschnittsmittelwerte mehr durchgeführt. Ansonsten wurde eine Differenz von nicht mehr als 20 % als akzeptabel betrachtet.

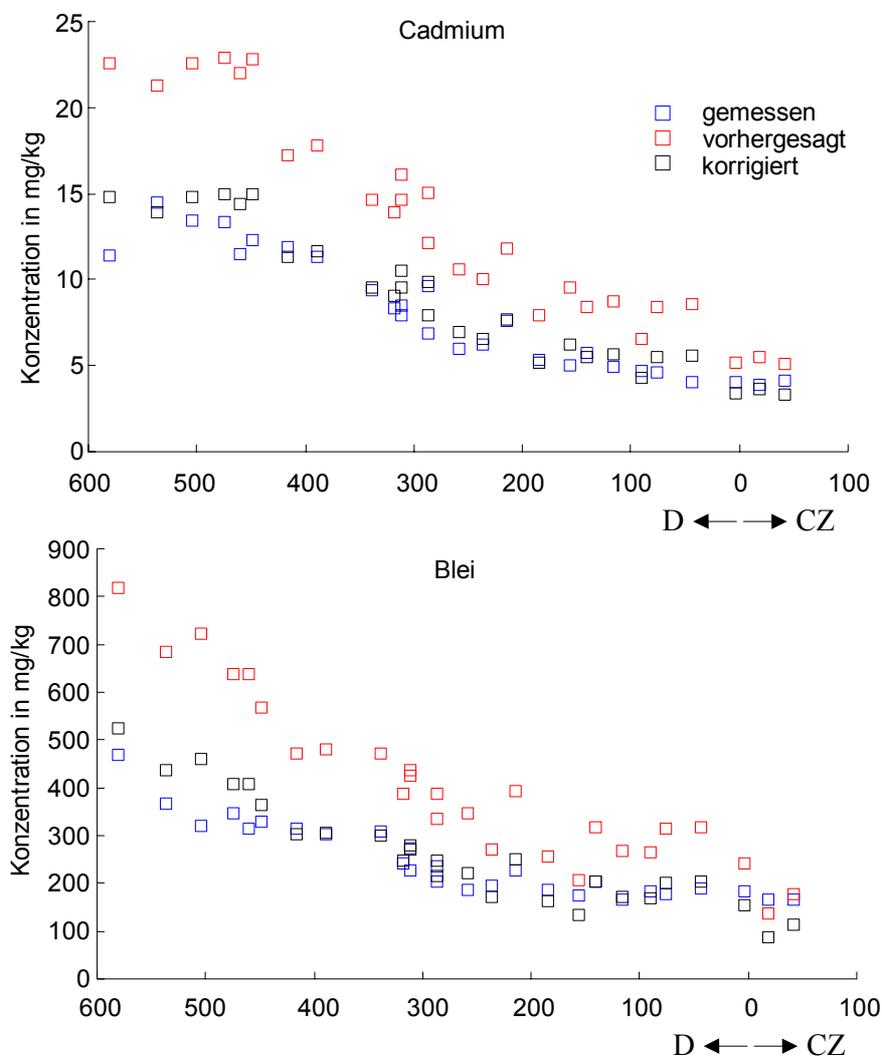


Bild 7.5 Vergleiche der Längsprofile aus gemessenen, vorhergesagten und korrigiert-vorhergesagten Konzentrationen von Cadmium und Blei in Sedimenten.

## 7.2 Vorhersage von Elementkonzentrationen im Filtrat aus Schwebstoffwerten

Da die Elementkonzentrationen im Filtrat und im Schwebstoff in denselben Proben bestimmt worden waren, wurde vermutet, dass sich irgendwelche Beziehungen zwischen Elementkonzentrationen in beiden Kompartimenten aufzeigen ließen. Falls solche Beziehungen vorhanden waren, sollte es möglich sein, Elemente im Filtrat mit Hilfe von PLS-Modellen der im Schwebstoff gemessenen Elemente als  $\mathbf{X}_{\text{kai}}$ -Matrix vorherzusagen. Beispielhaft wurden Vorhersagemodelle der in der Hauptkomponentenanalyse als relevant eingestuften Elemente As, Na, Ni, Sb, U und Zn erstellt und untersucht. Als Untersuchungsgebiet diente der Elbabschnitt zwischen Schmilka (km D-4) und Geesthacht (km D-585,5). Da die Vorgehensweise zur Erstellung von PLS-Modellen bereits im Zusammenhang mit den Schwebstoff- und Sedimentvorhersagen ausführlich erläutert worden ist, werden im folgenden Abschnitt die Arbeitsschritte nur beschrieben und nicht genauer erklärt.

### 7.2.1 Untersuchung der Korrelationen von Elementen zwischen den Kompartimenten

Im ersten Schritt wurden PLS Modelle der einzelnen Kampagnen erstellt. Die Sedimentmatrizen dienten dabei als  $\mathbf{X}_{\text{kai}}$ - und die Filtratmatrizen als  $\mathbf{Y}_{\text{kai}}$ -Matrix. Die Evaluierung der Modelle mittels Kreuzvalidierung ergab i.A. mehr latente Variablen als sinnvoll zu interpretieren waren. Die wesentlichen Effekte wurden in allen fünf Kampagnen durch die ersten drei latenten Variablen beschrieben, auch wenn die Vorhersagen teilweise noch bis zur siebten latenten Variablen verbessert wurden. Jedoch war die Verbesserung der Vorhersagegüte ab der dritten Variablen nur noch sehr gering. In Bild 7.6 sind die Werte der ersten vier latenten Variablen der  $\mathbf{X}_{\text{kai}}$ - und der  $\mathbf{Y}_{\text{kai}}$ -Matrix aus der Kampagne vom Herbst 1998 über dem Längsverlauf aufgetragen. Die ersten drei latenten Variablen waren noch sinnvoll zu interpretieren, während die Werte der latenten Variablen ab Nummer vier nur uninterpretierbare, wahrscheinlich zufällige Konzentrationsschwankungen widerspiegeln. Diese Beobachtung konnte in allen Kampagnen gemacht werden. Es erschien in keiner Kampagne sinnvoll, PLS-Regressionsmodelle mit mehr als drei latenten Variablen zu verwenden. Bei den Kampagnen vom Mai 1994 und April 1996 waren sogar nur zwei latente Variablen sinnvoll zu interpretieren. Die typischen Konzentrationsverläufe der latenten Variablen konnten in gleicher Weise interpretiert werden wie die Faktoren, die bei den Faktoranalysen der Filtrate (Kap. 5) bestimmt worden waren.

#### Oktober 1998

Erste latente Variable      Saale-Faktor

As hat darauf eine hohe positive, Na und U negative Ladung. Das bedeutete, dass As in gelöster Form durch die Saale verdünnt wurde. Dagegen wurden, wie zu erwarten war, Na und U durch die Saale eingeleitet. Bei den Elemente im Schwebstoff, die mit den Elementen der ersten laten-

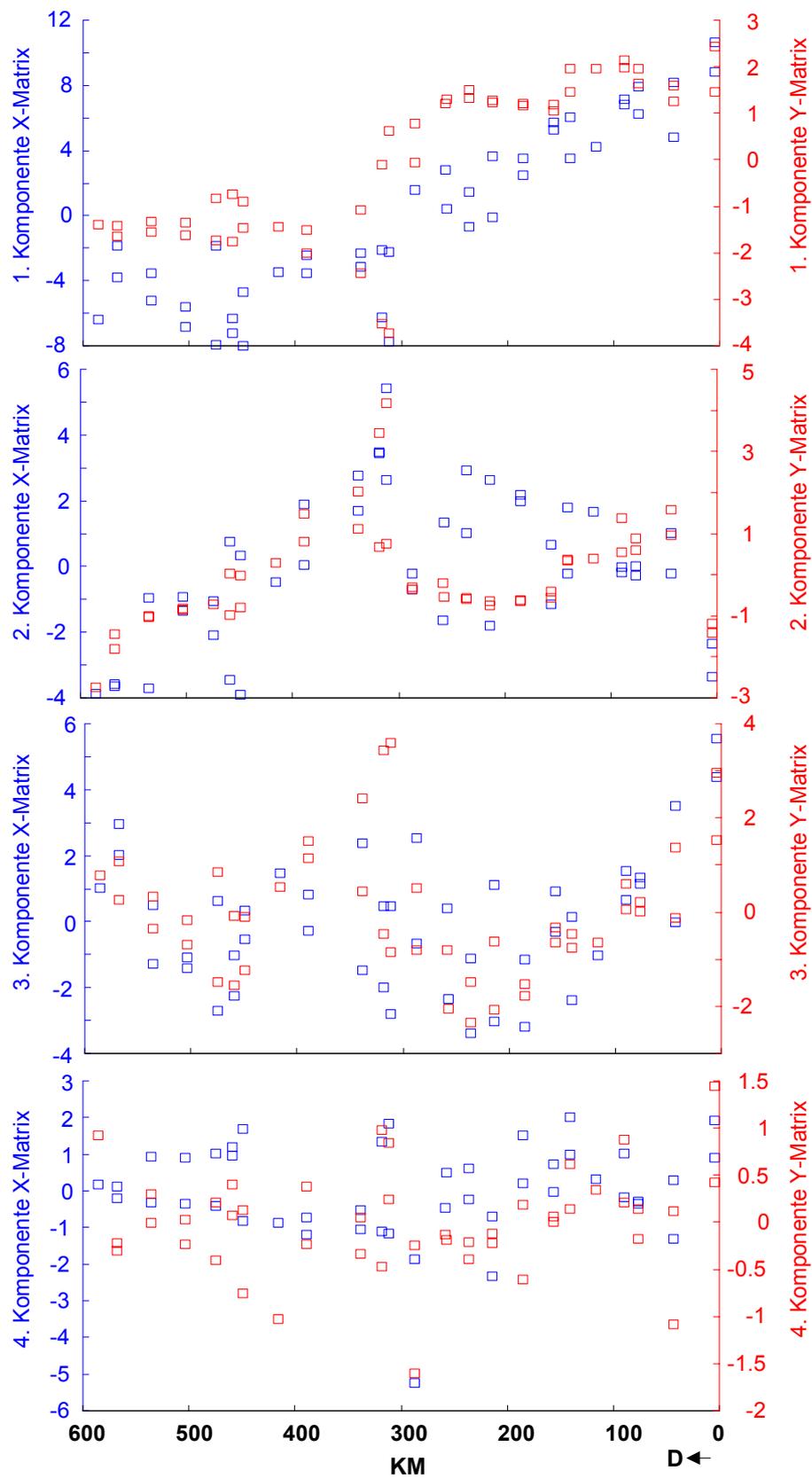


Bild 7.6 Die Werte der Komponentenaufgetragen über der Fließstrecke;  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix ist die Schwebstoffmatrix Herbst 98,  $\mathbf{Y}_{\text{kal}}$ -Matrix die relevanten Elemente im Filtrat Herbst 98.

ten Variablen der Filtrate korrelierten, handelte es sich hauptsächlich um anthropogen beeinflusste. Bemerkenswert ist, dass gelöstes As negativ mit partikulär gebundenem As korrelierte (Tabelle 7.10).

Tabelle 7.10 Beschreibung der Komponenten des PLS-Modells Okt. 1998 mit den Elementen im Schwebstoff als **X**- und den relevanten Elementen im Filtrat als **Y**-Matrix. Elemente mit negativem Vorzeichen hatten eine negative Ladung auf der entsprechenden Komponente.

	<b>1. Komponente</b>	<b>2. Komponente</b>	<b>3. Komponente</b>
<b>Y<sub>kal</sub></b>	As, -Na, -U erklärte Varianz 33 %	-Sb, Zn erklärte Varianz 14 %	Na, Ni, U, Zn erklärte Varianz 26 %
<b>X<sub>kal</sub></b>	-As, -Ca, -Cd, -Cu, -Fe, -Hg, -Na, -P, -Pb, -Rb, -Se, -Sr, -Zn erklärte Varianz 52 %	-Br, Co, Cs, Ga, Gd, Ho, U erklärte Varianz 9 %	Hg, Pb, -Ta, -Ti, -Y, -Yb, Zn erklärte Varianz 8 %

#### Zweite latente Variable Saale-Havel-Faktor

Sie zeigte an, dass gelöstes Zn durch den Einfluss der Saale zu- und durch die Havel abnahm. Gleiches galt für Co, Cs, Ga, Gd, Ho und U im Schwebstoff, während sich Br im Schwebstoff und Sb im Filtrat genau umgekehrt dazu verhielten.

#### Dritte latente Variable

Dass die gelösten Elemente Na und U auch auf dieser latenten Variablen hoch geladen waren ist sehr wahrscheinlich auf den Saaleeinfluss zurückzuführen. Daneben sind Ni und Zn lediglich auf der dritten latenten Variablen hoch geladen. In der Schwebstoffphase waren die anthropogenen Elemente Hg, Pb und Zn positiv, sowie die eher als geogen zu bezeichnenden Elemente Ta, Ti, Y und Yb negativ mit den hochgeladenen Elementen im Filtrat korreliert. Die dritte latente Variable zeigte wieder - ähnlich wie die erste - einen deutlichen Einfluss der Saale. Während jedoch die erste latente Variable abnehmende Werte über die gesamte Fließstrecke zeigte, nahmen die Werte der dritten Variablen zunächst bis ca. km D-200 deutlich ab, danach aber wieder leicht zu.

#### Oktober 1993, Mai 1994, September 1995 und April 1996

Die Verläufe der latenten Variablen entlang der Fließstrecke waren in allen Kampagnen vergleichbar. So zeigten die ersten latenten Variablen für anthropogene Elemente im Schwebstoff immer zunehmende Werte von der Staatsgrenze bis Geesthacht mit einer Spitze im Bereich der Saalemündung. Waren die anthropogenen Elemente negativ geladen, drehte sich der Verlauf der Werte entsprechend um. Die zweiten latenten Variablen wurden jeweils - mehr oder weniger

deutlich - von Saale und Havel beeinflusst. Jedoch waren die Elemente, die auf den jeweiligen latenten Variablen hoch geladen waren, von Kampagne zu Kampagne sehr unterschiedlich. Es konnten keine Elemente gefunden werden, die immer auf einer bestimmten latenten Variablen hochgeladen waren. Genau so wenig waren immer dieselben Elemente im Schwebstoff und Filtrat miteinander korreliert. Diese Umstände machten es schwierig ein einheitliches PLS-Modell zu finden, mit dem die Konzentrationen der gelösten Elemente aus gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff vorhergesagt werden konnten.

### 7.2.2 Vorhersage von Elementkonzentrationen mit Hilfe der erstellten PLS-Modelle

Die Vorgehensweise zur Erstellung von PLS-Modellen und ihre Anwendung zur Vorhersage war folgende:

Mittels der Schwebstoffmatrix ( $\mathbf{X}_{kal}$ ) und den relevanten Elementen im Filtrat ( $\mathbf{y}_{kal}$ ) der Herbstkampagne von 1993 wurde eine Korrelationskoeffizientenmatrix  $\mathbf{B}$  erstellt.

$\mathbf{B}$  wurde anschließend auf die Schwebstoffmatrizen ( $\mathbf{X}_{vor}$ ) Frühjahr 1994, Herbst 1995, Frühjahr 1996 und Herbst 1998 angewandt, um As, Na, Ni, Sb, U und Zn ( $\mathbf{y}_{vor}$ ) in den entsprechenden Filtraten vorherzusagen.

Zur Validierung der Vorhersagen wurde der Pearsonsche Korrelationskoeffizient zwischen den vorhergesagten und den in den jeweiligen Kampagnen gemessenen Konzentrationen berechnet.

Tabelle 7.11 Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen relevanter Elemente im Filtrat vom Herbst 1998 aus gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff; kalibriert wurde mit Schwebstoff und Filtrat vom Herbst 1993

<i>Vorhersagemodelle für Konzentrationen gelöster Elemente</i>				
Elemente	alle Proben und Variablen (57)	reduzierte Probenanzahl	reduzierte Probenanzahl; n Variablen	
	Pearson	Pearson	Pearson	n
As	0,91	0,91	0,93	15
Na	0,91	0,89	0,98	20
Ni	0,09	-0,03	0,89	13
Sb	0,00	-0,07	0,51	8
U	0,70	0,63	0,91	25
Zn	0,35	0,17	0,88	24

Zuerst wurde ein Vorhersagemodell mit allen Probennahmestellen zwischen km D-4 und D-600 erstellt. Das einzige Element, für das die Vorhersagen in allen Kampagnen funktionierten, war Na, dessen Korrelationskoeffizient zwischen gemessenen und vorhergesagten Werten immer über 0,8 lag. Daneben konnte lediglich As im Filtrat vom Herbst 1998 mit einem Korrelationskoeffizienten

von 0,91 vorhergesagt werden und U in derselben Filtratmatrix mit 0,7 (Tabelle 7.11). Alle übrigen Elemente erreichten in allen Kampagnen Korrelationskoeffizienten von unter 0,7 - teilweise sogar kleiner als 0. Wie bei den Sediment-Schwebstoffmodellierungen konnte auch hier davon ausgegangen werden, dass die PLS-Modelle durch Redundanz in den Datensätzen auf Grund hoch korre-

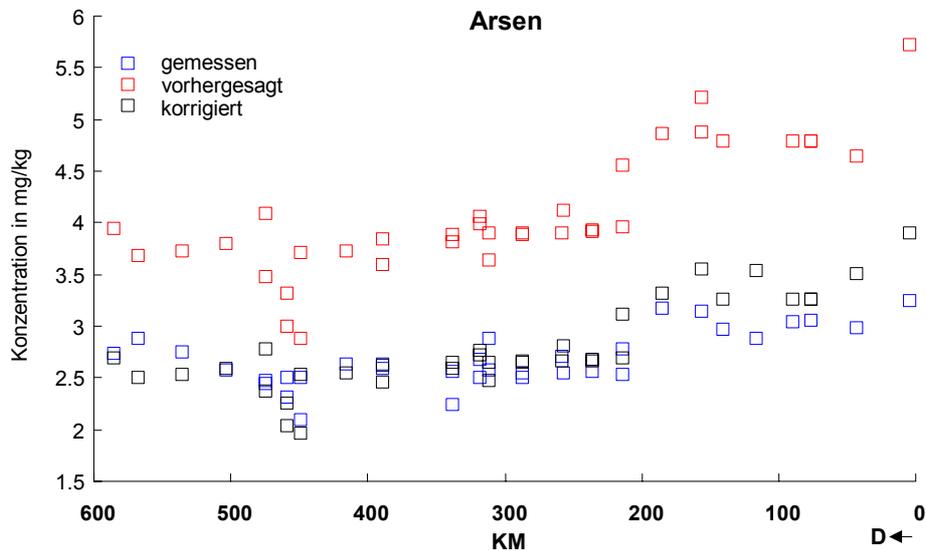


Bild 7.7 Vergleiche der Längsprofile aus gemessenen und vorhergesagten und korrigiert vorhergesagten Konzentrationen von Arsen im Filtrat Frühjahr 1994; Modellerstellung nach Reduzierung der Proben und Variablen.

lierter Variablen und Probennahmestellen beeinträchtigt wurden. Daher wurden im nächsten Schritt die rechtsseitigen Probennahmestellen in den Teilen der Fließstrecke, die nicht durch Mündungen großer Elbenebenflüsse und verzögerter Quervermischung gekennzeichnet waren (vgl. Kap. 6.3), aus den Datensätzen eliminiert. Dadurch wurden die Vorhersagen für die meisten Elemente zwar etwas besser, zufriedenstellend waren die Vorhersage jedoch nur für As, Na und U. Als nächstes wurde zur Verbesserung der Vorhersagemodelle die Variablenanzahl in der  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix mit Hilfe des „simulated annealing“ Optimierungsalgorithmus verringert. Für jedes vorherzusagendes Element wurde in den einzelnen Filtratmatrizen die entsprechende Schwebstoffmatrix hinsichtlich der verwendeten Variablen optimiert. Dadurch ergaben sich deutlich verbesserte PLS-Modelle, so dass fast jedes Element mit einem Pearsonschen Korrelationskoeffizienten von größer als 0,7 vorhergesagt werden konnte. Schlechtere Korrelationskoeffizienten kamen lediglich bei Ni im Filtrat vom Frühjahr 1994 und Sb vom Herbst 1998 vor. Tabelle 7.11 gibt am Beispiel der Filtratvorhersagen für Herbst 1998 einen Überblick über die Verbesserung zwischen dem Vorhersagemodell aus der gesamten Schwebstoffmatrix vom Herbst 1993 und denen mit reduzierter Proben-, bzw. Variablenanzahl.

Trug man die gemessenen und vorhergesagten Konzentrationen im selben Diagramm über der Fließstrecke auf, konnte man sehen dass einige vorhergesagten Elemente trotz hoher Korrelationskoeffizienten systematisch über oder unter den gemessenen Konzentrationen lagen. Dieser Abstand konnte ebenso wie bei den Sediment- und Schwebstoffvorhersagen durch einen festen Faktor beschrieben und somit korrigiert werden. Die Korrekturfaktoren variierten zwischen den Elementen und Kampagnen relativ stark. Ihre Spanne reichte von 0,4 bis 1,7. Das Beispiel von As im Filtrat von 1994 zeigte, wie sich mit einem optimierten Vorhersagemodell in Verbindung mit einem Korrekturfaktor gute Ergebnisse erzielen ließen (Bild 7.7).

Ein Vergleich der optimierten PLS-Modelle zeigte, dass die Elemente, die in die  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix eingingen sehr unterschiedlich waren, abhängig davon, aus welcher Kampagne die Filtrate vorhergesagt werden sollten. Das hatte zur Folge, dass das PLS-Modell, das mit der Schwebstoff- und Filtratmatrix Herbst 1993 kalibriert und mit den gemessenen Konzentrationen im Filtrat vom Frühjahr 1994 als Testset optimiert wurde, trotzdem sehr schlechte Vorhersagen der Elementkonzentrationen im Filtrat vom Herbst 1998 lieferte. Das bedeutet, dass die Elemente, die optimal zur Vorhersage des Filtrats 1994 waren, sich nicht dazu eigneten, auch das Filtrat der Kampagne von 1998 vorherzusagen. Das änderte sich auch nicht, wenn als Testset die Filtratkonzentrationen vom Herbst 1995 oder Frühjahr 1996 verwendet wurden. Daher wurde versucht, die jeweils optimalen Vorhersagematrizen für die Kampagnen Frühjahr 1994, Herbst 1995 und Frühjahr 1996 zu einem Vorhersagemodell für Herbst 1998 zu kombinieren:

Für die Kalibration wurden die Daten vom Herbst 1993 benutzt.

Mit jedem der drei Testsets (Filtrat Frühjahr 1994, Herbst 1995 und Frühjahr 1996) wurde dreimal der Optimierungsalgorithmus durchlaufen und die Elemente, die in jeder der drei Kampagnen mindestens einmal im optimierten Vorhersagemodell vorkamen, für  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  ausgewählt.

Die resultierende Matrix ( $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ ) wurde zur Vorhersage der Filtratkonzentrationen in der Kampagne Herbst 1998 verwendet.

Wie Tabelle 7.12 zeigt, gab es dadurch nur für U und Zn eine signifikante Verbesserung. Auch die Vorhersage von Na wurde leicht besser. Dafür wurde die Vorhersage von As, das mit allen Variablen gut vorhergesagt werden konnte, deutlich schlechter. Ni und Sb ließen sich mit keinem der Modelle vorhersagen. Abschließend lässt sich sagen, dass zwar für jede einzelne Kampagne PLS-Modelle erstellt werden konnten, die gute Vorhersagen ermöglichten, sich aber die Elementverteilungen im Filtrat zwischen den Kampagnen so sehr unterschieden, dass die Modelle nicht übertragbar waren.

Tabelle 7.12 Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen relevanter Elemente im Filtrat vom Herbst 1998 aus gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff mit drei verschiedenen Modellen; kalibriert wurde mit Schwebstoff vom Herbst 1993.

<i>Vorhersage von relevanten Elementen im Filtrat Herbst 1998</i>					
Elemente	alle 57 Variablen	optimiert (Testset Filtrat 1994)		optimiert (Testsets Filtrat 1994, 1995 und 1996)	
	Pearson	$X_{kal}$ -Matrix f. einzelnes Element	Pearson	$X_{kal}$ -Matrix f. einzelnes Element	Pearson
As	0,91	Cs, Cu, Fe, Ga, Sb, Ta, Yb, Zr	0,81	Ag, Au, Be, Cs, Fe, Hg, Ho, Li, Mn, Pr, Sb, Ta, W, Yb	0,62
Na	0,89	Ba, Be, Ca, Er, Fe, Hf, Hg, K, Li, Lu, Mn, Na, Nd, Pb, Pr, Sb, Sm, Sr, W, Y	0,93	Ag, As, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Cu, Er, Eu, Fe, Ho, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Pr, S, Sb, Se, Sr, Ta, U, V, W, Zn	0,94
Ni	-0,03	Be, Br, Ce, Er, Eu, La, Na, Nd, Rb, Ti	-0,15	Al, Au, Be, Ca, Cu, Dy, Er, Ga, Gd, Ho, La, Na, Nd, P, Rb, Ti, U, Zn	0,07
Sb	-0,07	Be, Dy, Eu, Hg, Li, Mg, Th	-0,41	Be, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Hg, Li, Mg, Na, Sm, U, Y	-0,28
U	0,63	Ba, Ce, Cs, Ho, Mg, Mn, Na, P, Pr, Sr, U, W, Yb	0,67	Au, Ba, Ce, Cr, Cs, Gd, Hf, Ho, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, P, Pr, Sr, Ta, Tb, Yb, Zn, Zr	0,81
Zn	0,17	Ag, Be, Cu, Hg, Ho, Mn, Rb, Se, Sr, Th, Y, Zn	0,08	Ag, Be, Cu, Ga, Hg, Ho, Lu, Mn, Na, Pb, Pr, Rb, Se, Sm, Sr, Th, U, V, Y, Zn	0,60

### 7.2.3 Drei-Wege-PLS zur Vorhersage von Elementkonzentrationen im Filtrat

Wie bereits festgestellt wurde, unterschieden sich die Konzentrationsverhältnisse der Elemente teilweise sehr stark von Kampagne zu Kampagne, wodurch die Vorhersagegüte der PLS-Modelle beeinträchtigt wurde. Ein erster Versuch, diese zeitliche Varianz bei der Bildung der Vorhersagemodelle zu berücksichtigen, wurde unternommen, indem die besten Modelle der einzelnen Kampagnen zu einem allgemeinen Modell zusammengefasst worden waren (s.o.). Eine andere Möglichkeit bestand darin, die zeitliche Varianz der Elementkonzentrationen in einem Drei-Wege-Mo-

dell zu beschreiben:

Es wurde eine dreidimensionale Matrix der Schwebstoffdaten vom Frühjahr 1994 und Herbst 1995 zusammengestellt, in der die Probennahmestellen die erste Dimension, die Elemente als Variablen die zweite und die Kampagnen die dritte Dimension repräsentierten.

Aus dieser Matrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  wurde ein Drei-Wege-PLS-Modell erstellt, das mit den relevanten Elementen in den Filtraten vom Herbst 1995 als Vektoren  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$  kalibriert wurde.

Die resultierenden Kalibrationskoeffizienten ( $\mathbf{B}$ ) wurden auf die Matrix  $\mathbf{X}_{\text{vor}}$ , bestehend aus den Daten der Schwebstoffkampagnen Frühjahr 1996 und Herbst 1998, angewandt, um Konzentrationen im Filtrat ( $\mathbf{y}_{\text{vor}}$ ) vom Herbst 1998 vorherzusagen.

Ein weiteres dreidimensionales Modell zur Vorhersage der Filtratkonzentrationen war denkbar, indem Elementkonzentrationen im Schwebstoff und Sediment zu einer dreidimensionalen  $\mathbf{X}$ -Matrix kombiniert wurden.

Als Kalibrationsmatrix  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$  diente Schwebstoff/Sediment vom Herbst 1995 mit den Probennahmestellen in der ersten, den Elementen in der zweiten und den Kompartimenten in der dritten Dimension und die relevanten Elemente im Filtrat Herbst 1995 als Vektoren  $\mathbf{y}_{\text{kal}}$ .

Mit den resultierenden Koeffizienten ( $\mathbf{B}$ ) wurden aus den Elementkonzentrationen im Schwebstoff und Sediment vom Herbst 1998 ( $\mathbf{X}_{\text{vor}}$ ) die entsprechenden Filtratkonzentrationen ( $\mathbf{y}_{\text{vor}}$ ) vorhergesagt.

Tabelle 7.13 Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen relevanter Elemente im Filtrat vom Herbst 1998 aus gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff mit drei verschiedenen Modellen; kalibriert wurde mit Schwebstoff bzw. Sediment vom Herbst 1995 mit sämtlichen Elementen.

<i>Vorhersagemodelle für Konzentrationen gelöster Elemente</i>			
Elemente	Zwei-Wege-PLS	Drei-Wege-PLS (zeitlich)	Drei-Wege-PLS (Kompartimente)
	Pearson	Pearson	Pearson
As	0,00	0,73	0,23
Na	0,80	0,86	0,84
Ni	0,46	0,60	0,55
Sb	-0,12	0,03	0,13
U	0,53	0,73	0,76
Zn	0,42	0,30	0,35

Die Vorhersagegüte dieser Drei-Wege-Modelle wurde mit denen der Zwei-Wege-Modelle verglichen. Dazu wurden die Filtrate vom Herbst 1998 mit dem PLS-Modell der Schwebstoffmatrix

Herbst 1995 aus den Schwebstoffen von 1998 vorhergesagt. Bei den Modellen aus der kompletten **X**-Matrix – mit sämtlichen Elementen – wurden die Vorhersagen tatsächlich besser (Tabelle 7.13). Am deutlichsten stieg der Korrelationskoeffizient bei As und U. Bei Na war praktisch keine Veränderung zu beobachten, während die Vorhersage von Zn sogar noch schlechter wurde. Sb war mit keinem der PLS-Modelle vorherzusagen. Wie zu erwarten, war die Vorhersagegüte der Modelle aus den **X**-Matrizen mit reduzierter Variablenanzahl generell besser (Tabelle 7.14). Beim Vergleich des Zwei-Wege-Modells mit den beiden Variablen der Drei-Wege-Modelle waren keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Tendenziell war die Vorhersagegüte mit den Kompartimenten als dritte Dimension am schlechtesten. Die Einbeziehung der Elementkonzentrationen in den Sedimenten führte also zu keinem Fortschritt für das PLS-Modell. Am besten geeignet schien sogar das Zwei-Wege-Modell mit Optimierung der verwendeten Elemente. Die Vorhersagen wurden in keinem Fall wesentlich schlechter, meistens sogar etwas besser. Außerdem war die Anzahl der benötigten Variablen geringer. Wenn dann noch berücksichtigt wurde, dass der Rechenaufwand für das Zwei-Wege-Modell geringer war, lohnte sich der Einsatz der Drei-Wege-Modelle in diesem Fall nicht. Wie im Abschnitt 7.2.2 dargelegt wurde, können die optimierten Modelle nur dann sinnvoll angewendet werden, wenn sich die Konzentrationsverhältnisse von Kampagne zu Kampagne nicht wesentlich ändern. Wenn dies nicht vorausgesetzt werden kann, sollte besser ein Modell verwendet werden, das aus einer  $\mathbf{X}_{\text{kal}}$ -Matrix mit allen zur Verfügung stehenden Elementen gebildet wurde. Für diesen Fall erwies sich das Drei-Wege-Modell mit der zeitlichen Komponente in der dritten Dimension als das bessere Modell.

Tabelle 7.14 Vergleich von Vorhersagen der Konzentrationen relevanter Elemente im Filtrat vom Herbst 1998 aus gemessenen Konzentrationen im Schwebstoff mit drei verschiedenen Modellen; kalibriert wurde mit Schwebstoff bzw. Sediment vom Herbst 1995 mit ausgewählten Elementen.

<i>Vorhersagemodelle für Konzentrationen gelöster Elemente – Variablen optimiert</i>						
Elemente	Zwei-Wege-PLS		Drei-Wege-PLS (zeitlich)		Drei-Wege-PLS (Kompartimente)	
	Pearson	n	Pearson	n	Pearson	n
As	0,90	19	0,88	33	0,85	28
Na	0,99	4	0,92	14	0,97	4
Ni	0,89	4	0,82	27	0,70	9
Sb	0,74	11	0,74	18	0,47	3
U	0,80	13	0,88	17	0,87	12
Zn	0,77	8	0,76	25	0,82	7

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel des Stromes Elbe dargelegt, wie durch die Kombination einer hoch entwickelten Gewässeranalytik und einer effektiven multivariat-statistischen Datenauswertung ein umfassendes Bild vom Belastungszustand eines Fließgewässers, den Einflussfaktoren sowie der zeitlicher Entwicklung der Belastung gewonnen werden kann. In den Jahren zwischen 1992 und 1998 wurde stichprobenmäßig einmal im Jahr der gesamte Längsverlauf der Elbe von der Quelle bis zur Mündung an über 100 Probennahmestellen beprobt und mit Hilfe von vier leistungsfähigen instrumentellen Analysemethoden (ICP-MS, ICP-OES, TXRF, INAA) auf ca. 60 Elemente in den Kompartimenten Oberflächensediment, partikuläre Phase (Schwebstoff) und gelöste Phase (Filtrat) analysiert. Aufgabe für die Datenauswertung war, auf der Basis dieses umfangreichen Datenmaterials zu qualitativen und bewertenden Aussagen über die Belastung der Elbe mit anorganischen Schadstoffen zu gelangen, sowie durch geeignete Vorhersagemodelle den analytischen Aufwand im Rahmen eines Elbemonitorings zu verringern.

### *Elbespezifische Elementbelastung*

Ein großer Teil der Auswertung hatte zum Ziel, aus der Vielzahl der analysierten Elemente diejenigen zu extrahieren, die für die Beschreibung des Gewässerzustandes der Elbe relevant waren. Das gelang durch Berechnung und Interpretation von Zwei- und Drei-Wege-Hauptkomponenten-, bzw. Faktormodellen. Da das Verhalten der Elemente, die in Feststoff-gebundener Form – also in Sedimenten oder Schwebstoffen – vorkamen, ähnlich war, konnte es zusammengefasst beschrieben werden, wohingegen die Elemente in gelöster Form sinnvollerweise gesondert beschrieben wurden.

### Schwebstoffe und Sedimente

Indikatoren für anthropogene Belastungen in Sedimenten und Schwebstoffen waren: Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Mo, Hg, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, W und Zn.

Hierbei handelte es sich um Elemente, für die als Eintragsquellen zum Einen städtische Ballungszentren (Siedlungsabfall, Verkehr, Hausbrand), zum anderen die vor allem an den Elbenebenflüssen angesiedelten Industriebetriebe (Chemie, Pharmazie, Bergbau, Metallverarbeitung, u.a.) in Frage kamen. Offensichtlich verhielten sich die Eintragsquellen im Längsverlauf des Flusses kumulativ, da die Belastung in Richtung Ästuar zunahm. Regelrechte sprunghafte Anstiege der Belastung war an den Einmündungen von Mulde und Saale zu beobachten, da es an beiden Flüssen eine große Anzahl von Industrieansiedlungen gab, die die Wasserqualität der Elbe deutlich beeinflussten. Im Ästuar gingen die Konzentrationen der anthropogen beeinflussten Elemente zurück, da hier das Wasser der Elbe mit dem weit weniger belasteten Nordsee-Wasser durchmischt wurde.

Ergänzend zu den Faktoranalysen wurde mit Hilfe von Clusteranalysen homogene Elbeabschnitte

bestimmt, die durch jeweils einen Mittelwert der relevante Elementkonzentrationen beschrieben werden konnten. Es ließen sich drei verschiedene Abschnitte unterscheiden:

Scharfenberg (km D-76,2) bis Roßlau (km D-258,6)

Tangermünde (km D-389) bis Bunthauspitze (km D-609)

Hollerwetter (km D-681,4) bis Cuxhaven Kugelbake (km D-727).

Durch Vergleich der Konzentrationsmittelwerte der Abschnitte, konnte die zeitliche Entwicklung der Elemente, die die anthropogene Belastung der Elbe charakterisierten, quantifiziert werden.

Bei den ersten beiden Abschnitten wurde ein genereller Rückgang der anthropogenen Belastung zwischen 1992 und 1998 beobachtet.

Fast alle als anthropogen definierten Elemente gingen in ihren Konzentrationen zurück. Dabei war der Rückgang im zweiten Abschnitt mit durchschnittlich ca. 50 % deutlicher als im ersten Abschnitt, wo die Konzentrationen im Schnitt um ca. 20 % abnahmen. Dieser Rückgang ist sehr wahrscheinlich bedingt durch groß angelegte Sanierung und Modernisierung im Bereich Industrie, Kraftverkehr, Energiegewinnung, usw. Besonders viele Belastungsquellen lagen im Einflussbereich von Mulde und Saale (zweiter Abschnitt). Daher wirkten sich Sanierungsmaßnahmen im zweiten Abschnitt deutlicher aus als im ersten.

Für den dritten Abschnitt im Elbeästuar konnte kein zeitlicher Rückgang der anthropogenen Belastung festgestellt werden.

Was die Sedimente betraf, schien die Belastung in etwa gleich zu bleiben. Bei den Schwebstoffen nahm die Konzentration einiger anthropogen beeinflusster Elemente beträchtlich zu - teilweise auf etwa das Doppelte. Das zeigte, dass belastetes feinkörniges Material aus den oberen Elbebereichen abtransportiert wurde und sich im Mündungsbereich der Elbe ansammelte.

Die geochemische Charakteristik der Elbe konnte beschrieben werden durch: Al, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, K, La, Li, Lu, Mg, Na, Nb, Nd, Rb, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, V, Y und Yb.

Die Konzentrationen der geogen beeinflussten Elemente nahmen in Richtung Ästuar ab. Vor allem die Seltenen Erden zeigten den Einfluss des Riesengebirges an, der im Längsverlauf der Elbe kontinuierlich abnahm. Des Weiteren wurde der geogene Anteil immer weiter durch organisches Material verdünnt. Da jedoch im Ästuar der mineralische Anteil wieder überwiegt, nahm der geogene Anteil an den Partikeln im Mündungsbereich wieder zu.

Zeitliche Konzentrationsschwankungen der geogenen Elemente waren nur durch unterschiedliche Schwebstoffgehalte, Gehalte an organischem Material oder unterschiedliche Abflussverhältnisse zwischen den Probennahmekampagnen erklärbar, die auch durch die in Kapitel 3 beschriebene

Normierung nicht ganz ausgeglichen werden konnten.

### Filtrate

In gelöster Form konnten die Elemente nicht wie bei den Sedimenten und Schwebstoffen in anthropogen und geogen beeinflusst eingeteilt werden. Vielmehr definierten sich die Elemente, durch welchen Nebenfluss sie in die Elbe eingetragen oder verdünnt wurden. Die in Faktoranalysen untersuchten Elementmuster unterschieden sich noch stärker zwischen den Probennahmekampagnen als dies bei den Feststoffphasen der Fall gewesen war. Jedoch ließ sich durch gemeinsame Auswertung aller Kampagnen in einem Drei-Wege-Hauptkomponentenmodell eine einheitliche Gruppierung der Elemente erreichen.

Kennzeichen der einen Elementgruppe war, dass sie in verstärktem Maß durch die Saale und die Mulde in die Elbe gelangten: Ba, Ca, K, Mg, Na, Rb, S, Sb, Sr und U.

Erhöhte Konzentrationen der genannten Elemente konnten v.a. durch den Kalibergbau im Einzugsgebiet der Saale, eine Zementfabrik, den Muschelkalk des Saaletals und den Uranbergbau im Einzugsgebiet der Mulde erklärt werden.

Eine zweite Gruppe von Elementen wurde ebenfalls durch die Saale eingeleitet, jedoch durch die Havel verdünnt: As, Cs, Mn, Ni, W und Zn.

Abgesehen von Cs und W konnten die Elemente allgemein als Indikatoren für die Gewässerbeeinflussung durch Siedlungsgebiete oder Industrieanlagen angesehen werden.

Zur Untersuchung von charakteristischen Flussabschnitten mittels Clusteranalysen, wurden die Elementgruppen anders als bei den Feststoffen nicht getrennt analysiert. Es wurden jedoch die Elemente, deren Längsverlauf nur zufällige Schwankungen aufwiesen aus der Datenmatrix entfernt. Für die Filtrate resultierten aus den Ergebnissen der Clusteranalysen zwei charakteristische Abschnitte:

Vaňov (km CZ 41,3) bis Torgau (km D-156)

Dömitz (D-503,8) bis Geesthacht (D-585,5)

Durch Vergleich der Mittelwerte von sechs ausgewählten Elementen (As, Na, Ni, Sb, Sn und U) wurde die zeitliche Entwicklung der Belastung in der gelösten Phase betrachtet.

Im ersten Abschnitt konnte von einem generellem Rückgang gesprochen werden. Abgesehen von Sb gingen die Konzentrationen zwischen 14 % und 45 % zurück. Dies geschah jedoch nicht so kontinuierlich wie in den feststoffgebundenen Phasen, sondern mit relativ großen Schwankungen von Kampagne zu Kampagne. Noch unsteter war das Verhalten der gelösten Elemente im zweiten Abschnitt. Hier nahmen die Konzentrationen von Na, Ni und Sb zu, die von As und Zn ab.

Die starken Schwankungen in den Mittelwerten überraschen nicht, da es sich bei allen Beprobungen um die Erfassung von Einzelwerten zu einem bestimmten Zeitpunkt und nicht um Mischproben über einen bestimmten Zeitraum handelte. Da jedoch speziell die Elementkonzentrationen in der gelösten Phase sich schnell ändern können auf Grund veränderter Abflussverhältnisse, biochemischer Vorgänge oder kleinerer Einleitungen, können die erläuterten Zu- oder Abnahmen von Elementkonzentrationen streng genommen nur auf die Zeitpunkte der Probennahmen bezogen werden. Dasselbe gilt prinzipiell auch für die Auswertungen der Sedimente und Schwebstoffe. Allerdings sind die Elementkonzentrationen vor allem in den Sedimenten nicht so starken kurzfristigen Schwankungen unterworfen, und können daher etwas bedenkenloser verallgemeinert werden.

#### *Modelle zur Vorhersage von Elementkonzentrationen in den Kompartimenten*

Der Zweck diesen Teils der Arbeit war, zu zeigen, dass zwischen den Elementverteilungen in den unterschiedlichen Kompartimenten Kovarianzen vorhanden waren und diese dazu genutzt werden konnten, Elementkonzentrationen in einem Kompartiment - z.B. im Filtrat - aus gemessenen Konzentrationen in einem anderen Kompartiment - z.B. im Schwebstoff - vorherzusagen. Um derartige Vorhersagen zu ermöglichen, wurden Regressionsmodelle nach der Methode der „partial least squares“ Regression entwickelt. Es wurden Regressionsmodelle für folgende Anwendungen entwickelt:

Vorhersage anthropogener Elemente im Schwebstoff aus gemessenen Elementen im Sediment.

Vorhersage anthropogener Elemente im Sediment aus gemessenen Elementen im Schwebstoff.

Vorhersage relevanter Elemente im Filtrat aus gemessenen Elementen im Schwebstoff.

Zur Erstellung optimaler Regressionsmodelle, die angepasst waren, um jedes einzelne Element mit bestmöglicher Genauigkeit vorherzusagen, wurden die Variablen für das PLS-Modell mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus auf der Basis des „simulated annealing“ selektiert. Mit den optimierten Regressions-Modellen waren für die meisten untersuchten Elemente Vorhersagen mit zufriedenstellender Genauigkeit zu erstellen, dadurch definiert, dass der Pearson'sche Korrelationskoeffizient zwischen vorhergesagten und gemessenen Konzentrationen mindestens 0,7 betrug. Lediglich für die Vorhersagen von Ag und Cr im Sediment aus gemessenen Werten im Schwebstoff konnten keine geeigneten Regressionsmodelle gefunden werden.

Die Untersuchung der Vorhersagemodelle für gelöste Elemente zeigte allerdings, dass diese sich teilweise sehr stark voneinander unterschieden, je nachdem in welcher Kampagne Elemente vorhergesagt werden sollten. D.h. Ein PLS-Modell, das sehr gut geeignet war, die gelösten (relevanten) Elemente in der Kampagne vom Herbst 1995 vorherzusagen, produzierte schlechte Vorhersagen für die Kampagne vom Herbst 1998. Einigermaßen stabile Modelle, die geeignet waren gute

Vorhersagen in verschiedenen Kampagnen zu erstellen konnten nur für Na und As gefunden werden.

Eine weitere Möglichkeit, zu stabileren, übertragbaren Modellen zu kommen, bestand in der Anwendung von Mehr-Wege-PLS-Modellen. Jedoch musste dann die Einschränkung hingenommen werden, dass eine sinnvolle Selektion von in das Modell eingehenden Variablen nicht möglich war und statt dessen sämtliche - bis zu 60 - Elemente in das Modell gingen. Ansonsten musste leider festgestellt werden, dass die Vorhersagemodelle schlecht übertragbar waren. Der Grund dafür hatte schon die Eindeutigkeit der Hauptkomponenten- bzw. Faktormodelle beeinflusst: Die Beprobungen v.a. der gelösten Phase stellen nur eine Momentaufnahme der Konzentrationsverhältnisse dar und gelten streng genommen nur für die Zeitpunkte, an denen die Probenahmen stattgefunden haben.

#### *Nutzen für die Praxis*

In der vorliegenden Arbeit wurde eine detaillierte Beschreibung der Elementverteilung in der Elbe mit Schwerpunkt auf der anorganischen Belastung entworfen. Auf dieser Basis kann mit den vorgestellten analytischen und statistischen Methoden die Entwicklung der Elementbelastung der Elbe auch in Zukunft verfolgt und dokumentiert werden. Auf Grund der Erkenntnisse aus den statistischen Datenanalysen könnte der Messaufwand im Vergleich zu den vorangegangenen Kampagnen deutlich reduziert werden. Es wurde zwischen Elementen unterschieden, die als relevant für die Charakterisierung der Elbe anzusehen sind und solchen, die auf Grund ihrer geringen Schwankungsbreite vernachlässigt werden können. Des Weiteren wurden Abschnitte mit hinreichend homogener Elementverteilung definiert, die durch Konzentrationsmittelwerte der relevanten Elemente beschrieben werden können. Zumindest aber könnte in diesen Abschnitten die Anzahl der Messstellen verringert werden.

Auch die Modelle zur Vorhersage von Elementkonzentrationen in Sedimenten, Schwebstoffen oder Filtraten, zielten letztendlich darauf ab, den Messaufwand zu verringern. Jedoch stünde dies im Widerspruch zur Begrenzung der Anzahl an Elementen und Probenahmestellen, da für die Vorhersagemodelle eine größere Anzahl an Variablen und Proben benötigt wird. Es wäre also zu entscheiden, ob es sinnvoller wäre, weniger Elemente an weniger Messstellen aber in allen drei Kompartimenten zu messen, oder dichter zu beproben, mehr Elemente zu messen aber nur in einem oder zwei Kompartimenten.

Grundsätzlich ist die vorgestellte Zusammenstellung von Methoden der Gewässeranalytik und multivariat-statistischen Auswertung dazu geeignet, ähnliche Fragestellungen zu bearbeiten. Am Einfachsten ist dies natürlich bei Untersuchungen anderer Flusssysteme zu bewerkstelligen, oder auch bei der Untersuchung von Oberflächengewässern wie Seen, Meere oder künstliche Gewässer.

Es ist jedoch genauso denkbar die Methoden auf ähnliche Fragestellungen in anderen Medien zu adaptieren, beispielsweise in Böden oder biologischen Matrices. Der Aufwand, die Analytik dahingehend umzustellen wäre relativ hoch. Die statistischen Modelle sind einfach auf andere Fragestellungen egal in welchem Medium anzuwenden. Jedoch sind vertiefte Fachkenntnisse im Kontext der Fragestellung unabdingbar, um die Modelle sinnvoll zu interpretieren.

## 9 Literatur

- 1 ARGE-ELBE (1998) Jahrestafeln zur Schwermetallbelastung der Elbe, 1988-1998
- 2 Guhr, H., Prange, A., Puncoschar, P., Wilken, R.D., Büttner, B. (1994) Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig
- 3 ARGE ELBE (1996) Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See, Zahlentafel
- 4 Beuge, P., Greif, A., Hoppe, T., Klemm, W., Kluge, A., Martin, M., Mosler, U., Sarke, R. (1996) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Bestandsaufnahme der Schwermetallsituation in den Gewässersystemen von Mulde und Weißer Elster im Hinblick auf die zukünftige Gewässergüte, Teilprojekt 2: Freiburger, Zwickauer und vereinte Mulde“, Technische Universität Bergakademie Freiberg
- 5 Henning, K.H., Lehmann, J., Bähr, T., Damke, H. (1996) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Mineralogisch-geochemisch-sedimentologische Charakterisierung von Schwebstoffen und Sedimenten der Saale und Havel", Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
- 6 Henning, K.H., Lehmann, J. (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Mineralogisch-geochemisch-sedimentologische Charakterisierung von Schwebstoffen und Sedimenten der deutschen Mittel- und Oberelbe" ,Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
- 7 Beuge, P. et al. (1999) Schlussbericht zu den Fördervorhaben „Die Schwermetallsituation im Muldesystem“, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Universität Hamburg
- 8 Einax, J.W., Truckenbrodt, D., Kampe, O. (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Analyse und chemometrische Bewertung von Schwermetallgehalten der Saale, Ilm und Unstrut als Bestandsaufnahme und zur Abschätzung der Auswirkungen von Sanierungsmaßnahmen“, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- 9 Forschungszentrum Karlsruhe GMBH (1995) Die Belastung der Elbe Teil I – Elbenebenflüsse, Forschungszentrum Karlsruhe GMBH
- 10 Furrer, R. (1998) Ergebnisse des BMBF-Verbundvorhabens: Geogener Background im Elbe-Einzugsgebiet. In „Gewässerschutz im Einzugsgebiet der Elbe, 8. Magdeburger Gewässerschutzseminar“, Teubner, Stuttgart Leipzig
- 11 Furrer, R., Prange, A. (1997) Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02-WT 9355/4
- 12 Hoelzmann, P., Ricking, M., Pachur, H.J. (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Bestandsaufnahme der Schadstoffsituation insbesondere mit Schwermetallen in Havel/Spree und Schwarze Elster im Hinblick auf die zukünftige Gewässergüte, Teilprojekt 4: Havel/Spree“, Freie Universität Berlin
- 13 Lohse, M., Walther, A., Dittrich, K., Werner, G. (1995) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Bestandsaufnahme der Schwermetallsituation in den Gewässersystemen von Mulde und Weißer Elster im Hinblick auf die zukünftige Gewässergüte, Teilprojekt 4: Analytik spezieller Metalle“, Universität Leipzig
- 14 Prange, A. et al. (1997) Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt 2: Schwermetalle - Schwermetallspezies, Abschlussbericht Teil 1 bis 3, GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH
- 15 Prange et al. (2000) ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef: GfA Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. [ed.] Die Elbe und ihre Nebenflüsse: Belastung, Trends, Bewertung, Perspektiven, Hennef
- 16 Prange, A. (1991) Analytik von Schwermetallen in der Elbe, Wasserwirtschaft – Wassertechnik, 5, 189ff
- 17 IKSE (1995) Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, Magdeburg
- 18 Simon, M. (1993) Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, Wasserwirtschaft – Wassertechnik, 7
- 19 Bundesanstalt für Bodenforschung (Ed) (1973) Geologische Karte der Bundesrepublik Deutschland und benach-

- barter Gebiete, Maßstab 1:1000000, Hannover
- 20 IKSE (1998) Erster Bericht über die Erfüllung des Aktionsprogramms Elbe, Magdeburg
- 21 IKSE (2000) Zweiter Bericht über die Erfüllung des Aktionsprogramms Elbe, Magdeburg
- 22 <http://www.elbis.de>
- 23 <http://www.arge-elbe.de>
- 24 Krause, P., Erbslöh, B., Niedergesäß, R., Pepelnik, R., Prange, A. (1995) Comparative Study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe, *Fresenius J Anal Chem*, 353, 3-11
- 25 Umweltbundesamt (2000) Umweltatlas Version 2.0, CD ROM
- 26 Bliefert, C. (1994) *Umweltchemie*, VCH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo
- 27 Müller, G., Ottenstein, R., Yahya, A. (2001) Standardized particle size for monitoring, inventory and assessment of metals and other trace elements in sediments:  $<20 \mu\text{m}$  or  $<2 \mu\text{m}$ ?, *Fresenius J Anal Chem*, 371, 637-642
- 28 Koopmann, C., Prange, A. (1991) Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea - investigations on sample preparation techniques, *Spectrochim Acta*, 46, 1359ff
- 29 Knapp, G., Panholzer, F., Schalk, A., Kettisch, P. (1997) Pressure-controlled microwave induced wet digestion systems. In: Kingston, H.M., Haswell, S.J. (Ed.) *Microwave enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, 423ff, American Chemical Society, Washington DC
- 30 Dunemann, L. (1994) Mikrowellenaufschluss. In: Stoepler, M. (Ed.) *Probennahme und Aufschluss*, 139ff, Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- 31 Prange, A. (1999) Instrumentelle und chemische Verfahren zur Multielement- und Elementspezies-Analyse in aquatischen Medien, *Habilitationsschrift*, Hamburg
- 32 Pepelnik, R., Prange, A., Niedergesäß, R. (1994) Comparative study of multielement determination using inductively coupled mass spectrometry, total reflection X-ray fluorescence spectrometry and neutron activation analysis, *J Anal Atom Spec*, 9, 1071-1074
- 33 Schwedt, G. (1995) *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 34 Danzer, K., Than, E., Molch, D., Küchler, L. (1987) *Analytik. Systematischer Überblick*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- 35 Wobrauscheck, P., Aiginger, H. (1980) X-ray fluorescence analysis in the ng region using total reflection of the primary beam, *Spectrochim Acta*, 35, 607ff
- 36 Klockenkämper, R. (1997) *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York Weinheim
- 37 Prange, A. (1989) Total reflection X-ray spectrometry: method and applications, *Spectrochim Acta*, 44, 437ff
- 38 Aiginger, H., Wobrauscheck, P. (1974) A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region, *Nucl Instr Methods*, 114, 157ff
- 39 Prange, A., Böddeker, H., Kramer, K. (1991) Determination of trace elements in river water using TXRF, *Spectrochim Acta*, 46, 1385ff
- 40 Prange, A., Schwenke, H. (1992) Trace element analysis using total reflection X-ray spectrometry, *Adv X-ray Anal*, 35, 899ff
- 41 Boumans, P.W.J.M. (Ed) (1987), *Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 2 Applications and fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., New York Toronto
- 42 Gray, A.L. (1986) Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ul-

- tracetrace analysis of background and matrix response, *Spectrochim Acta*, 41, 151ff
- 43 Douglas, D.J., French, J.B. (1988) Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface, *J Anal Atom Spectrom*, 3, 743ff
- 44 Date, A.R., Gray, A.L. (1989) Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blacky and Son Ltd., Glasgow London
- 45 Pepelnik, R., Prange, A., Jantzen, E., Krause, P., von Tümpling, W. (1997) Development of ICP-MS in Elbe river research, *Fresenius J Anal Chem*, 359, 346-351
- 46 Kruger, P. (1971) Principles of activation analysis, Wiley-Interscience, New York London Sydney Toronto
- 47 De Soete, D., Gijbels, R., Hoste, J. (1972) Neutron activation analysis, Wiley-Interscience, New York London Sydney Toronto
- 48 Niedergesäß, R. in Greim, L., Schreier, H.H. (1977) Application of neutron activation analysis to seawater and seston - possibilities and limitations, 17f, *GKSS-Bericht 77/E/47*
- 49 Krivan, V. (1979) Entwicklungsstand und Bedeutung der Aktivierungsanalyse, *Angew Chem*, 91, 132ff
- 50 Funk, W., Damman, V., Donnevert, G. (1992) Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, VCH, Weinheim
- 51 Truckenbrodt, D., Einax, J.W. (1995) Sampling representativity and homogeneity of river sediments, *Fresenius J Anal Chem*, 352, 437-443
- 52 Niedergesäß, R., Prange, A., Schnier, C. (1996) Variations of trace element content in suspended particulate matter in the Elbe Estuary, *Arch Hydrobiol Spec Issues Advanc Limnol*, 47, 235
- 53 Krüger F., Aulinger A., Berger H., Stachel B. (2000) Multielementanalysen von Wasserproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Hamburg
- 54 Ackermann, F. (1995) Die Schwermetallbelastung von Schwebstoffen und Sedimenten der Tide-Elbe von 1980-1992, BfG, Koblenz
- 55 Förstner, U., Müller, G. (1973) Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental pollution, *Geoforum*, 14,5 3ff
- 56 Förstner, U., Müller, G. (1974) Schwermetalle in Flüssen und Seen, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 57 <http://models.kvl.dk/users/rasmus/>
- 58 Otto, M. (1997) Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik, VCH, Weinheim
- 59 Henrion, R., Henrion, G. (1994) Multivariate Datenanalyse, Springer-Verlag, Berlin New York
- 60 Basilevsky, A. (1994) Statistical Factor Analysis and related methods: Theory and applications, Wiley, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore
- 61 Kroonenberg, P.M. (1992) Three-mode component Models: A survey of the literature, *Statistica Applicata*, 4, 619-633
- 62 Golub, G.H.; Loan, C.F. (1990) Matrix Computations, John Hopkins University Press, Baltimore
- 63 Einax, J.W. (1995) Chemometrics in Environmental Chemistry - Statistical Methods. In: Hutzinger, O. (ED.): The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 1 and 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 64 Einax, J., Zwanziger, H., Geiss, S. (1997) Chemometrics in Environmental Analysis, VCH, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo
- 65 Geiß, S., Einax, J.W., Danzer, K. (1990) Multivariate correlation analysis and its application in environmental analysis, *Anal Chim Acta*, 242, 5-9
- 66 Geiß, S., Einax, J.W. (1992) Möglichkeiten der Anwendung multivariat-statistischer Methoden in der Schwerme-

- tallanalytik von Fließgewässern, Vom Wasser, 78, 201-210
- 67 Einax, J.W., Geiß, S., Michaelis (1994) Multivariate statistical analysis of aerosol immision data - an exemplary investigation of the North Friesian island of Pellworm, Fresenius J Anal Chem, 350, 614-619
- 68 Aulinger, A. (1997) Mehrwege-Methoden der multivariaten Statistik zur Auswertung von Gewässerdaten. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
- 69 Wold, S. (1978) Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal components models, Technometrics ,20 ,397-405
- 70 Xie, Y.L., Wang, J.H., Liang, Y.Z., Sun, L.X., Song X.H., Yu, R.Q. (1993) Robust principal component analysis by projection pursuit, J Chemometrics, 7, 527-541
- 71 King, J.R., Jackson, D.A. (1999) Variable selection in large environmental data sets using principal component analysis, Environmetrics, 10, 67-77
- 72 Reyment, R., Jöreskog, K.G., Marcus, L.F. (1993) Applied factor analysis in the natural sciences, Cambridge University Press
- 73 Einax, J.W., Truckenbrodt, D., Kampe, O. (1998) River pollution data interpreted by means of chemometric methods, Microchem J, 58, 315-324
- 74 Cattell, R.B. (1944) 'Parallel proportional profiles' and other principles for determining the choice of factors by rotation, Psychometrika,9, 267-283
- 75 Kaiser, H.F. (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, Psychometrika, 23, 187-200
- 76 Cserhati, T. (1996) Evaluation of HPLC retention data by non-linear mapping, cluster analysis and varimax rotation. A comparative study, J Biochem Biophys Methods, 32, 137-150
- 77 Sherin, R.J. (1966) A matrix formulation of Kaiser's varimax criterion, Psychometrika, 31, 535-538
- 78 Hunter, A.M., Yoshio, T. (1998) CPCA: A program for principal component analysis with external information on subjects and variables, Research Behavior Methods, Instruments & Computers, 30, 506-516
- 79 Balladin, D.A., Narinesingh, D., Stoute, V.A., Ngo, T.T. (1998) Multivariate statistical (using factor and discriminant) analyses of some selected chemical and physical freshness indicators of fish [*Scomberomorus brasiliensis* (carite)] muscle tissue samples, Chemometr Intell Lab Sys, 40, 175-192
- 80 Muller, A. (1991) Reassessing the transformation step in factor theory. The case for a non-orthogonal transformation matrix, Journal of Mathematical Chemistry, 7, 363-383
- 81 Scarminio, L., Kubista, M. (1993) Analysis of correlated spectral data, Anal Chem, 65, 409-416
- 82 Sarabia, L., Ortiz, M.C., Leardi, R., Drava, G. (1993) A program for non-orthogonal rotation in factor analysis, Trends in Analytical Chemistry, 120, 226-23
- 83 Sarabia, L., Ortiz, M.C., Tomas, X. (1997) Performance of orthogonal least median squares regression, Anal Chim Acta, 348, 11-180
- 84 Ding, A.A., Hwang, J.T.G. (1999) Prediction intervals, factor analysis models and high-dimensional empirical linear prediction, J Amer Statist Assn, 94, 446-455
- 85 Helena, B., Prado, R., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J.M., Fernandez, L. (2000) Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer by pricipal component analysis, Water Res, 34, 807-816
- 86 Faus-Kessler, T, Dietl, C., Tritschler, J., Peichl L. (2001) Correlation patterns of metals in the epiphytic moss *Hypnum cupressiforme* in Bavaria, Atmos Environ, 35, 427-439
- 87 Geiß, S., Einax, J.W. (1991) Belastungscharakterisierung von Flussabschnitten der Saale und der Weißen Elster mittels Faktorenanalyse, Acta Hydrochim Hydrobiol, 19, 615-627

- 88 Gottelt, U., Henrion, G., Henrion, R. (1997) Multivariate data analysis of trace element content in animal organs measured by simultaneous atomic absorption spectrometry, *Fresenius J Anal Chem*, 358, 781-784
- 89 Chen, Z.H., Lin, X.Q., Shao, X.G. (2000) Factor analysis and its progress in electroanalytical chemistry, *Chinese J Anal Chem*, 28, 1428-1433
- 90 Barbieri, P., Andersson, C. A., Massart, D.L., Predonzani, S., Adami, G., Reisenhofer, G. (1999) Modelling biogeochemical interactions in the surface waters in the Gulf of Trieste by three-way principal component analysis, *Anal Chim Acta*, 39, 227-235
- 91 Henrion, G., Nass, D., Michael, G., Henrion, R. (1995) Multivariate 3-way data analysis of amino acid patterns of lakes, *Fresenius J Anal Chem*, 352, 431-436
- 92 Geladi, P. (1989) Analysis of multi-way (multi-mode) data, *Chemometr Intell Lab Sys*, 7, 11-30
- 93 Henrion, R. (1993) Body diagonalization of core matrices in three-way principal components analysis: Theoretical bounds and simulation, *J Chemometrics*, 7, 477-494
- 94 Kiers, H.A.L. (1997) Three-mode orthomax rotation, *Psychometrika*, 62, 579-598
- 95 Kiers, H.A.L. (1998) Recent developments in three-mode factor analysis: constrained three-mode factor analysis and core rotations, 563-574, Springer-Verlag, Hong Kong
- 96 Anderson, C.A., Henrion, R. (1999) A general algorithm for obtaining simple structure of core arrays in N-way PCA with application to fluorometric data, *Comput Stat Data Anal*, 31, 255-278
- 97 Henrion, R., Andersson, C.A. (1999) A new criterion for simple-structure transformations of core arrays in N-way PCA, *Chemometr Intell Lab Sys*, 47, 189-204
- 98 Henrion, R. (2000) On global, local and stationary solutions in three-way data analysis, *Journal of Chemometrics*, 14, 261-274
- 99 Ben, C., Burdick, M., Burdick, D.S. (1994) Slowly converging PARAFAC sequences: swamps and two-factor degeneracies, *J Chemometrics*, 8, 155-168
- 100 Harshman, R.A., Lundy, M.E. (1994) PARAFAC: parallel factor analysis, *Computational Statistics and Data Analysis*, 18, 39-72
- 101 Bro, R. (1997) PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemometr Intell Lab Sys*, 38, 149-171
- 102 Steinhausen, D., Langer K. (1977) Clusteranalyse, Walter de Gruyter, Berlin New York
- 103 Varmuza, K. (1980) Lecture Notes in Chemistry Bd. 21, Pattern Recognition in Chemistry, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 104 Flury, B., Riedwyl, H. (1983) *Angewandte multivariate Statistik. Computergestützte Analyse mehrdimensionaler Daten*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York
- 105 Kaufmann, L., Rousseeuw, P.J. (1990) *Finding Groups in Data: A Introduction to Cluster Analysis*, Wiley, New York
- 106 Sujii, E.R., Fontes, E.G., Pires, C.S.S., Teixeira, C.A.D. (1996) Application of multivariate analysis for the selection of candidates for biological control agents, *Biological Control*, 7, 288-292
- 107 Naftz, D.L. (1996) Pattern recognition analysis and classification modeling of selenium-producing areas, *J Chemometrics*, 10, 309-324
- 108 Dubois, M., Plaisance, H., Thome, J.P., Kremers, P. (1996) Hierarchical cluster analysis of environmental pollutants through p450 induction in cultured hepatic cells - indications for a toxicity screening test, *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 34, 205-215
- 109 Doerffel, K. (1990) *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

- 110 Sachs, L. (1992) *Angewandte Statistik*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 111 Martens, H., Naes, T. (1989) *Multivariate calibration*, John Wiley and Sons, Chichester
- 112 Ni, Y., Wang, L., Kokot, S. (2001) Voltammetric determination of chlorpromazine hydrochloride and promethazine hydrochloride with the use of multivariate calibration, *Anal Chim Acta*, 439, 159ff
- 113 Eriksson, L., Johansson, E., Trygg, J., Wold, S., Orthogonal signal correction, wavelet analysis and multivariate calibration of complicated process fluorescence data, Poster (COMPANA 1998)
- 114 Lorbeer, A., Wangen, L.E., Kowalski, B.R. (1987) A theoretical foundation of the PLS algorithm, *J Chemometrics*, 1, 19-31
- 115 Cummins, D.J., Andrews, C.W. (1995) Iteratively reweighted partial least-squares: a performance analysis by monte carlo simulation, *J Chemometrics*, 9, 489-507
- 116 Rannar, S., Geladi, P., Lindgren, F., Wold, S. (1995) A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and few objects. Part II: Cross-validation, missing data and examples, *J Chemometrics*, 9, 459-470
- 117 Langsrud, O., Tornod, N. (1995) On the structure of PLS in orthogonal designs, *J Chemometrics*, 9, 483-487
- 118 Höskuldsson, A. (1995) A combined theory for PCA and PLS, *J Chemometrics*, 9, 91-123
- 119 Espinosa-Mansilla, A., Acedo Valenzuela, M.I., Munoz de la Pena, A., Salinas, F., Canada, F.C. (2001) Comparative study of partial least squares and hybrid linear analysis calibration in the simultaneous spectrophotometric determination of rifampicin, pyrazinamide and isoniazide, *Anal Chim Acta*, 427, 129-136
- 120 Faber, N. M. (2001) Critical evaluation of a significance test for partial least squares regression, *Anal Chim Acta*, 432, 235-240
- 121 Einax, J.W., Kampe, O., Truckenbrodt, D. (1998) Assessing the deposition and remobilisation behaviour of metals between river water and river sediment using partial least squares regression, *Fresenius J Anal Chem*, 361, 149-154
- 122 Aulinger A., Prange A., Einax J. W. (1998) Vorhersage von Elementkonzentrationen in Filtraten aus denen von Schwebstoffen und umgekehrt – eine Möglichkeit zur Vereinfachung von Gewässergüteuntersuchungen ? in Geller W. et al.: *Gewässerschutz im Einzugsgebiet der Elbe*, 123-124, Teubner, Stuttgart
- 123 Einax J. W., Aulinger A., von Tümpling W., Prange A. (1999) Quantitative description of element concentrations in longitudinal river profiles by multiway PLS models, *Fresenius J Anal Chem*, 363, 655-661
- 124 Lorber, A., Kowalski, B.R. (1988) Estimation of prediction error for multivariate calibration, *J Chemometrics*, 2, 93-109
- 125 Phatak, A., Reilly, P.M., Penlidis, A. (1993) An approach to interval estimation in partial least squares regression, *Anal Chim Acta*, 277, 495-501
- 126 Ukkelberg, A., Borgen, O.S. (1993) Outlier detection by robust alternating regression, *Anal Chim Acta*, 277, 489-494
- 127 De Vries, S., C.J.F. ter Braak (1995) Prediction error in partial least squares regression: a critique on the deviation used in the Unscrambler, *Chemometr Intell Lab Sys*, 30, 239-245
- 128 Kvalheim, O.M. (1989) Interpretation of latent variable regression, *Chemometr Intell Lab Sys*, 7, 39-51
- 129 Kubinyi, H. (1995) Evolutionary variable selection in regression and PLS analysis, *J Chemometrics*, 10, 119-133
- 130 Lindgren F., Geladi, P., Rännar, S., Wold, S. (1994) Interactive variable selection (IVS) for PLS. Part 1: Theory and algorithms, *J Chemometrics*, 8, 349-363
- 131 Xu, L., Zhang, W.J. (2001) Comparison of different methods for variable selection, *Anal Chim Acta*, 446, 477-485

- 132 Kirkpatrick, S., Gelatt C.D., Vecchi M.D. (1983) Optimisation by Simulated Annealing, *Science*, 220, 671-680
- 133 Glover, F. (1989) Tabu search, *OSRA J Computing*, 1, 190-206
- 134 Arcos, M.J., Ortiz, M.C., Sarabia, L.A. (1997) Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrometric determinations by PLS: application on indomethacin and acemethacin mixture, *Anal Chim Acta*, 339, 63-77
- 135 Hagen, A., Baumann, K., Ebel, S., von Korff, M. (1998) Comparison of various stochastic and non-stochastik methods for variable selection in multivariate calibration, Poster (Compana 1998)
- 136 Leardi, R., Lupianez Gonzalez, A. (1998) Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them, *Chemometr Intell Lab Sys*, 41, 195-207
- 137 Ramadan, Z., Song, X.H., Hopke, P.K. (2001) Variable selection in classification of environmental soil samples for partial least squares and neural network models, *Anal Chim Acta*, 446, 233-244
- 138 Hörchner, U., Kalivas, J.H. (1995) Simulated annealing based optimization algorithms, *J Chemometrics*, 9, 283-308
- 139 Geiss, S., Kolbe, A., Einax, J.W. (1999) GC/MS nontarget analysis to examine an organic groundwater contamination. Part II: Graphical and multivariate methods for searching key substances, *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 27, 65-71
- 140 Bowen, H.J.M. (1979) *Environmental chemistry of the elements*, 12ff, Academic Press, London New York Toronto Sydney San Francisco
- 141 Aulinger, A., Prange, A., Einax, J.W., Neidhart, B., (2001) Chemometrische Auswertung von Elbewasseranalysen zur Untersuchung der räumlichen und zeitlichen Entwicklung der Elementbelastung in Schwebstoffen, Poster (Anakon 2001)
- 142 Aulinger, A., Niedergesäß, R., Pepelnik, R., Krüger, F., Prange, A., Trejtnar, K. (2000) Bewertung der anorganischen Belastung der Elbe und ihrer Nebenflüsse. In: ATV-DVWK (Ed) *Gewässerlandschaften*. BMBF Symposium Elbeforschung, Hennef
- 143 Prange, A., Aulinger, A., Pepelnik, R., Niedergesäß, R., Schmolke, S., Schindler J., Lochovsky, P. (2000) Die Belastungsentwicklung der Elbe. In: ATV-DVWK (Ed) *Gewässerlandschaften*. BMBF Symposium Elbeforschung, Hennef
- 144 Länderarbeitsgemeinschaft Wasser – LAWa (1999) *Gewässergüteatlas der Bundesrepublik Deutschland*, Berlin
- 145 Prange, A., von Tümpling, W., Niedergesäß, R., Jantzen, E. (1995) Die gesamte Elbe auf einen Blick: Elementverteilungsmuster der Elbe von der Quelle bis zur Mündung, *Wasserwirtschaft – Wassertechnik*, 7, 22-33
- 146 Schindler J. et al. (1997) Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt Tschechische Elbe-Nebenflüsse, VÚV, Prag
- 147 Sparks, R., Adolphson, A., Phatak, A. (1997) Multivariate process monitoring using the dynamic biplot, *Internat Stat Review*, 65, 235-349
- 148 Länderarbeitsgemeinschaft Wasser – LAWa (1998) *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation*, Berlin
- 149 Länderarbeitsgemeinschaft Wasser – LAWa (1998) *Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung für Schwermetalle*, Berlin
- 150 Truckenbrodt, D. (1996) „Diss A: Untersuchungen zur Belastungssituation in der Saale unter besonderer Berücksichtigung der Schwemmetallgehalte der Sedimente, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
- 151 Streit, B. (2000) *Metalle und Metalloide*. In: Guderian, R. Gunkel, G [Eds.] *Handbuch der Umweltveränderungen*

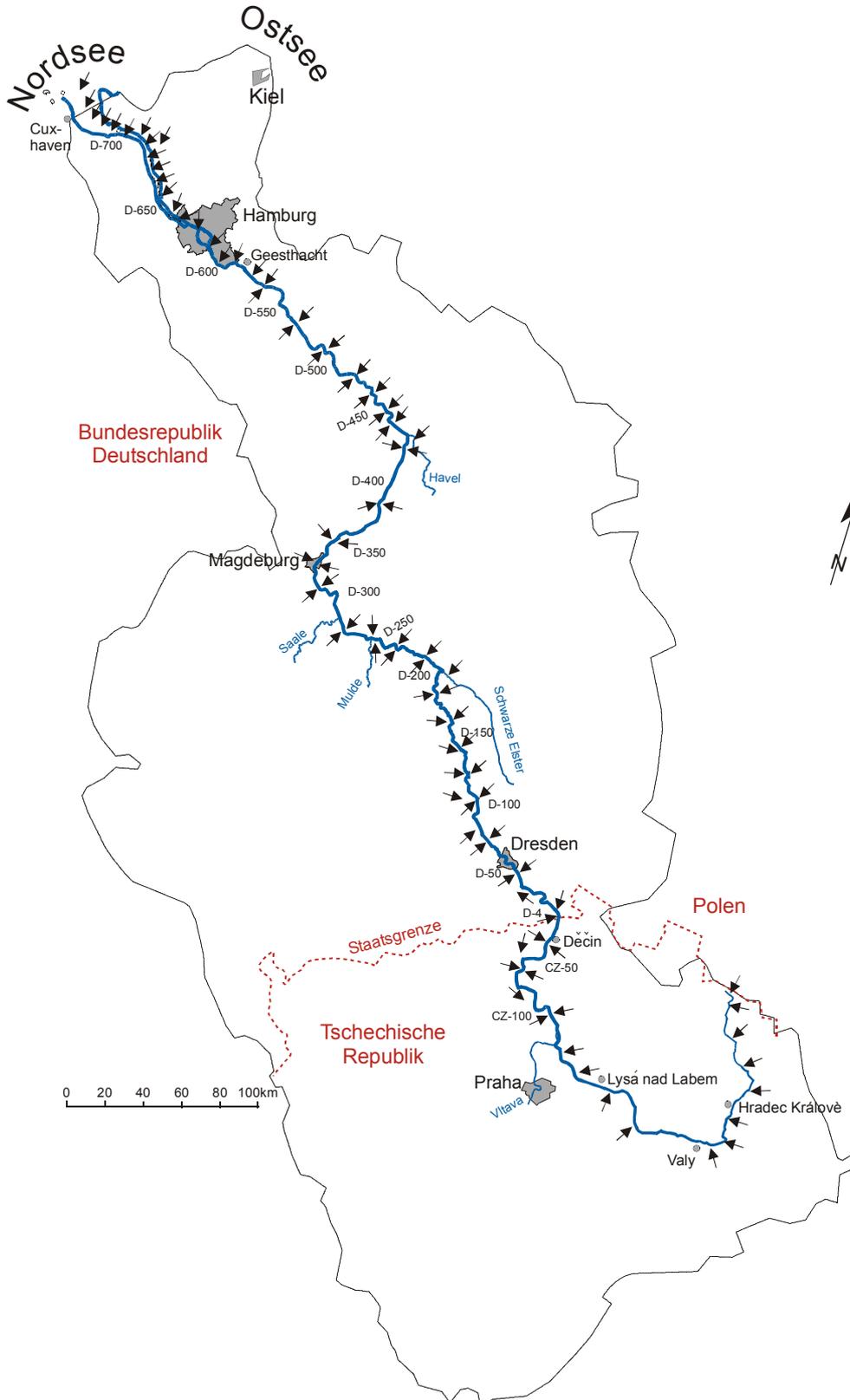
- und Ökotoxikologie, Band 3A: Aquatische Systeme, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 152 Novotny, V. (1995) Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: Salomons, W., Förstner, U., Mader, P., Heavy metals: problems and solutions, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 153 Förstner, U. (1980) Cadmium. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part A: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 154 Kaiser, G., Tölg, G. (1980) Mercury. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part A: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 155 Newland, L. W. (1982) Arsenic, Beryllium, Selenium and Vanadium. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part B: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 156 Newland, L. W., Daum, K. A. (1982) Lead. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part B: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 157 Funke, W. (1982) Inorganic pigments. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part B: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 158 Schoer, J. (1984) Thallium. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part C: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 159 Merian, E. (1984) Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim Deerfield Beach Basel
- 160 Alloway, B. J. (Ed.) (1999) Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 161 Tiwary, R. K., Dwahr, B., B. (1994) Effect of coal mining and coal based industrial activities on water quality of the river Damodar with specific reference to heavy metals, International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment, 8, 111-115
- 162 P. Möller et al. (1998) Rare earth elements, yttrium and H, O, C, Sr, Nd and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic, Applied Geochemistry, 13 (8), 975-994
- 163 Minařík, L. Et al. (1998) The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia, The Science of the Total Environment, 215, 101-111
- 164 <http://www.uni-stuttgart.de/imi/fakult/fakult7.htm>
- 165 Wedepohl, K. H. (1969) Handbook of geochemistry II-1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 166 Turekian, K. & Wedepohl, K. H. (1961) The composition of the continental crust, Bull Geol Soc Am, 72, 175-192
- 167 Parker, G. A. (1986) Molybdenum. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part D: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 168 Fleige, H., Hindel, R. (1988) Geogene Grundgehalte von Schwermetallen in Böden. In: Rosenkranz, Einsele, Harreß (Ed.) Bodenschutz, Erich Schmidt Verlag
- 169 Barth, S. (1998) B11/B10 variations of dissolved boron in a freshwater-seawater mixing plume (Elbe Estuary, North Sea), Marine Chemistry, 62, 1-14
- 170 Walden, C. C., McLeay, D. J., McKague, A. B. (1986) Cellulose production processes. In: Hutzinger, O., The handbook of environmental chemistry, Volume 3 Part D: Anthropogenic compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
- 171 Braun, M. (1997) Erfahrungen der IKSR mit Verteilungskoeffizienten für Schadstoffe im Rahmen der Messprogramme für das Aktionsprogramm Rhein, IKSE-Workshop 28.-30.4.1997, GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht



# Anhang

## I Probennahmestellen an der Elbe

### Karte der Elbe mit Probennahmestellen



### Tabellarische Auflistung der Probennahmestellen an der Elbe

#### Schwebstoffe/Filtrate

<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>	<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>
CZ- 369,9	Pramen Labe	m	D- 475	Schnackenburg	l,r
CZ- 361,4	Špindlerův Mlýn	m	D- 503,8	Dömitz	l,r
CZ- 337,2	Klásterská Lhota	m	D- 536,2	Neu Darchau	l,r
CZ- 313,9	Verdek	m	D- 568	Lauenburg	l,r
CZ- 292,3	Hořenice	m	D- 585,5	Geesthacht	m
CZ- 262,3	Opatovice	m	D- 589	Elbstorf	m
CZ- 233,0	Synthesia	m	D- 598,7	Zollenspieker	m
CZ- 227,5	Valy	m	D- 609	Bunthauspitze	m
CZ- 188,4	Klavary	m	D- 614,9	Alte Harb. Elbbrücke	m
CZ- 150,9	Lysá	m	D- 615,3	Billwerder Inseln	m
CZ- 115,9	Obříství	m	D- 622,6	Köhlbrandbrücke	m
CZ- 104,3	Beřkovice	l,r	D- 623,5	Hafenstraße	m
CZ- 41,3	Vaňov	l,r	D- 626,7	Neumühlen	m
CZ- 20	Dobkovice	l,r	D- 628,8	Seemannshöft	m
D- 4	Schmilka	l,r	D- 632,1	Nienstedten	m
D- 43	Pillnitz	l,r	D- 636,1	Blankenese	m
D- 76,2	Scharfenberg	l,r	D- 641	Schulau	m
D- 89,7	Zehren	l,r	D- 645,5	Lühemündung	m
D- 116	Strehla	l,r	D- 650	Tonne 112	m
D- 140,3	Belgern	l,r	D- 653	Tonne 107	m
D- 156	Torgau	l,r	D- 655	Schwingemündung	m
D- 184,7	Pretzsch	l,r	D- 660,5	Grauerort	m
D- 214	Wittenberg	l,r	D- 662,7	Tonne 96 rot	m
D- 236	Coswig	l,r	D- 665	Tonne 91 grün	m
D- 257,6	Roßlau	l,r	D- 670	Bielenberg Leuchtf.	m
D- 258,6	Roßlau	l,r	D- 675,5	Glückstadt	m
D- 287,2	Breitenhagen	l,r	D- 681,4	Hollerwettern	m
D- 311,5	Schönebeck	l,r	D- 684	Pegel Brockdorf	m
D- 318,1	Magdeburg	l,r	D- 689	St. Magarethen	m
D- 338,5	Hohenwarthe	l,r	D- 693	Brunsb. Elbehafen	m
D- 389	Tangermünde	l,r	D- 698	Tonne 57	m
D- 416	Sandau	l,r	D- 704	Tonne 53	m
D- 449	Hinzdorf	l,r	D- 710	Otterndorf	m
D- 459,7	Wahrenberg	l,r	D- 716,1	Glameyer	m

<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>
D- 721,6	Neufeld	m
D- 727	Cuxhaven Kugelbake	m

<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>
D- 746,3	Lt. Vogelsand	m
D- 757	Scharhörnriff	m

Sedimente

<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>
CZ- 292,3	Hořenice	m
CZ- 262,3	Opatovice	m
CZ- 233,7	Semtin	m
CZ- 227,5	Valy	m
CZ- 188,4	Klavary	m
CZ- 150,9	Lysá	m
CZ- 115,9	Obříství	m
CZ- 104,3	Beřkovice	m
CZ- 41,3	Vaňov	m
CZ- 18,3	Vilsnice	m
D- 4	Schmilka	l,r
D- 43	Pillnitz	l,r
D- 76,2	Scharfenberg	l,r
D- 89,7	Zehren	l,r
D- 116	Strehla	l,r
D- 140,3	Belgern	l,r
D- 156	Torgau	l,r
D- 184,7	Pretzsch	l,r
D- 214	Wittenberg	l,r
D- 236	Coswig	l,r
D- 257,6	Roßlau	l,r
D- 258,6	Roßlau	l,r

<i>km</i>	<i>Ort</i>	<i>Lage</i>
D- 287,2	Breitenhagen	l,r
D- 311,5	Schönebeck	l,r
D- 318,1	Magdeburg	l,r
D- 338,5	Hohenwarthe	l,r
D- 389	Tangermünde	l,r
D- 416	Sandau	l,r
D- 449	Hinzdorf	l,r
D- 459,7	Wahrenberg	l,r
D- 475	Schnackenburg	l,r
D- 503,8	Dömitz	l,r
D- 536,2	Neu Darchau	l,r
D- 568	Lauenburg	l,r
D- 585,5	Geesthacht	l,r
D- 609	Bunthaus Spitze	l,r
D- 632,1	Nienstedten	l,r
D- 651	Stade	l,r
D- 675,5	Glückstadt	l,r
D- 693	Brunsb. Elbehafen	m
D- 713	Brunsb. Elbehafen	m
D- 727	Cuxhaven Kugel- bake	m

## II Abflüsse an den Pegeln der Elbe und einiger Nebenflüsse zu den Zeitpunkten der Probennahmen

<i>Fluß</i>	<i>Pegel</i>	<i>Elbe- km</i>	<i>Wasserabfluß in m³/s</i>				
			<i>Okt. 1993</i>	<i>Mai 1994</i>	<i>Sept. 1995</i>	<i>Apr. 1996</i>	<i>Sept. 1998</i>
Elbe	Labská	358,1	0,9	18,3	1,9	24	2,02
Elbe	Jaromer	286,7	15,6	45,4	12,8	57,4	10,5
Elbe	Hradec Králové	267,1	20,0	47,6			30,1
Adler	Tyniste		3,6	11,2	13,2	44,8	9,06
Elbe	Prelouc	223,6	25,0	57,5	43	121,5	32,2
Elbe	Lysá	149,9	26,0	56,0	49	131	39,5
Iser	Bakov	141,0	9,5	20,3	ca 9,3	140	13,7
Elbe	Brandys n. Lab.	137,1	33,0	76,0	76	227	55,2
Moldau	Vranany	109,3	71,0	117,0	190	251	59,7
Elbe	Melník	108,6	100,0	210,0	250	460	121
Eger	Louny	64,8	19,0	47,0	33	41	16,7
Elbe	Ustí n. Lab.	38,7	113,0	257,0	277	531	149
Bílina	Trmice	38,3	9,8	10,4	8,7	14,7	4,29
Elbe	Decín	13,8	120,0	278,0	287	567	170
Elbe	Hrensko	0,5	129,0	285,0	290	553	171
<i>Staatsgrenze CZ-D</i>							
Elbe	Dresden	55,6	132,0	290,0	313,0	560,0	155,0
S. Elster	Löben	198,5	12,1	25,0	18,1	15,0	11,2
V. Mulde	Bad Dübén	259,6	17,0	72,0	77,4	85,9	40,4
Saale	Calbe	290,7	59,6	150,0	126,0	122,0	63,6
Elbe	Magdeburg	326,7	250,0	602,0	649,0	766,0	250,0
Havel	Rathenow	438,0	69,0	164,0	85,0	92,2	54,2
Elbe	Wittenberge	454,8	362,0	868,0	871,0	908,2	312,0
Elbe	Neu Darchau	536,4	366,0	1048,0	987,0	1040,0	322,0

III Periodensystem mit den analysierten Elementen und Analysenmethoden

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U													

INAA

TXRF/ICP/INAA

AAS (externe Analysen)

ICP-MS

#### IV Vergleich der Richtigkeit und Präzision von ICP-MS, TXRF und INAA

Vergleich mit Ergebnissen einer Ringanalyse mit dem Referenzmaterial NIST SRM 1570 (aus [32])

<i>mg/ kg</i>	<i>Ringanalyse</i>		<i>ICP-MS</i>		<i>TXRF</i>		<i>INAA</i>	
	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.
B	27,7	0,6	31	1				
Na	14200	1000	14000	11000			14500	360
Mg	8650	310	8600	400			8360	210
Al	810	90	700	160			865	61
P	5240	310			5000	400		
S	4350	470	4000	300	4010	240		
Cl	6500	410					7350	180
K	35600	1500	38000	1600	35500	1400	35800	900
Ca	13300	800	13300	500	13100	750	11900	300
Sc	0,17	0,01	0,21	0,06			0,15	0,01
Ti	18	10	29	3	40	12		
V	1,20	0,16	1,2	0,1			1,26	0,16
Cr	4,3	0,5	4,8	0,5	6,6	0,6	4,3	0,9
Mn	164	6	165	4	164	4	167	4
Fe	540	30	540	16	544	14	504	12
Co	1,56	0,12					1,28	0,03
Ni	5,6	0,7	6,0	0,4	6,3	0,3	5,1	0,2
Cu	11,8	0,7	11,1	0,5	12,0	0,4		
Zn	50	4	51	3	52	3	47	1
As	0,15	0,02	0,15	0,02			0,14	0,01
Br	48	4					46	1
Rb	11,5	0,9	10,8	1,2	12,3	0,4	11,5	0,3
Sr	80	5	87	2	87	3	77	2
Mo	0,30	0,08	0,29	0,04			0,23	0,07
Cd	1,43	0,14	1,3	0,2	1,6	0,1	1,57	0,12
Sb	0,040	0,009					0,032	0,003
Cs	0,061	0,009					0,060	0,002
Ba	14,9	2,5	13,2	1,3	13,3	1,6	15,5	1,3
La	0,34	0,04	0,28	0,08			0,37	0,07
Ce	0,46		0,41	0,10			0,58	0,10
Nd	(0,31)						0,33	0,22

<i>mg/ kg</i>	<i>Ringanalyse</i>		<i>ICP-MS</i>		<i>TXRF</i>		<i>INAA</i>	
	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.	Mittelw.	Std.
Sm	0,056	0,024					0,045	0,002
Hf	(0,04)						0,063	0,016
W	(0,14)		0,11	0,04				
Hg	0,030	0,004					0,028	0,004
Pb	1,19	0,25	1,0	0,1	1,1	0,2		
Th	0,12	0,03	0,11	0,03			0,096	0,004
U	0,046	0,003					0,039	0,010

## V Abschätzung des Gesamtfehlers der Konzentrationswerte in Sedimenten, Schwebstoffen und Filtraten

### Streuung der Werte in den Sedimentproben zwischen km D-76,2 und D-258,6

mg/kg	<i>Okt. 1992</i>		<i>Sep. 1995</i>		<i>Okt. 1998</i>	
	Mittelwert	Std.	Mittelwert	Std.	Mittelwert	Std.
Ag	6,34	1,66	4,14	0,81	3,57	0,44
Al	72679	5032,3	77578	2175,3	71746	1933,1
As	58,93	13,66	47,97	5,93	43,54	3,61
Au	0,09	0,06	0,07	0,05	0,06	0,01
B	45,88	8,81	51,77	14,58	59,34	17,14
Ba	740,6	65,14	685,5	51,98	633,7	43,20
Be	3,93	0,70	4,42	0,34	4,51	0,31
Bi	2,08	0,49	2,31	0,88	1,58	0,36
Br	18,16	5,39	15,63	1,35	19,73	1,86
Ca	13023	1476,9	11906	1556,8	15632	1664
Cd	8,43	3,03	5,08	0,56	3,92	0,55
Ce	84,99	9,81	90,93	5,40	84,38	3,49
Co	27,06	4,63	29,33	3,50	26,38	3,33
Cr	286,8	74,47	209,1	62,33	161	25,68
Cs	12,24	1,46	13,21	0,85	12,61	0,34
Cu	207,8	48,01	129,2	23,37	127,6	16,73
Dy	4,58	0,29	6,01	0,28	6,17	0,24
Er	2,29	0,17	3,34	0,16	3,04	0,12
Eu	1,62	0,12	1,81	0,09	1,66	0,04
Fe	46913	6335,5	50850	9868,3	44235	3073,8
Ga	19,28	1,59	20,77	0,81	19,24	0,76
Gd	6,28	0,39	7,99	0,43	7,21	0,26
Hf	6,94	1,25	7,75	0,67	6,60	0,70
Hg	6,77	2,72	3,81	0,78	2,30	0,46
Ho	1,21	0,11	1,24	0,05	0,71	0,13
K	16826	2122,2	18271	1556	18075	558,7
Li	49,39	4,86	61,73	5,94	59,02	2,76
Lu	0,41	0,05	0,48	0,02	0,46	0,02
Mg	8593,9	599,0	9137,1	409,7	9234,1	339,9
Mn	2111,9	927,3	2110,5	492,6	2994,0	673,2
Mo	2,99	0,90	2,23	0,68	2,10	0,54

mg/kg	<i>Okt. 1992</i>		<i>Sep. 1995</i>		<i>Okt. 1998</i>	
	Mittelwert	Std.	Mittelwert	Std.	Mittelwert	Std.
Na	3586,4	571	4017,2	201,2	4079	125
Nb	17,94	1,16	22,87	2,02	18,02	1,83
Nd	36,01	3,19	39,78	1,96	36,47	1,34
Ni	77,46	14,69	71,17	13,21	61,97	4,84
P	6380	1418,8	4984,7	617	3620,4	351,4
Pb	181,2	36,37	154,3	23,40	132,1	12,02
Pr	9,31	0,87	10,82	0,64	6,57	1,62
Rb	113,1	9,42	128,5	4,29	122,1	2,47
S	5235,3	1264,3	2847,9	436,9	2449,8	224,5
Sb	4,44	0,75	4,87	0,91	3,92	0,27
Sc	12,23	0,83	14,08	0,50	13,12	0,27
Se	2,38	0,51	2,00	0,37	1,98	0,18
Sm	6,46	0,55	7,38	0,49	7,73	0,37
Sn	19,00	5,35	15,99	6,50	15,27	3,16
Sr	207,11	32,86	185,39	21,58	177,78	3,51
Ta	1,31	0,10	1,48	0,16	1,38	0,09
Tb	0,90	0,06	1,03	0,05	0,95	0,03
Th	11,25	1,06	13,29	1,17	11,68	0,53
Ti	4981,1	476,4	5772,5	264,3	4844,1	250,2
Tl	1,33	0,22	1,31	0,12	0,91	0,07
U	7,34	1,90	6,36	0,91	5,41	0,52
V	121,6	8,68	127,2	11,27	119,9	3,99
W	9,72	2,38	9,46	4,05	6,95	1,45
Y	26,83	2,04	32,94	1,58	34,29	1,99
Yb	3,07	0,34	3,61	0,16	3,36	0,15
Zn	1506	400,6	1065,5	134,2	837,2	123
Zr	267,6	49,27	301,4	26,05	251,5	29,69

**Streuung der Werte in den Schwebstoffproben zwischen km D-76,2 und D-258,6**

mg/kg	<i>Okt. 1993</i>		<i>Mai 1994</i>		<i>Sep. 1995</i>		<i>Apr. 1996</i>		<i>Sep. 1998</i>	
	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.
Ag	5,21	0,63	2,79	0,25	3,05	0,23	3,34	0,50	3,57	0,44
Al	50922	1961,5	40576	4274,4	66378	1234,5	52899	2116,1	71746	1933,1
As	46,32	2,38	31,53	2,31	42,74	3,00	38,34	1,95	43,54	3,61
Au	0,08	0,02	0,08	0,04	0,04	0,01	0,06	0,02	0,06	0,01

mg/kg	<i>Okt. 1993</i>		<i>Mai 1994</i>		<i>Sep. 1995</i>		<i>Apr. 1996</i>		<i>Sep. 1998</i>	
	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.
B	53,06	11,41	30,32	5,84					59,34	17,14
Ba	587,7	22,94	417,6	41,75	593,1	24,75	537,6	18,75	633,7	43,20
Be	3,34	0,83	2,81	0,29	3,29	0,22	2,61	0,23	4,51	0,31
Bi			0,85	0,16	1,05	0,09	1,10	0,13	1,58	0,36
Br	31,61	3,01	16,87	1,09	19,67	6,39	21,49	4,79	19,73	1,86
Ca	12688	1272,2	13577	2378,4	10766	450,1	11009	1223,6	15632	1664
Cd	6,19	0,65	5,16	1,01	5,23	0,59	3,97	0,43	3,92	0,55
Ce	61,69	3,24	48,83	4,82	72,74	3,01	64,82	3,61	84,38	3,49
Co	28,56	4,20	18,01	3,88	26,99	3,72	22,72	2,48	26,38	3,33
Cr	175,3	10,24	106,4	8,17	133,5	5,47	118,3	11,17	161	25,68
Cs	9,08	0,38	6,40	0,73	10,84	0,35	9,14	0,30	12,61	0,34
Cu	160,8	11,37	93,06	10,32	100,6	4,84	87,57	9,92	127,6	16,73
Dy	4,08	0,25	3,32	0,34	5,42	0,18	3,85	0,16	6,17	0,24
Er	1,97	0,13	1,74	0,19	2,68	0,10	1,89	0,08	3,04	0,12
Eu	1,20	0,05	0,98	0,10	1,48	0,04	1,31	0,06	1,66	0,04
Fe	34300	1914,6	25879	3594,2	39716	2120,4	33643	955,4	44235	3073,8
Ga	13,88	1,00	9,62	1,95	20,36	1,46	15,25	0,54	19,24	0,76
Gd	5,24	0,38	4,34	0,40	6,37	0,24	4,59	0,24	7,21	0,26
Ge			2,12	0,85	1,98	0,66	1,52	0,27	2,36	0,17
Hf	4,61	0,42	4,34	0,51	5,82	0,31	5,30	0,86	6,60	0,70
Hg	15,27	4,48	2,34	0,21	2,46	0,24	2,17	0,57	2,30	0,46
Ho	0,71	0,04	0,61	0,05	0,91	0,03	0,66	0,03	0,71	0,13
K	13411	606,7	13689	1287,7	16835	2189,8	15578	796,4	18075	558,7
La	31,34	1,69	23,99	3,29	35,95	2,77	33,68	2,19	43,23	1,70
Li	36,06	4,12	29,31	4,60	53,68	6,35	43,19	1,70	59,02	2,76
Lu	0,28	0,02	0,25	0,04	0,38	0,05	0,33	0,02	0,46	0,02
Mg	6812,8	471,4	5509,4	864,1	7808,6	463	6793,3	275,4	9234,1	339,9
Mn	4601,1	181,1	5298,7	805,1	4041,7	519,5	3195,9	203,8	2994	673,2
Mo	2,38	0,21	1,46	0,20	1,66	0,21	1,55	0,19	2,10	0,54
Na	2999,4	166,4	3009,1	410,5	3978	529,2	3818	256,4	4079	125
Nb	13,72	0,89	10,14	1,51	16,16	1,96	13,47	0,73	18,02	1,83
Nd	26,07	1,66	19,57	3,14	30,68	2,88	28,21	2,18	36,47	1,34
Ni	62,15	6,28	58,68	8,03	56,67	8,66	46,67	2,93	61,97	4,84
P	6980,5	558,9	5957,7	358,6	4420,8	559,8	4176	388,8	3620,4	351,4

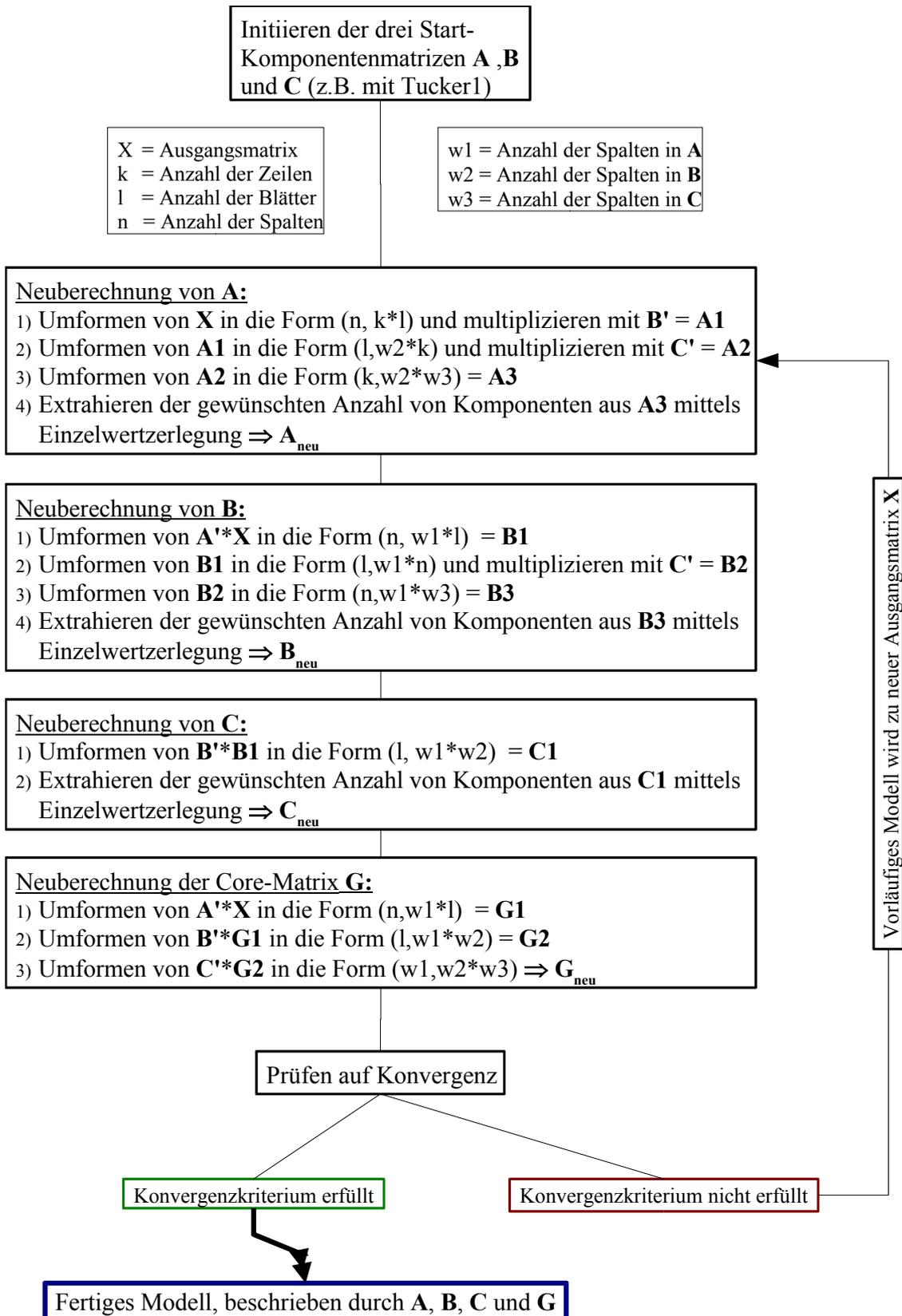


$\mu\text{g/L}$	<i>Okt. 1993</i>		<i>Mai 1994</i>		<i>Sep. 1995</i>		<i>Apr. 1996</i>		<i>Sep.1998</i>	
	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.	Mittel.	Std.
Bi									38,91	2,62
Br	54000	7005,5	60530	1491,9	43976	1517,5	44469	1263,4	49071	1027,1
Ca			0,09	0,03	0,05	0,07	0,04	0,02	0,03	0,00
Cd					0,06	0,01			0,03	0,01
Ce										
Cl	0,35	0,04	0,43	0,04	0,25	0,02	0,21	0,03	0,18	0,04
Co	1,20	0,20					0,40	0,14	0,50	0,07
Cr	0,19	0,03	0,12	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	0,13	0,01
Cs	3,60	0,68					2,40	0,23		
Cu							0,04		0,02	0,00
Dy										
Er					0,02	0,00	0,02		0,00	0,00
Eu	15,00	2,82	31,90	7,73	34,90	3,80	59,90	8,86	21,68	7,33
Fe					0,03	0,01				
Ga					0,01	0,00				
Gd					0,07	0,01			0,20	0,01
Ge										
Hf										
Hg										
Ho	6800,0	871,3	5840,0	66,15	5571,0	85,70	5099,0	139,9	6540,7	108,5
K									0,02	0,00
La	44,00	5,56	17,40	3,19	19,20	1,47	17,20	0,67	29,95	2,23
Li										
Lu	11300	1381,1	12510	203,2	9746,0	156,0	9908,0	366,7	10029	160,9
Mg	11,00	3,11	3,45	0,76	30,80	9,86	21,00	4,08	2,80	1,09
Mn	2,30	0,32	1,31	0,07	1,27	0,09	0,85	0,05	2,03	0,21
Mo	33000	4405,7	23610	386,2	18345	688,0	18051	322,7	28530	716,1
Na							0,02		0,01	
Nb					0,04	0,01	0,06	0,01	0,05	
Nd	4,60	0,84	1,73	0,36	3,60	0,27	3,30	0,18	2,59	0,17
Ni			59,90	7,79	265,0	13,30	284,0	10,86	184,0	12,84
P	0,16	0,02	0,13	0,05	0,18	0,04	0,30	0,12	0,13	0,04
Pb	80,00	5,41							0,01	0,00
Pr	8,90	1,12	5,19	0,29	5,55	0,19	4,54	0,11	6,68	0,29

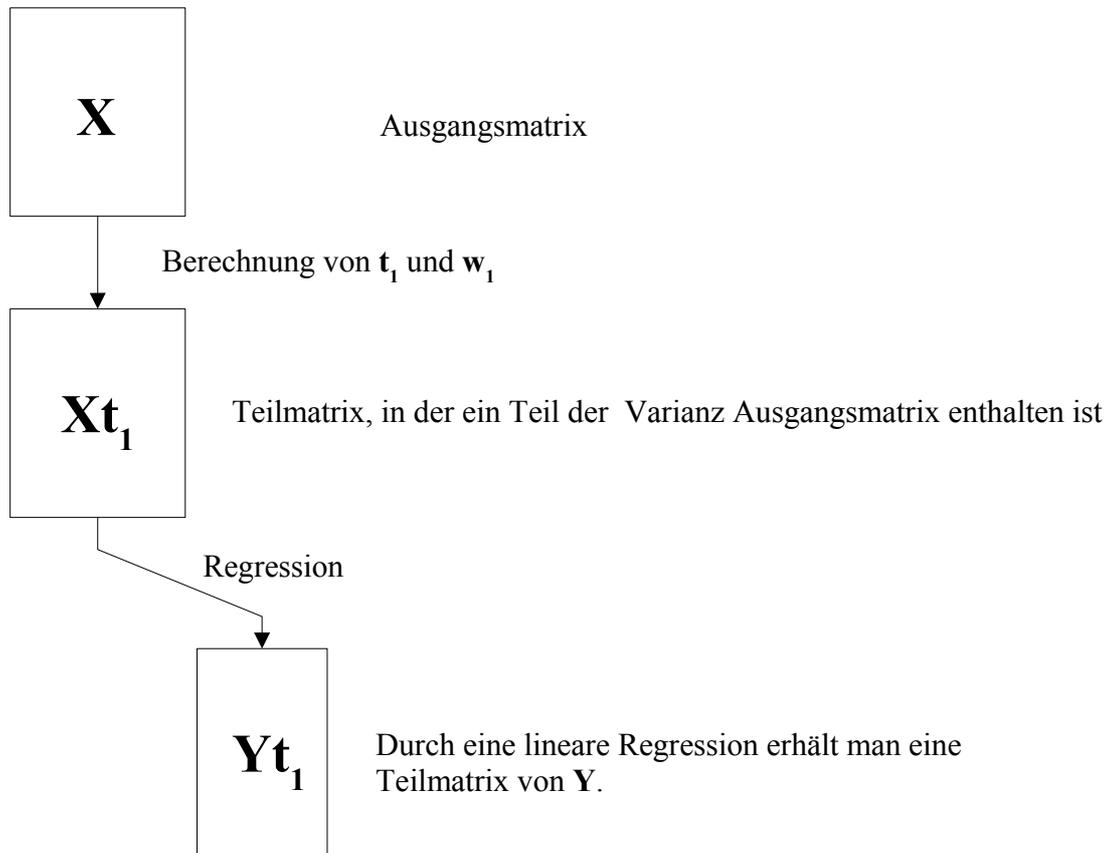


## VI Fließschemata zu den Berechnungsalgorithmen

### Drei-Wege-Hauptkomponentenmodell (Tucker3 - Algorithmus)



## Schema einer PLS-Regression

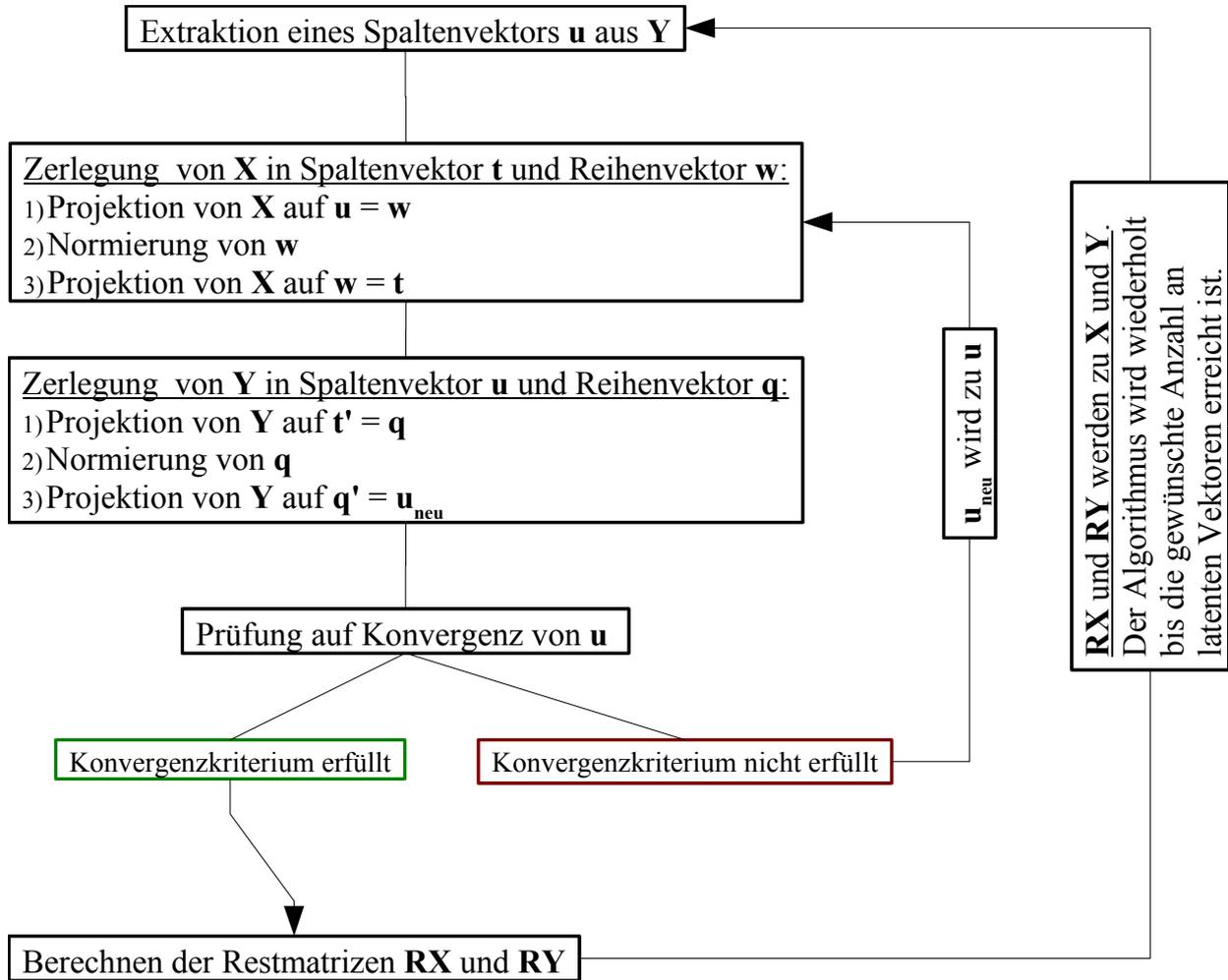


$$\mathbf{X} - \mathbf{Xt}_1 = \mathbf{RX}_1$$

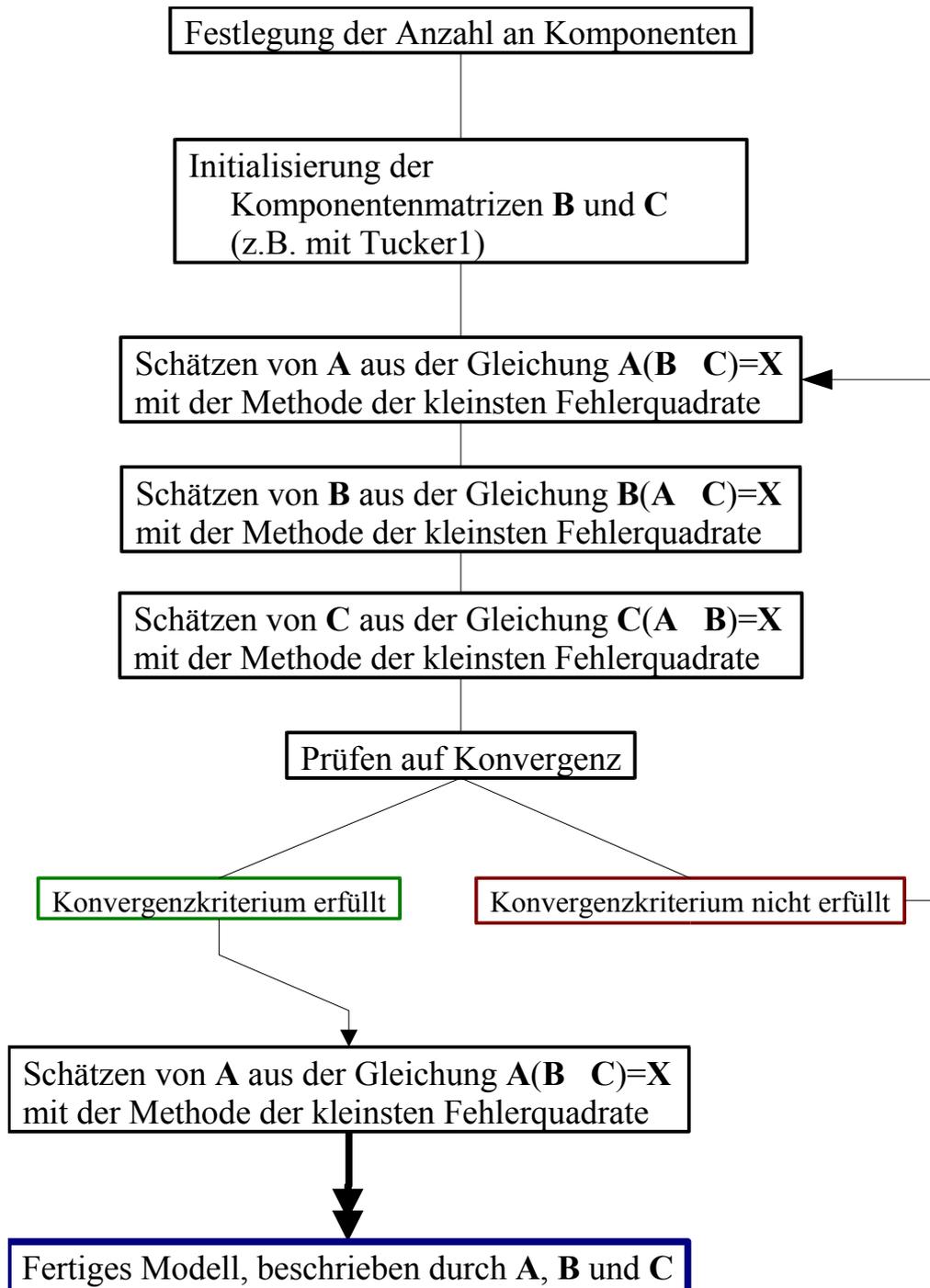
$$\mathbf{Y} - \mathbf{Yt}_1 = \mathbf{RY}_1$$

Mit den Restmatrizen  $\mathbf{RX}_1$  und  $\mathbf{RY}_1$  wird der Algorithmus erneut gestartet solange bis die gewünschte Anzahl an latenten Variablen erreicht ist.

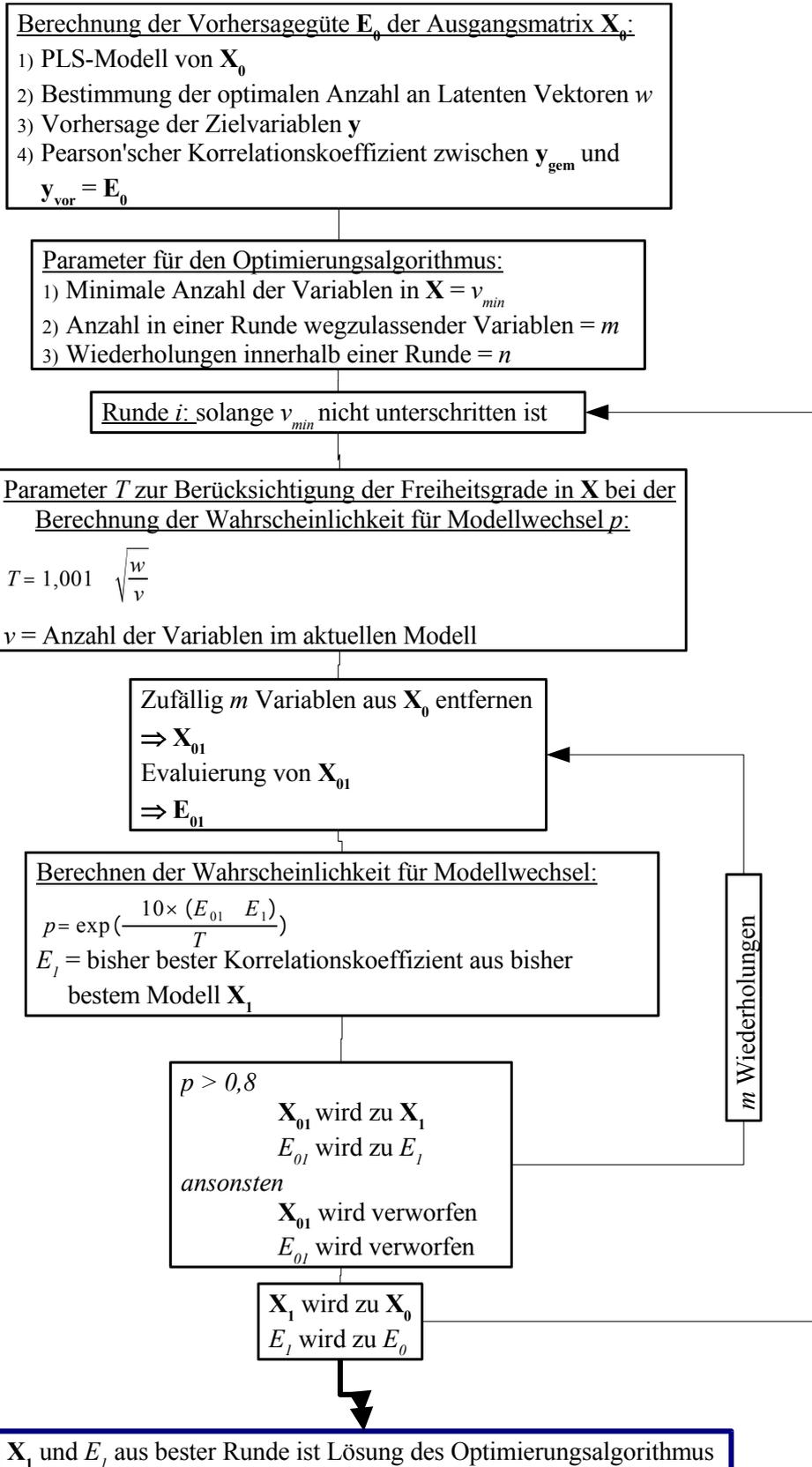
### Algorithmus zur Berechnung eines PLS-Modells



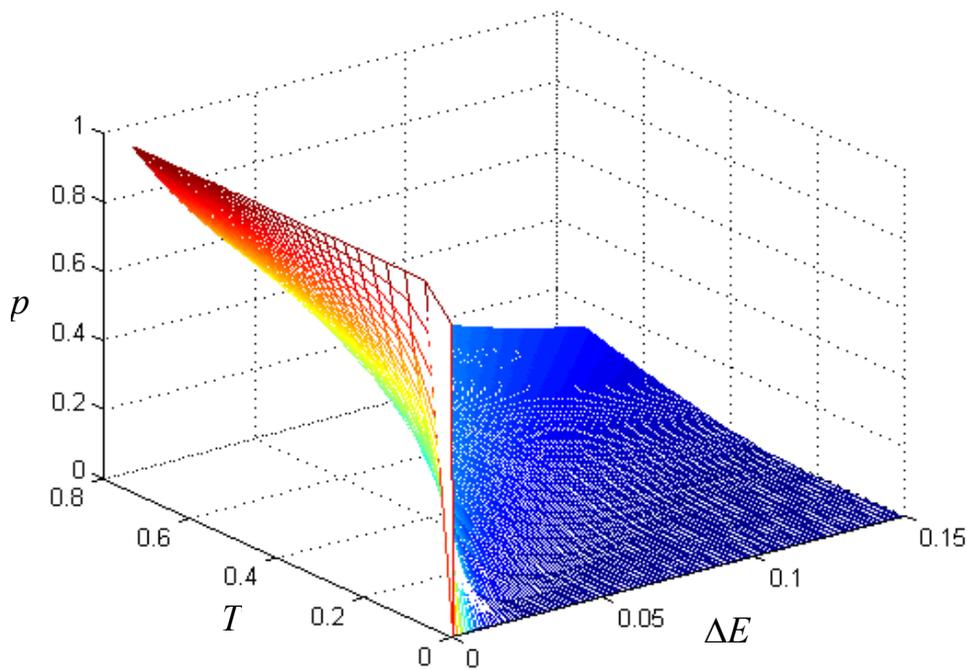
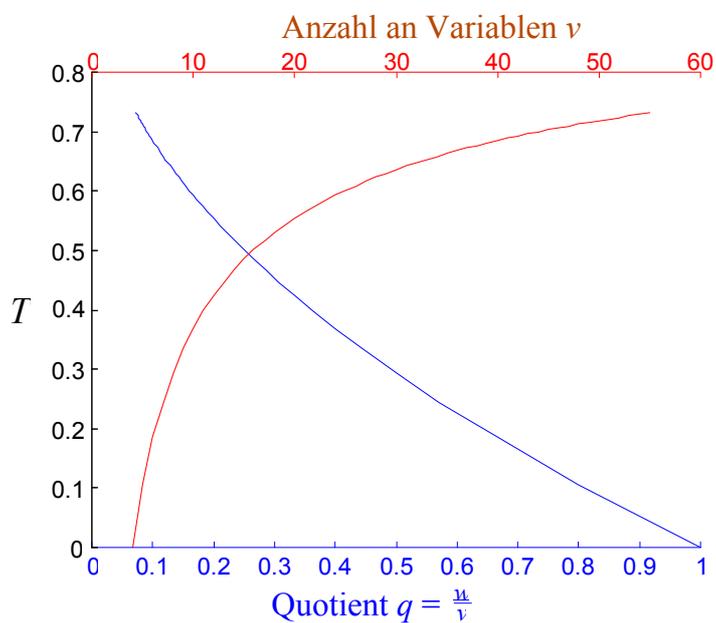
## Alternating least squares Algorithmus



## Simulated annealing Optimierungsalgorithmus

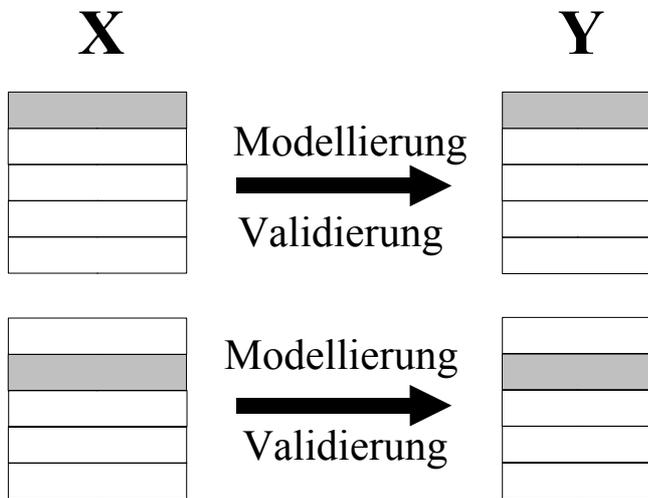


**Veranschaulichung der Parameter  $T$  und  $p$  für den „Simulated Annealing“-Optimierungsalgorithmus**



## Validierung von PLS-Modellen

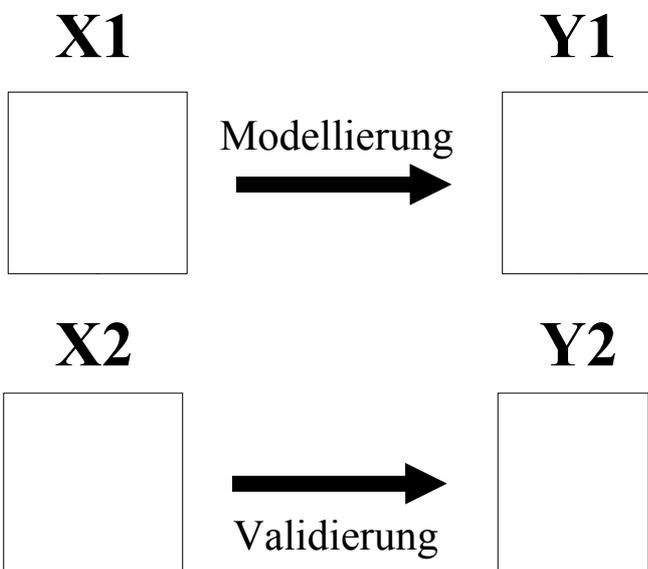
## Kreuzvalidierung



Es wird sukzessive ein Reihenvektor aus **X** und **Y** ausgeschnitten. Mit den verbleibenden Reihen wird ein Regressionsmodell gebildet. Mit diesem Modell und dem ausgeschnittenen Vektor aus **X** wird der ausgeschnittene Vektor aus **Y** berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen.

usw.

## Testset



Mit den Matrizen **X1** und **Y1** wird ein Regressionsmodell erstellt. Die resultierende Korrelationskoeffizientenmatrix wird auf **X2** angewendet, um **Y2**, deren Werte ebenfalls bekannt sind, zu berechnen.

**VII Zeitliche Entwicklung einiger Elemente in Sedimenten und Schwebstoffen in ausgesuchten Elbeabschnitten**

**Sedimente**

Element	<i>Mittelwert in mg/kg</i>			Diff(98-92) in %
	Okt.92	Sep. 95	Okt. 98	
km D-76,2 bis D-258,6				
Ag	6,55	3,8	3,44	-47
As	64,1	46,2	42,4	-34
Cd	8,9	5,2	3,87	-57
Cr	286,5	173,0	151,0	-47
Cu	204,5	124,9	122,0	-40
Hg	6,47	3,49	2,19	-66
Ni	77,7	65,4	61,9	-20
Pb	183,0	144,8	130,0	-29
Sb	4,66	4,41	3,84	-18
Sn	19,5	13,2	14,6	-25
Zn	1599,0	1050,0	832,5	-48
km D-389 bis D-609				
Ag	9,3	4,17	3,3	-65
As	85,1	60,5	50,2	-41
Cd	14,0	10,6	6,53	-53
Cr	321,5	185,0	145,0	-55
Cu	315,5	164,1	163,0	-48
Hg	14,1	5,96	4,14	-71
Ni	97,65	76,4	69,3	-29
Pb	246,0	174,2	172,0	-30
Sb	5,12	4,28	3,87	-25
Sn	38,5	21,0	16,6	-57
Zn	2577,5	1824,0	1437,0	-44
km D-681,4 bis D-727				
Ag	1,1	0,67	0,86	-22
As	36,3	37,00	32,7	-10
Cd	1,0	1,5	1,00	0
Cr	121,0	123,0	106,0	-12
Cu	44,00	49,4	65,0	48
Hg	1,42	1,09	1,01	-29

Element	<i>Mittelwert in mg/kg</i>			Diff(98-92) in %
	Okt.92	Sep. 95	Okt. 98	
Ni	50,7	48,5	42,7	-16
Pb	84,0	81,1	72,0	-14
Sb	1,66	1,66	1,27	-23
Sn	7,00	8,1	6,4	-9
Zn	370,0	472,0	410,0	11

### Schwebstoffe

Element	<i>Mittelwert in mg/kg</i>					Diff(98-93) in %
	Okt. 93	Mai 94	Sep. 95	Apr. 96	Sep. 98	
km D-76,2 bis D-258,6						
Ag	5,06	2,70	2,72	3,31	2,98	-41
As	45,08	30,56	38,09	37,96	37,21	-17
Cd	6,04	4,96	4,66	3,93	4,51	-25
Cr	170,5	103,2	119,1	117,1	138,9	-19
Cu	156,8	89,9	89,7	86,6	105,8	-33
Hg	14,84	2,27	2,19	2,15	2,33	-84
Ni	60,5	45,4	49,5	46,2	53,6	-11
Pb	170,9	102,7	119,1	99,1	120,7	-29
Sb	3,61	2,26	3,58	3,24	4,01	11
Sn	13,6	7,6	9,6	8,8	10,2	-25
Zn	1243,9	882,3	725,2	734,9	969,7	-22
km D-389 bis D-609						
Ag	6,02	3,20	3,88	2,87	2,30	-62
As	64,2	51,8	63,3	46,5	36,8	-43
Cd	16,9	11,0	11,5	9,34	5,69	-66
Cr	201,2	121,8	160,8	122,6	91,7	-54
Cu	219,2	137,1	150,9	109,9	93,8	-57
Hg	10,47	4,47	5,10	2,90	2,76	-74
Ni	91,7	70,9	77,3	59,6	47,8	-48
Pb	239,6	142,3	201,2	128,8	103,7	-57
Sb	4,11	2,77	4,19	3,09	2,45	-40
Sn	40,0	17,1	19,7	9,5	10,5	-74
Zn	2659,8	1973,9	1731,1	1300,3	1159,5	-56
km D-681,4 bis D-727						

Element	<i>Mittelwert in mg/kg</i>					Diff(98-93) in %
	Okt. 93	Mai 94	Sep. 95	Apr. 96	Sep. 98	
Ag	0,57	1,19	0,76	1,04	1,10	94
As	22,3	23,1	27,5	29,4	31,9	43
Cd	0,61	2,83	1,28	1,24	1,29	111
Cr	82,9	76,4	98,2	90,6	110,6	33
Cu	31,6	50,7	32,5	40,7	47,6	51
Hg	0,82	1,86	1,11	1,32	1,44	75
Ni	33,9	36,3	39,9	40,6	44,2	30
Pb	57,2	67,1	75,7	75,5	85,9	50
Sb	0,95	1,22	1,17	1,39	1,47	54
Sn	5,96	7,63	6,87	6,37	8,21	38
Zn	237,2	460,9	308,2	399,7	419,6	77

## VIII Beschreibung der latenten Vektoren der PLS-Modelle Schwebstoff (X) – Filtrat (Y)

<b>1993</b>			
	<b>1. Komponente</b>	<b>2. Komponente</b>	<b>3. Komponente</b>
Y Matrix	As, Ni erklärte Varianz 33 %	Na, U erklärte Varianz 19 %	-Ni, -Zn erklärte Varianz 10 %
X Matrix	-Br, -Cd, -Fe, -K, -Na, -Rb, -S, -Sn, -Sr, -Zn erklärte Varianz 45 %	-Ag, Co, -Mn, -Nd, -Sb, Se, Y erklärte Varianz 5 %	-Ce, -Eu, -Hg, -La, -Tb, -Th, -Ti, -U, -Y erklärte Varianz 9 %
<b>1994</b>			
Y Matrix	-Na, -Sb erklärte Varianz 27 %	-As, Sb, Zn erklärte Varianz 19 %	
X Matrix	-As, Au, -Br, -Cd, -Co, -Er, -Fe, -Hg, -Na, Sn, -Sr erklärte Varianz 36 %	-Ag, -Gd, Hf, -Ho, -K, -P, -Pr, Yb erklärte Varianz 14 %	
<b>1995</b>			
Y Matrix	Na, Ni, Sb erklärte Varianz 39 %	As, U, Zn erklärte Varianz 21 %	As erklärte Varianz 7 %
X Matrix	As, Cd, Eu, Fe, Ni, Sn, Zn erklärte Varianz 49 %	-Cr, Na, -Ta, U, -V erklärte Varianz 8 %	Cr, Hg, -Nb, -Ti, -Zr erklärte Varianz 10 %
<b>1996</b>			
Y Matrix	-Na, -Ni, -Sb erklärte Varianz 48 %	U, Zn erklärte Varianz 15 %	
X Matrix	-As, -Cd, -Cs, -Cu, -Fe, -Rb, -Zn erklärte Varianz 31 %	-Dy, -Er, Hf, -Ho, -Mn, Nd, -Sn, U erklärte Varianz 15 %	
<b>1998</b>			
Y Matrix	As, -Na, -U erklärte Varianz 33 %	-Sb, Zn erklärte Varianz 14 %	Na, Ni, U, Zn erklärte Varianz 26 %

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Jürgen W. Einax, der mir während meiner Arbeit jederzeit mit kompetentem Rat zur Seite stand und mich in jeder Hinsicht unterstützt hat.

Herrn Professor Klaus Danzer möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Ferner möchte ich Herrn PD Dr. Andreas Prange für seine sehr hilfreiche Unterstützung im Rahmen der „Elbe-Projekte“ und Herrn Professor Bernd Neidhart für seine Unterstützung im Institut danken.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen in der Abteilung KAE des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Analytische Chemie und Umweltanalytik der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie den Mitgliedern des Projektes „Integrative Aus- und Bewertung der Schadstoffbelastung der Elbe und ihren Nebenflüssen von den Quellen bis zu den Mündungen“ möchte ich mich für die freundliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Stefan Schmolke, mit dem ich viele fruchtbare Diskussionen über Anwendung und Interpretation von Elbe-spezifischen multivariat-statistischen Modellen hatte.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Freundin Sigrid für ihre Geduld und den großen Rückhalt, den sie mir in den vergangenen Jahren geboten hat, bedanken.

Mein ausdrücklicher Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und meiner gesamten Familie, dafür dass sie mir das Selbstvertrauen gegeben hat, diesen Weg einzuschlagen.

## Tabellarischer Lebenslauf

	Aulinger, Armin Michael
<b>25.03.1970</b>	geb. in Vilshofen/Niederbayern.
<b>1976 – 1980</b>	Besuch der Grundschule in Windorf/Niederbayern.
<b>1980 – 1981</b>	Besuch der Sankt-Georg-Hauptschule in Vilshofen/Niederbayern.
<b>1981 – 1990</b>	Besuch des Gymnasiums Vilshofen/Niederbayern.
<b>1990</b>	Abitur
<b>1990 – 1991</b>	Grundwehrdienst als Fernmeldesoldat in Bogen/Niederbayern.
<b>10/1991 – 6/1994</b>	Studium der Chemie an der Universität Regensburg.
<b>10/1994 – 9/1997</b>	Fortführung des Studiums an der Friedrich-Schiller-Universität Jena.
<b>9/1997</b>	Abschluss mit Diplom.
<b>Seit 10/1997</b>	beschäftigt als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Küstenforschung des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht.
<b>1/2000 – 6/2001</b>	Hauptverantwortlich für die wissenschaftliche Koordination des Verbundprojekts: Zusammenführende Aus- und Bewertung der Schadstoffbelastung der Elbe und ihrer Nebenflüsse von den Quellen bis zu den Mündungen.