Theoretische Methoden zur Quantifizierung und Klassifizierung von Mikroplastik

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Joshua Fuhrmann

aus

Kreuztal

Marburg, 2025

Originaldokument gespeichert auf dem
Open-Access-Repositorium der Philipps-Universität Marburg
https://open.uni-marburg.de/

Dieses Werk steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
4.0 International
Lizenz

Die vollständige Lizenz finden Sie unter
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität

als Dissertation angenommen am: 19.11.2025

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Lenz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Koch

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2025

Hochschulkennziffer: 1180

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei den vielen Menschen bedanken, die mich während meiner Zeit als Doktorand, aber auch bereits zuvor, unterstützt und in meinem Weg bestärkt haben. Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Peter Lenz, in dessen Arbeitsgruppe ich die letzten Jahre an den Inhalten dieser Arbeit forschen durfte und der mir dabei stets tatkräftig zur Seite stand. Darüber hinaus bin ich ihm sehr dankbar für seine stets offene Tür, seine Beratung bei vielen schwierigen inhaltlichen Fragen, die fördernde, aber nicht fordernde Arbeitsatmosphäre sowie die Motivation in herausfordernden Phasen.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Dr. Michael Grau, der mich bereits während meiner Masterarbeit sowie während der gesamten Doktorarbeit unterstützt hat, obwohl die Themen nicht immer mit seinen Forschungsgebieten übereinstimmten. Ich bin ihm daher sehr dankbar für die viele Zeit, die er dennoch in meine Arbeit investiert hat, und für die stets wertvollen Ratschläge.

Auch meinen Arbeitskolleg*innen Karoline Möhr, Benjamin Lotter und Dr. Myroslav Zapukhlyak möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich danken, für die vielen Stunden, die wir zusammen im Büro verbracht haben, die Gespräche, die wir dabei geführt haben, sowie die Inspiration und Motivation, die daraus entstanden sind.

Neben der inhaltlichen Beratung haben viele weitere Menschen zu dieser Arbeit beigetragen. Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, die immer an mich geglaubt und mir jede Unterstützung zukommen lassen haben, die man sich wünschen kann. Auch meinen Geschwistern, meiner Partnerin und allen Freund*innen danke ich von Herzen – für den Mut und die Kraft, die sie mir zugesprochen haben, wenn Hürden zu meistern waren, und noch viel wichtiger für die Ablenkung und die schönen Momente, die ich mit ihnen verbringen durfte.

Abschließend möchte ich noch Prof. Dr. Martin Koch und Prof. Dr. Stefan Wippermann dafür danken, dass sie sich bereit erklärt haben, diese Arbeit als Gutachter und Mitglieder der Prüfungskommission zu bewerten.

Kurzzusammenfassung

Obwohl die Erforschung von Mikroplastik in Flüssen bereits vor über zehn Jahren im Jahr 2014 begann, gibt es bis heute nur wenig standardisierte Methoden, was zu einer schlechten Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Studienergebnisse führt. Zwei wichtige Aspekte, die damit zusammenhängen, werden in dieser Arbeit behandelt. Erstens zeigte sich bei der Betrachtung mehrerer Studienergebnisse ein wiederkehrender Fehler, welcher dafür sorgt, dass die angegebenen Messunsicherheiten der Ergebnisse die tatsächlichen unterschätzen. Dieses Problem tritt auf, weil wichtige Ursachen von Messunsicherheiten nicht beachtet wurden. Zweitens wurde gezeigt, dass die Verteilung von Mikroplastik in Flüssen sowohl räumlich als auch zeitlich stark schwankt; trotzdem wird das Design der wenigsten Messstudien dieser komplexen Mikroplastikverteilung in Flüssen gerecht. Um das erste Problem zu adressieren, werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Ursachen für Messunsicherheiten (intrinsische und extrinsische), welche die Messung von Mikroplastik beeinflussen, definiert und diskutiert. Es wurde gezeigt, dass beide einen starken Einfluss auf die gemessene Mikroplastikverteilung im Wasser und Sediment haben. Um die tatsächliche Messunsicherheit korrekt zu bestimmen, müssen daher zwingend beide Arten berücksichtigt werden. Als nächstes wurde das zweite Problem mit Bezug zur komplexen Mikroplastikverteilung in Flüssen mithilfe von zwei komplementären Modellen qualitativ analysiert. Es wurde gezeigt, dass die Mikroplastikverteilung in alle drei Raumrichtungen stark schwanken kann. Ein Vergleich der Mikroplastik-Teilchenzahlen im Wasser und Sediment zeigte, dass die Teilchenzahlen im Sediment sehr stark von den Sedimentations- und Erosionsratenkoeffizienten abhängen. Deshalb kann die Teilchenzahl im Sediment an zwei Messstellen bereits ohne den Einfluss äußerer Quellen oder Senken stark voneinander abweichen, weil die lokalen Umweltbedingungen, die Sedimentation und Erosion von Mikroplastik steuern, unterschiedlich sind. Folglich liefern Unterschiede in der Teilchenzahl im Sediment nur begrenzte bis keine Informationen darüber, ob externe Quellen vorhanden sind oder nicht. Außerdem wurde gezeigt, dass die Teilchenzahlen im Wasser und Sediment miteinander gekoppelt sind, wenn sich der Fluss in einem transienten Zustand befindet. Aus diesen Ergebnissen ergeben sich folgende Empfehlungen für die Messung von Mikroplastik in Flüssen: (1) Mehrere Proben sollten entlang aller drei Raumrichtungen entnommen und unabhängig voneinander im Labor analysiert werden, um Messunsicherheiten genau abschätzen zu können. (2) Proben sollten sowohl aus dem Wasser als auch aus dem Sediment entnommen werden. (3) Unterschiede in der Teilchenzahl im Sediment sollten nicht als Beweis für die Existenz von Mikroplastikquellen oder -senken herangezogen werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Klassifikation der Plastikart von Mikroplastik, da diese Information bei der Identifikation von wichtigen

Mikroplastikquellen helfen kann. Typischerweise werden für die Bestimmung der Plastikart spektroskopische Methoden wie Raman- oder FTIR-Spektroskopie eingesetzt, aber auch andere spektroskopische Verfahren sind möglich. Eine mögliche Alternative ist die Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), insbesondere wegen ihrer Schnelligkeit, potenziellen Transportfähigkeit für Feldmessungen und der Möglichkeit, Proben ohne aufwändige Vorbehandlung zu messen. Die Klassifikation der Plastikart auf Basis der Spektren stellt jedoch eine besondere Herausforderung dar, weil sich zum einen die Spektren von Proben verschiedener Plastikarten insgesamt sehr ähnlich sehen und zum anderen die Daten extrem hoch dimensional sind. Andere Forschungsgruppen, die mit denselben Herausforderungen konfrontiert waren, sind erfolgreich damit gewesen, die Amplituden von Spektrallinien einiger weniger händisch ausgewählter chemischer Spezies als Merkmale für eine Klassifikation zu verwenden. Dies deutet darauf hin, dass die Amplituden der Signalpeaks eines Spektrums wichtige Merkmale für eine Klassifikation darstellen. Allerdings ist die manuelle Auswahl einiger weniger Signalpeaks ineffizient, da ein großer Teil der Informationen aus dem Rest des Spektrums verloren geht, der ebenfalls wichtige Informationen für die Klassifikation enthalten kann. Daher wurde im zweiten Teil dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die dabei helfen kann, Signalpeaks automatisch in Spektren zu identifizieren. Anders als andere Methoden, die häufig amplitudenbasierte Verfahren zur Identifikation von Signalpeaks in Spektren verwenden, wurde hier ein ordnungsbasierter Ansatz verfolgt, der aus der Permutationsentropieanalyse von Zeitreihen hervorgeht. Dieser Ansatz kann direkt auf unverarbeitetes Spektren angewendet werden und ermöglicht den amplitudenunabhängigen Vergleich mehrerer Spektren sowie die Entwicklung eines statistischen Tests, mit dem Signal von Rauschen getrennt werden kann. Erste Tests der Methode an realen LIBS-Mikroplastikspektren zeigten insgesamt sehr vielversprechende Ergebnisse, denn fast alle Signal-Peaks, unabhängig von ihrer Amplitude oder ihrem Abstand zueinander, wurden identifiziert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

I Intrinsische und extrinsische Einflussfaktoren auf die Verteilung von Mikroplastik **9**

2 Intrinsische und Extrinsische Messungenauigkeiten **11**
2.1 Messunsicherheiten in Größenverteilungen 12
2.2 Vergleich unterschiedlicher Probenentnahmestrategien 15

3 Sedimentations- und Boxmodell **19**
3.1 Sedimentationsmodell 20
3.2 Boxmodell 22
3.3 Gerader Kanal 25
3.3.1 Vertikale Verteilung 25
3.3.2 Longitudinale Verteilung 26
3.4 Interpretation experimenteller Beobachtungen 29
3.5 Wasser-Sediment Kopplung 31
3.6 Gekrümmter Fluss 36

4 Zusammenfassung und Fazit **39**

II Feature Extraktion durch Ensemble Peak-Detektion als Klassifikationsmethode für Mikroplastik **41**

5 Einleitung Peak-Detektion **43**

6 Mathematische Modellierung **49**
6.1 Physikalische Grundlagen 49
6.2 Signalmodell 50
6.3 Eindeutigkeit 54

7 Ansätze zur Detektion von Signalpeaks **61**
7.1 Einbettung im Symbolraum 62
7.2 Signal und Rauschen im Symbolraum 65
7.3 Heuristische Signalbestimmung 69
7.4 Statistische Signalbestimmung 73
7.4.1 Einzel-Spektrum Hypothesentest 76
7.4.2 Ensemble Hypothesentest 80

7.5 Anwendung: LIBS-Spektren 84
7.5.1 Kombination mit Amplitudeninformationen 88

8 Zusammenfassung und Fazit **93**

Summary **97**

Wissenschaftlicher Werdegang **101**

Literaturverzeichnis **112**

Verwendete Hilfsmittel **113**

A Transiente Lösung des Boxmodells **115**

B Weitere Abbildungen **121**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Intrinsischen Messunsicherheiten 13

3.1 Schematische Darstellung des Boxmodells 22
3.2 Gerader Kanal mit homogener Flussbettreibung 26
3.3 Gerader Kanal mit variierender Flussbettreibung 32
3.4 Gerader Kanal mit zweiter Quelle 34
3.5 Mikroplastikverteilung in einem gekrümmten Fluss 37

5.1 LIBS Mikroplastikspektren 44
5.2 Peak-Detektion mit der z-Wert Methode 46

6.1 Konzeptillustration des Signalmodells 52
6.2 Uneindeutigkeit der Signalamplitude 57

7.1 Signal vs. Rauschen im Symbolraum 67
7.2 Beispielanwendung des Peakfokus 71
7.3 Peakfokus nach der Methode der maximalen Fläche und Dichte . . . 73
7.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ für große n und $r = 3$ 76
7.5 Einzel-Spektrum Hypothesentest Beispiel 78
7.6 Wahrscheinlichkeitsverteilung für $n_\pi = 8$ und $r = 3$ 79
7.7 Ensemble Hypothesentest Beispiel 82
7.8 Beispielergebnis des χ^2-Test 83
7.9 Ensemble Hypothesentest angewandt auf LIBS-Spektren 85
7.10 Einzel-Spektrum Hypothesentest angewandt auf LIBS-Spektren . . . 87
7.11 Peak-Detektion mithilfe des Einzel-Spektrum Tests 89

A.1 Teilchenzahlen im Wasser und Sediment 119

B.1 Darstellung von Spektraldaten in einer Heatmap 121
B.2 Signal im Symbolraum für verschiedene r 122
B.3 Signalgrenzen mittels Ensemble-Hypothesentest 123
B.4 Signal im Symbolraum für verschiedene r 124
B.5 Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ für große n und $r \neq 3$ 125
B.6 Häufigkeitsverteilung von π_{123} bei 665 nm 126
B.7 Wasserscheidentransformation mit schlecht positionierten Quellen . . 127

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	**Bedeutung**
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
a.u.	arbitrary units, Deutsch: beliebige Einheiten

Symbol	**Bedeutung**
n_{w}	Mikroplastik Teilchenzahl im Wasser
n_{w}^*	Stationäre Teilchenzahl im Wasser
n_{s}	Mikroplastik Teilchenzahl im Sediment
n_{s}^*	Stationäre Teilchenzahl im Sediment
λ_{eros}	Erosionsratenkoeffizient
λ_{sed}	Sedimentationsratenkoeffizient
j_{in}	Mikroplastik-Einstromrate
u	Fließgeschwindigkeit
l	Charakteristische Länge
m	Anzahl der LIBS-Spektren
n	Anzahl der Wellenlängen
i	Index für die Spektren
j	Index für die Wellenlängen
k	Index für die Signalpeaks
$\hat{k}$	Anzahl der Signalpeaks
D	LIBS-Datensatz der Dimension $\mathbb{R}^{m\times n}$, Enthält die Intensitätswerte der m Mikroplastikspektren.
s_i	Spektrum der i'ten Mikroplastikprobe
λ_j	Wellenlänge mit Index j
f_k	Signalbaustein: Definiert die Signalform des k'ten Signalpeaks
a_{ik}	Amplitude des k'ten Signalbausteins im i'ten Spektrum
g_l	Signalbaustein mit anderer Signalform als f_k
b_{il}	Amplitude des i'ten Spektrums in Bezug auf g_l
C	Basiswechselmatrix
c_{lk}	Komponenten der Basiswechselmatrix zwischen f_k und g_l
η_i	Messrauschen des i'ten Spektrums
E_k	Ensemble-Peak des k'ten Signalpeaks
V	Vektorraum der Spektren
E_k	Ensemble-Peak
F_k	Peakfokus

Symbol	**Bedeutung**
κ	Häufigkeit eines Symbols in einem Abschnitt
n_π	Anzahl aller Symbole in einem Abschnitt
π_{ijk}	Symbol, welches die Rangfolge von drei Intensitätswerten angibt
r	Anzahl der Intensitätswerte, die auf ein Symbol abgebildet werden
α	Signifikanzniveau
P	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Symbole

Kapitel 1

Einleitung

Die Verschmutzung der Erde mit Plastikmüll stellt ein globales Problem dar und die ökologischen Folgen sind gravierend [1]. Während die Gefahren von größeren Plastikteilen vor allem darin gesehen werden, dass sich Tiere darin verfangen und dabei (teilweise dauerhaft) verletzen [2], wird bei kleineren Plastikpartikeln die Gefahr primär darin begründet, dass sie zusammen mit anhaftenden und enthaltenen Schadstoffen zum Beispiel über die Nahrung in den Organismus aufgenommen werden können [3]. Diese Problematik betrifft insbesondere das sogenannte Mikroplastik – also Plastikpartikel mit einer Größe von < 5 mm [3]. Obwohl Mikroplastik bereits 1960 erstmals in den Mägen von Seevögeln nachgewiesen wurde [4], geriet das Thema erst ab 2010 in den Fokus der Forschung [5]. Seitdem ist die Zahl der Publikationen explosionsartig angestiegen; allein im Jahr 2024 wurden rund 5000 Studien zum Thema Mikroplastik veröffentlicht [6]. Anfangs lag der Schwerpunkt fast ausschließlich auf den Ozeanen, doch 2014 lenkten Wagner et al. die Aufmerksamkeit zunehmend auf Flüsse, weil der Großteil des Plastikmülls an Land entsteht und Flüsse als Haupttransportweg ins Meer vermutet werden [7]. Seitdem hat die Erforschung von Flüssen sprunghaft zugenommen [8]. Trotz dieses inzwischen zehnjährigen Forschungsinteresses fehlen bis heute einheitliche Standards, sodass die Ergebnisse kaum vergleichbar und teilweise schwer reproduzierbar sind [9, 10, 11, 12]. Dies zeigt sich auch daran, dass einer der meistzitierten Artikel zum Thema Mikroplastik in den letzten fünf Jahren ein kritisches Review von Koelmans et al. [13] über den Qualitätsmangel von Mikroplastikmessungen ist [6] – und dass, obwohl das Thema aufgrund seiner globalen und alarmierenden Folgen sowie einer stetig steigenden Plastikproduktion wichtiger denn je ist.

Das erste vollständig synthetisch hergestellte Plastik wurde im Jahr 1907 von Leo Hendrik Baekeland erfunden und trägt den Namen Bakelit [14]. Plastik beschreibt dabei eine breite Stoffklasse von teils synthetisch aber auch natürlich vorkommenden Materialien, die unter Hitze und Druck verformt werden können [3]. Chemisch besteht Plastik in der Hauptsache aus synthetischen Polymeren, die durch die Polymerisation von Monomeren aus Öl oder Gas hergestellt werden, sowie einigen Additiven [14]. Mittlerweile gibt sehr viele verschiedene Plastikarten, aber die sechs häufigsten sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol(PS), Polyurethane (PUR) und Polyethylenterephtalat (PET) [3]. Die kostengünstige Herstellung sowie Eigenschaften wie Haltbarkeit, Korrosionsfestigkeit und eine hohe thermale und elektrische Isolierung machen sie für die Anwendung

in vielen Bereichen beliebt [14]. Etwa 40 % des hergestellten Plastiks werden dabei für Verpackungen verwendet (vor allem PE und PP), 20 % im Bausektor (vor allem PVC), 8 % im Automobilsektor und 5 % in Elektronik [3, Abbildung 3.3].

Die industrielle Produktion und Verwendung von Plastik nahm vor allem in den 1950er Jahren an Fahrt auf [15]. Seitdem hat sich die geschätzte jährliche Produktion von 2 Millionen Tonnen (Mt) in 1950 auf 380 Mt in 2015 um den Faktor 190 vervielfacht [16]. Die OECD erwartet für das Jahr 2060 eine Produktion von 1231 Mt [17]. Da nur ein geringer Teil des Plastiks recycelt wird - im Jahr 2019 etwa 9% - steigt mit der Produktion von Plastik auch die jährliche Menge an Plastikmüll [17]. Es wird geschätzt, dass von 1950 bis 2015 insgesamt bereits rund 6300 Mt Plastikmüll angefallen sind [16]. Laut Schätzungen der OECD wird sich die jährliche Menge von Plastikmüll von 353 Mt in 2019 auf 1014 Mt in 2060 nahezu verdreifacht [17]. Die jährlich anfallende Menge an Plastikmüll liegt dabei stets etwas hinter der Produktionsmenge zurück, weil ein Teil der Plastikprodukte eine lange Lebensdauer besitzen und so erst verzögert entsorgt werden [17]. Problematisch ist, dass jedes Jahr etwa 22 Mt dieses Plastikmülls in die Umwelt gelangen. Die OECD schätzt, dass sich diese Menge bis 2060 auf 44 Mt verdoppeln wird [17].

Je nach Größe des Plastikmülls ergeben sich daraus unterschiedliche Gefahren für Umwelt und Tiere. Im Zentrum der Forschung stehen dabei vor allem die Auswirkungen von Mikroplastik, das nach etablierter Definition Plastikpartikel unter 5 mm umfasst [17]. Während die Gefahr von größerem Plastikmüll vor allem dadurch ausgeht, dass sich Tiere darin verfangen können [2], besteht bei Mikroplastik nämlich die Gefahr, dass es von Tieren, Pflanzen und anderen Lebewesen aufgenommen wird, womit weitere Risiken verbunden sind (siehe nächsten Absatz) [3]. Umso besorgniserregender ist, dass Mikroplastik von der Tiefsee bis zum Mount Everest, in den Böden, Flüssen und Seen, aber auch der Atmosphäre sowie in allen Meer dieser Welt gefunden wurde und die Belastung Jahr für Jahr zunimmt [1]. Ein Grund dafür ist, dass Plastikmüll viele Jahre durch den Einfluss von UV-Strahlung und mechanische Belastung in immer kleinere Partikel zerfällt [3]. Mikroplastik aus dieser Quelle (Zerfall) bezeichnet man daher auch als sekundäres Mikroplastik, um es von primärem Mikroplastik zu unterscheiden, welches beispielsweise für den Einsatz in Kosmetikprodukten, in Farben oder als Granulat für die Weiterverarbeitung bereits mit einer Größe von $<$ 5 mm produziert wird [3]. Gerade weil sekundäres Mikroplastik aus der Zersetzung von bereits existierendem Plastikmüll resultiert, würde die Menge an Mikroplastik selbst bei einem sofortigen Stopp aller Plastikemissionen vermutlich noch über Jahre weiter ansteigen, da der bereits in der Umwelt vorhandene Plastikmüll kontinuierlich zerfällt [3]. Kritisch in diesem Zusammenhang ist daher auch, dass sich bis 2019 beispielsweise bereits geschätzte 140 Mt Plastik in Gewässern angesammelt hat, wovon etwa 22 % ins Meer transportiert wurden. Der andere Teil befindet sich noch in den Flüssen und Seen und sinkt dort ab oder wird langsam weiter in Richtung der Meere transportiert [17].

Die globale Verbreitung von Mikroplastik birgt zahlreiche ökologische Risiken und Gefahren für Pflanzen, Tiere und letztlich auch für den Menschen. Obwohl die Polymere, aus denen Mikroplastik besteht, selbst als chemisch inert und ungefährlich gelten [18, 19], enthalten viele Plastikarten additive Chemikalien wie Bisphenol A

(BPA), Phthalsäureester oder polybromierte Diphenylether, die während der Produktion zugesetzt werden, um den Materialien gewünschte Eigenschaften zu verleihen [15]. Darüber hinaus können sich weitere Schadstoffe aus der Umwelt – etwa Schwermetalle wie Zink, Kupfer oder Blei – an Mikroplastikteilchen anheften und in sie eindringen [20, 21]. Die größte Gefahr entsteht dadurch, dass Mikroplastik als Vektor für den Transport dieser Schadstoffe in Ökosysteme und in die darin lebenden Organismen fungiert. Sobald Mikroplastik in den Körper von Organismen gelangt, können die gebundenen Schadstoffe freigesetzt und weitere Folgen hervorgerufen werden [20]. Über die Nahrungskette hinweg können sich diese Schadstoffe außerdem in Raubtieren anreichern [15]. Mikroplastik hat zudem direkte Auswirkungen auf Ökosysteme. So wurde beispielsweise gezeigt, dass Korallen Mikroplastik aufnehmen, weil sie es fälschlicherweise für Zooplankton halten. In den Korallen führt dies zu Gewebeschäden, einer Schwächung des Immunsystems und langfristig zu Nekrose sowie zum Ausbleichen [15]. Weiterhin beeinflusst Mikroplastik die Größe der Eier und die Beweglichkeit der Spermien von Austern sowie das Geschlechtsverhältnis der Eier von Schildkröten [15]. Ein weiteres Risiko ergibt sich aus der hohen Mobilität von Mikroplastik, das über weite Strecken in den Ozeanen transportiert wird. Dabei können anhaftende Bakterien und Mikroorganismen in neue, fremde Ökosysteme eingeschleppt und dort als invasive Arten etabliert werden [15]. Auch außerhalb der Ozeane stellt Mikroplastik eine Gefahr dar: Im Boden behindert es beispielsweise das Wachstum von Würmern und anderen Mikroorganismen, wodurch die Bodenfruchtbarkeit insgesamt reduziert wird [21]. Über die Nahrungskette gelangt Mikroplastik schließlich auch in den menschlichen Körper. Schätzungen gehen davon aus, dass ein durchschnittlicher Mensch pro Jahr etwa 39 000 bis 52 000 Mikroplastikteilchen über Luft und Nahrung aufnimmt [18]. In menschlichen Geweben sind Plastikadditive wie Bisphenol A und Phthalsäureester als endokrine Störfaktoren und Karzinogene bekannt [18] und werden mit negativen Langzeitfolgen für die Fruchtbarkeit, den Erfolg von Schwangerschaften sowie das Wachstum und die Entwicklung von Kindern in Verbindung gebracht [22]. Darüber hinaus ist Mikroplastik in der Lage, in menschliches Gewebe einzudringen; es wurde bereits in Lunge, Blut, Leber, Niere, Darm und sogar in der Plazenta schwangerer Frauen nachgewiesen [1]. Im Gewebe kann es oxidativen Stress sowie chronische Entzündungen hervorrufen und das Krebsrisiko erhöhen [18].

Lange Zeit waren das Ausmaß der Verbreitung und die damit verbundenen Risiken für Tiere und Umwelt nicht bekannt, denn obwohl Mikroplastik bereits zum ersten Mal 1960 in den Mägen von Seevögeln nachgewiesen wurde [4], begann die systematische Erforschung der Verbreitung und Gefahren von Mikroplastik in der Umwelt erst so richtig ab 2010 [5]. Davor gab es nicht mehr als 10 Publikation pro Jahr, doch danach stieg die Anzahl exponentiell an. Im Jahr 2015 wurden schon etwa 100 Publikationen pro Jahr veröffentlicht, 2016 bereits 200 und im Jahr 2018 wurden insgesamt 602 Publikationen veröffentlicht [5]. In den Jahren 2020 bis 2024 wurden dann insgesamt rund 19 000 Artikel zum Thema Mikroplastik publiziert, davon 5000 allein im Jahr 2024 [6]. Während anfangs der Fokus auf der Erforschung der Kontamination der Ozeane mit Mikroplastik lag, stellten Wagner et al. 2014 heraus, dass es eine große Wissenslücke in Bezug auf die Quellen, den Verbleib, die Zahl und biologischen Effekte von Mikroplastik in Süßwassersystemen, wie zum Beispiel Flüssen und Seen gibt [7]. Seitdem ist die Forschung zu diesem Thema rasant fortgeschritten

und jedes Jahr werden immer mehr Publikationen veröffentlicht [8]. Mittlerweile geht man davon aus, dass die ökologischen Folgen von Mikroplastik in Flüssen genauso zahlreich und weitreichend sind wie in den Meeren [23]. Darüber hinaus geht man davon aus, dass Flüsse die primären Transportwege von Mikroplastik vom Land in die Meere darstellen [24]. Beides macht sie zu wichtigen Forschungsgebieten, auch um schließlich geeignete Maßnahmen zur Eindämmung weiterer Mikroplastikemissionen treffen zu können [7, 24].

Grundvoraussetzung für die Entwicklung effektiver Maßnahmen zur Eindämmung der Mikroplastikemissionen ist ein detailliertes Verständnis über die räumliche und zeitliche Verteilung von Mikroplastik in Flüssen, weshalb belastbare empirische Daten von zentraler Bedeutung für die Forschung sind. Aufgrund des jungen Forschungsstandes bestehen jedoch erhebliche methodische Herausforderungen bei der quantitativen Erfassung. Insbesondere drei zentrale Aspekte erschweren dabei eine präzise Charakterisierung der Mikroplastikverteilung:

(1) **Unterschiedliches Equipment:** Es gibt keinen Konsens darüber, mit welchen Methoden die Mikroplastikbelastung in Flüssen gemessen wird [25, 13, 11]. Anstelle einer einheitlichen Methode werden Ansätze aus verschiedenen Forschungsdisziplinen eingesetzt [9], was zu Ergebnissen führt, die aufgrund von Unterschieden in den gemessenen Größenfraktionen, dem Probenvolumen oder der räumlichen Abdeckung nicht direkt miteinander vergleichbar sind [11]. Zum Beispiel werden für die Messung von Mikroplastik im Wasser Netze verwendet, die hinter einem Boot hergezogen werden oder Pumpen, mit denen Wasser aus dem Fluss durch ein Sieb gefiltert wird. Wieder andere verwenden Flaschen oder andere Behälter mit denen Wasser aus dem Fluss entnommen und anschließend im Labor analysiert wird. Weil große Mikroplastikpartikel insgesamt viel seltener sind als kleine, müssen größere Volumen untersucht werden, weshalb die Methode mit den Netzen besonders effektiv ist, um größeres Mikroplastik zu detektieren. Gleichzeitig ist die Anzahl von Mikroplastik pro Volumen bei den Pump- oder Flaschenverfahren erhöht, weil es mehr kleine als große Mikroplastikpartikel gibt und diese Methoden kleinere Größenfraktionen nachweisen können [11]. Die Ergebnisse der Methoden sind dadurch insgesamt schlecht vergleichbar.

(2) **Inkompatible Maßeinheiten:** Es gibt keinen Konsens darüber, was genau gemessen wird (Anzahl oder Masse) und in welchen Einheiten die Ergebnisse angegeben werden [11]. Beispielsweise haben Range et al. [10] in einer Untersuchung von 92 Mikroplastik-Studien zu Flüssen festgestellt, dass insgesamt sieben verschiedene Einheiten zur Darstellung der Ergebnisse verwendet wurden, darunter beispielsweise die Mikroplastikmasse pro Probenvolumen oder die Anzahl der Mikroplastikteilchen pro Probenmasse. Einige dieser Einheiten lassen sich dabei nicht ineinander umrechnen: zum Beispiel kann man die Mikroplastikanzahl nicht ohne zusätzliche Informationen in die Masse umrechnen.

(3) **Messmethoden werden der komplexen Verteilung von Mikroplastik in Flüssen nicht gerecht:** Die Mikroplastikverteilung in Flüssen variiert sowohl räumlich als auch zeitlich. Beispielsweise fanden Van Daele et al. [26]

signifikante räumliche Unterschiede in der Sediment Mikroplastikkonzentration entlang eines Flussquerschnitts. Dabei wurden drei Messungen entlang von Transekten durchgeführt, wobei zwei in Flusskrümmungen und eine in einem geraden Abschnitt lagen. Die gemessene Anzahl von Mikroplastik entlang der Transekten, aber auch von Replikaten desselben Ortes, zeigen extrem große Abweichungen zueinander. Pessenlehner et al. [27] haben die Mikroplastikkonzentration im Wasser an verschiedenen Positionen im Flussquerschnitt gemessen und auch hier signifikante Unterschiede sowohl vertikal als auch lateral festgestellt. Einige weitere Studien [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35] haben ebenfalls die räumliche und zeitliche Verteilung untersucht und Unterschiede festgestellt. Diese Beobachtung steht allerdings den Ergebnissen von Range et al. [10] und Lofty et al. [9] gegenüber, die gezeigt haben, dass nur wenige Studien dieser komplexen Verteilung von Mikroplastik in Flüssen gerecht werden, denn die meisten entnehmen Proben nur entlang einer Raumrichtung, meistens entlang der Fließrichtung.

Insgesamt kann man die drei Punkte unter der Kategorie *mangelnde Standards* zusammenfassen, wobei die ersten beiden Punkte dazu führen, dass die Ergebnisse unterschiedlicher Studien nicht miteinander vergleichbar sind, was wiederum die Synthese eines ganzheitlichen Bildes über die Rolle der Flüsse als Transportweg von Mikroplastik vom Land ins Meer verhindert. Der dritte Punkt hingegen resultiert vor allem in großen Messunsicherheiten bei der Bestimmung der tatsächlichen Mikroplastikverteilung in einem Fluss, was die Aussagekraft der Ergebnisse insgesamt mindert. Die Probleme, die mit den ersten beiden Punkten verknüpft sind, sind bereits seit längerem bekannt und es gibt auch erste Bestrebungen zur Einführung einheitlicher Standards, wie zum Beispiel in [13, 36, 11]. Im Gegensatz dazu rücken die Probleme, die mit Punkt drei in Zusammenhang stehen, erst in den letzten Jahren durch die Arbeit von Range et al. [10] und Lofty et al. [9] in den Blick der Forschung.

Neben den experimentellen Bemühungen gibt es bisher nur wenige theoretische Ansätze, die versuchen die räumliche und zeitliche Verteilung von Mikroplastik in Flüssen zu simulieren: Moodley et al. [37] haben von 2012 bis 2022 nur 61 Studien zum Thema Mikroplastiktransport identifiziert, von denen sich der Großteil auf die Meere und nur 15 auf Flüsse konzentriert haben. Betrachtet man die von den Autoren identifizierten Studien mit Bezug zu Flüssen genauer, stellt man fest, dass bei einem Teil dieser Studien zwar der Transport von Mikroplastik durch Flüsse, nicht aber die räumliche und zeitliche Verteilung von Mikroplastik in Flüssen im Vordergrund steht. Zum Beispiel modellieren Atwood et al. [38] die Flussmündungen des Flusses Po als Punktquellen für Mikroplastikemissionen ins Meer [38]. Auch Siegfried et al. [39] simulieren den Einstrom von Mikroplastik ins Meer indem sie den Mikroplastik Ausstrom aus Flüssen abschätzen. Nur diese acht Studien [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47] simulieren explizit den Transport von Mikroplastik in Flüssen und Flussabschnitten. Dabei verwendet [42] und [44] kommerzielle Softwarepakete (MIKE 3FM und TUFLOW), [43] und [41] ein von Quik et al. entwickelte Submodul NanoDUFLOW, [40] die Open-Source Softwarepakete Telemac 3D und CaMPSim-3d, [45] das selbst entwickelte Full Multi Modell und [46] und [47] ein von Nizzetto et al. [48] entwickeltes Submodul von INCA für den Transport von Mikroplastik. Zurzeit ist die Vorhersagekraft der Modelle für die räumliche und zeitliche Ver-

teilung von Mikroplastik noch unklar. Das resultiert hauptsächlich aus (1) einem Mangel an experimentellen Daten, die zur Validierung der Modellvorhersagen verwendet werden können und (2) einer Vielzahl noch unbekannter Modellparameter. Beispielsweise simulieren Domercq, Praetorius und MacLeod [45] die Mikroplastikkonzentration an der Wasseroberfläche, dem darunter liegenden Fließgewässer, der Grenzfläche zwischen Wasser und Sediment sowie dem Sediment einer Einheitszelle, indem sie Prozesse wie Fragmentierung, Zersetzung, biologischen Bewuchs, Homo- und Heteroaggregation, Sedimentation, Erosion und weitere teilchenbezogene Prozesse durch Ratengleichungen implementiert haben. Dafür müssen für jede Einheitszelle insgesamt 15 Parameter wie zum Beispiel die Dichte, Form, Länge, Höhe, Breite der Mikroplastikteilchen sowie Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Scherrate in der Zelle sowie Anhaftungseffizienz, Halbwertszeit der Zersetzung und viele weitere Parameter für die oben genannten Teilchenprozesse festgelegt werden [45]. Ein Teil dieser Parameter, wie beispielsweise eine räumlich und zeitlich aufgelöste Scherrate (vertikaler Geschwindigkeitsgradient; mitverantwortlich für Teilchen-Erosion) oder die Anhaftungseffizienz von Biofilmen an Mikroplastik lassen sich aus offensichtlichen Gründen nur sehr schwer allgemein bestimmen. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass eine hohe Zahl unbekannter Parameter, gepaart mit einem Mangel an Validierungsdaten, die theoretische Erforschung von Mikroplastik in Flüssen insgesamt vor große Herausforderungen stellt, was sich auch in der geringen Zahl der Publikationen widerspiegelt.

Unter den genannten Rahmenbedingungen – fehlende Validierungsdaten und zahlreiche unbekannte Parameter – stellt sich die Frage, welchen Beitrag eine theoretische Arbeit zur Verteilung von Mikroplastik in Flüssen beitragen kann. Insgesamt wurde deutlich gemacht, dass es einen dringenden Bedarf an belastbaren empirischen Daten über die räumliche und zeitliche Verteilung von Mikroplastik in Flüssen gibt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein einfacher theoretischer Zugang entwickelt, der Forschenden zum einen bei der Bewertung ihrer Messergebnisse und zum anderen bei der Optimierung ihrer Messmethoden im Kontext einer komplexen Mikroplastikverteilung in Flüssen helfen soll. Für die Bewertung von Messergebnissen – zum Beispiel, um signifikante Unterschiede zwischen den Mikroplastikkonzentrationen zweier Messstellen nachzuweisen – ist das Wissen um die zugrundeliegende Messunsicherheit unabdingbar. Während die meisten aktuellen Studien Unsicherheiten angeben [49, 50, 30], lässt sich bei genauerer Betrachtung jedoch feststellen, dass in mehreren Studien [26, 50, 51, 52] ein wiederkehrender Fehler dazu führt, dass die berechnete Messunsicherheit die tatsächliche unterschätzt. Dieser Fehler tritt auf, weil wichtige Ursachen für Messunsicherheiten nicht beachtet werden, wobei weitere Details in Kapitel 2.2 besprochen werden. Aus diesem Grund beginnt diese Arbeit mit einer Diskussion über mögliche Ursachen für Messunsicherheiten und Strategien um deren Einfluss auf Messergebnisse zu reduzieren. Dies soll Forschenden dabei helfen, ihre Messergebnisse besser zu bewerten. Anschließend wird untersucht, welche Messmethoden beziehungsweise Probenentnahmestrategien – hinsichtlich der Messrichtung (longitudinal, vertikal oder transversal zur Fließrichtung) und des Messmediums (Wasser oder Sediment) – der komplexen Verteilung von Mikroplastik in Flüssen gerecht werden. Theoretische und praktische Leitfäden in Bezug auf die Messrichtung wurden in der Literatur bereits ausführlich besprochen [53, 54, 55], aber allgemeine Empfehlungen mit Bezug auf das Medium sind spärlich. Obwohl

es ein paar Studien gibt, welche die Vor- und Nachteile verschiedener Messstrategien im Wasser [56], Sediment [53, 57] oder in beidem [11] benennen, fehlen ihnen klare Empfehlungen darüber welches Medium für welchen Anwendungsfall geeignet ist. Andere Studien [58, 59] halten einfach nur fest, dass die optimale Messstrategie auf den konkreten Anwendungsfall ankommt, sie gehen aber nicht weiter ins Detail. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit ein gezielter Vergleich der Messmethoden für Wasser und Sediment durchgeführt, um klare Handlungsempfehlungen abzuleiten. Um die Beschränkungen anderer theoretischer Modelle (fehlende Validierungsdaten und zahlreiche unbekannte Parameter) zu vermeiden, wird ein allgemeinerer und qualitativer Ansatz vorgestellt, welcher nur wenige Parameter benötigt und nicht darauf abzielt spezifische Systeme quantitativ zu beschreiben. Stattdessen soll versucht werden, system- und parameterunabhängige Aussagen zu den zentralen Fragen der Mikroplastik Verteilung in Wasser und Sediment zu treffen. Natürlich führen unterschiedliche Modellparameter auch in den später vorgestellten Modellen zu unterschiedlichen Vorhersagen, was beispielsweise die Zahl der Teilchen im Sediment angeht. Dennoch hat dies keinen Einfluss auf die qualitativen Ergebnisse, wie zum Beispiel, dass Messergebnisse aus dem Wasser robuster sind als aus dem Sediment (siehe Kapitel 3). Solche Ergebnisse unterstützen Forschende bei der Optimierung ihrer Messmethoden und tragen so zu verlässlicheren empirischen Daten zur räumlichen und zeitlichen Verteilung von Mikroplastik in Flüssen bei.

Zusätzlich zur (experimentellen oder theoretischen) Quantifizierung der Mikroplastikverteilung in Flüssen spielt die Klassifikation der Plastikart eine entscheidende Rolle bei der Identifikation von Mikroplastikquellen, da die Plastikart selbst auch wichtige Rückschlüsse auf den Ursprung der Partikel zulässt (z.B. Textilien, Verpackungen oder Flaschen) [60]. Nach der Entnahme der Proben aus Wasser oder Sediment, werden diese daher aufwendig für weitere Analysen vorbereitet (weitere Details finden sich in [61]), wobei die Bestimmung der Plalstikart einen zentralen Schritt darstellt. Meistens kommen dabei spektroskopische Methoden wie Raman oder FTIR-Spektroskopie zum Einsatz [61, 60]. Allerdings haben diese Verfahren Schwierigkeiten bei der Charakterisierung besonders kleiner und verwitterter Mikroplastikpartikel sowie bei der Klassifizierung schwarzer Plastikpartikel, etwa von Reifenabrieb, der einen großen Anteil der Mikroplastikemissionen ausmacht [1, 62]. Deshalb sind ergänzende Verfahren nötig; eine mögliche Alternative ist die Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [63], die neben einer sehr schnellen Analyse zudem den Vorteil bietet, dass die Proben keiner aufwendigen Präparation bedürfen, bevor sie analysiert werden können. Außerdem ist LIBS nicht sensitiv gegenüber der Morphologie der Probenoberfläche und potenziell auch mobil einsetzbar, sodass Proben direkt vor Ort vermessen werden können [63]. Die Klassifikation der Plastikart auf Basis von LIBS-Spektren stellt jedoch eine besondere Herausforderung dar. Ein Grund dafür ist, dass sich die LIBS-Spektren verschiedener Plastikarten sehr ähnlich sehen, was laut Gajarska et al. [64] daran liegt, dass beim Messprozess mit LIBS die chemischen Bindungen teilweise aufgelöst werden und die verschiedenen Plastikarten größtenteils die gleiche atomare Zusammensetzung haben. Ein weiterer Grund für die schwierige Klassifikation ist die hohe Dimensionalität der Daten. Beispielsweise werden in dieser Arbeit LIBS-Spektren von 460 Mikroplastikproben untersucht, welche jeweils an mehr als 40 000 Wellenlängen ausgewertet wurden. Diese Situation ist als der *Fluch der Dimensionalität* [65] bekannt und führt zu

einer verringerten Vorhersagekraft, zu Overfitting sowie zu einer Vielzahl oft irrelevanter oder redundanter Merkmale, die die rechnerische Komplexität beim Fitten der Modelle unnötig erhöhen [66, 67] [68, Kapitel 2.3].

Eine verbreitete Strategie zur Bewältigung der beschriebenen Probleme ist die Anwendung von Methoden zur Dimensionsreduktion [66]. Auch im Zusammenhang mit der Klassifikation der Plastikart auf Basis von LIBS-Spektren erscheint diese Methode vielversprechend, wie folgende drei Beispiele zeigen.

(1) Unnikrishnan et al. haben gezeigt, dass sie die Plastikarten PET, PE, PP und PS mit hoher Genauigkeit vorhersagen können, indem sie die Spektraldaten erst auf drei vielversprechende Bereiche (245-260 nm, 375-390 nm und 485-500 nm) einschränken und dann die Dimension durch eine Hauptachsentransformation[1] noch weiter reduzieren, indem sie nur die ersten beiden Hauptkomponenten für die Klassifikation verwenden [69].

(2) Vahid Dastjerdi et al. konnten die Plastikarten PE, PMMA, PP, PS und PVC anhand der Intensitätsverhältnisse C_2/C und N/C der Spektrallinien der chemischen Spezies C, C_2 und N bestimmen [70].

(3) Gajarska et al. haben so genannte *spektrale Deskriptoren* für die Unterscheidung von 20 verschiedenen Plastikarten verwendet. Ein spektraler Deskriptor ist ein Funktionswert, der aus einem oder mehreren Intensitätswerten eines bestimmten Abschnitts des Spektrums berechnet wird. Konkret haben sie für die Klassifikation 10 verschiedene, manuell ausgewählte spektrale Deskriptoren verwendet, wobei jeder die Intensität unter einem charakteristischen Signalpeak der chemischen Spezies C, Si, CN, C2, H, O und Cl zusammenfasst [64].

Alle drei Studien haben gemein, dass die für die Klassifikation verwendeten Merkmale händisch und auf Grundlage von Vorwissen ausgewählt und konstruiert wurden. Darüber hinaus zeigen (2) und (3), dass vor allem die Peakhöhe von bestimmten chemischen Spezies aussagekräftige Merkmale für die Vorhersage bilden. Das liegt vermutlich daran, dass sich die chemische Zusammensetzung der Plastikarten mit Ausnahme der Stöchiometrie stark ähnelt [64]. Insgesamt erscheint eine Dimensionsreduktion, die darauf ausgelegt ist, stöchiometrische Informationen in Form von Peakhöhen aus den Spektren zu extrahieren, ein vielversprechender Ansatz. Daher wird im zweiten Teil dieser Arbeit eine Methode zur Detektion von Signalpeaks in LIBS-Spektren vorgestellt. Dies soll dabei helfen, Merkmale wie Peakhöhe, -breite oder -fläche aus den LIBS-Spektren zu extrahieren und damit die Klassifikation der Plastikart von Mikroplastik verbessern und vereinfachen. In Kombination mit verbesserten Messmethoden zur Quantifizierung der Mikroplastikverteilung in Flüssen soll so ein Beitrag zur präziseren Lokalisierung von Mikroplastikquellen und zur Bewertung der Rolle von Flüssen beim Transport von Mikroplastik in die Meere geleistet werden, sodass langfristig gezielte Maßnahmen zur Eindämmung der Mikroplastikemissionen möglich werden.

[1] Englisch: Principal Component Analysis (PCA)

Teil I

Intrinsische und extrinsische Einflussfaktoren auf die Verteilung von Mikroplastik

Kapitel 2

Intrinsische und Extrinsische Messungenauigkeiten

Ein Hauptziel von Mikroplastikstudien an Flüssen ist das Ausmaß der Kontamination mit Mikroplastik zu messen und darüber hinaus Quellen, Senken und Umwelteinflussfaktoren zu bestimmen, welche die Verteilung beeinflussen [7]. Die Signifikanz von Studienergebnisse wird durch die zugrundeliegenden Messergebnisse und deren Genauigkeit bestimmt. Aus diesem Grund ist es essenziell die Größe der Messunsicherheiten zu quantifizieren, um Vertrauen in die Studienergebnisse zu schaffen. Im Folgenden werden daher mögliche Messunsicherheiten besprochen und die Unterscheidung zwischen intrinsischen und extrinsischen Quellen für Messunsicherheiten eingeführt. Diese Unterscheidung hat ihren Ursprung in der Biologie [71], ist jedoch auch außerhalb dieses Kontexts nützlich - wie nachfolgend gezeigt wird - um unterschiedliche Arten von Messunsicherheiten zu identifizieren. Im Mikroplastik Kontext kann man extrinsische Messunsicherheiten als die Diskrepanz zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Wert definieren, die durch schwankende Umwelteinflüsse verursacht werden. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass die Beschaffenheit des Flussbetts einen Einfluss auf die kritische Scherspannung hat, welche ausreichend ist um ein Mikroplastikteilchen aus dem Sediment zu remobilisieren [72]. Eine Auswahl weiterer Faktoren, welche die Dynamik von Mikroplastik in Flüssen beeinflussen, wird ausführlich in [73] diskutiert. Weil Flüsse sehr variable Ökosysteme mit stark räumlich und zeitlich variierenden Strömungsfeldern sind [74], ist es schwierig zwei Proben (Wasser oder Sediment) unter exakt gleichen Bedingungen zu entnehmen. In der Folge können beide Proben sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern, was Gegenstand der Diskussion von Kapitel 3 ist. Im Gegensatz zu extrinsischen Messunsicherheiten kann man intrinsische Messunsicherheiten als die Diskrepanz zwischen gemessenem und tatsächlichem Wert definieren, die durch rein statistische Fluktuationen bei der Untersuchung einer größeren Population auf Basis einer Stichprobe entstehen. Diese Art von Messunsicherheit ist durch Abweichungen vom wahren Wert aufgrund des natürlichen Zufalls gekennzeichnet, der mit der Messung einer Teilmenge repräsentativ für die Gesamtpopulation (unvollständige Daten) verbunden ist. Das bedeutet, solang die Population nicht vollständig gemessen wird, bleiben Messabweichungen durch intrinsische Messunsicherheiten erhalten, selbst wenn man mehrere Messungen unter den exakt gleichen Bedingungen ausführen könnte. Im Folgenden soll die Bestimmbarkeit von intrinsischen und extrinsischen Messunsicherheiten für unterschiedliche Probenarten untersucht werden, wobei speziell Einzelproben sowie

zusammengesetzte und kollokierte Proben miteinander verglichen werden. Im Zusammenhang mit zusammengesetzten Proben wird zudem ein Fehler erörtert, der in aktuellen Studien vermehrt auftritt und die Abschätzung der Messunsicherheit betrifft. Darüber hinaus wird der Effekt von statistischen Fluktuationen auf die Genauigkeit der Anzahl-Größenverteilung[1] von Mikroplastik analysiert und eine mathematische Formel zur Abschätzung erwartbarer Abweichungen hergeleitet. Dies leistet einen Beitrag zu einer zuverlässigeren Interpretation von Messergebnissen.

2.1 Messunsicherheiten in Größenverteilungen

Im Folgenden wird angenommen, dass die Größenverteilung von Mikroplastikteilchen einem Potenzgesetz folgt $f(x) \sim x^{-\alpha}$ [75], mit der Teilchengröße x und einem geschätzten Exponenten $\alpha = 1.6 \pm 0.5$ [76]. Eine Potenzgesetzverteilung[2] ist inhärent schwierig zu Messen, weil größere Teilchen zunehmend seltener werden [77, 78]. Mikroplastik Sediment Studien sind sehr zeitaufwändig und typische Proben enthalten nur wenige hundert Teilchen. Dadurch sind typische Probengrößen klein, sodass damit einhergehende statistische Fluktuationen einen großen Teil zu beobachtbaren Messunsicherheiten beitragen. Um dies zu untersuchen, wird im Folgenden ein einfaches Monte Carlo Experiment durchgeführt, in dem Teilchengrößen von einer Potenzgesetzverteilung gezogen und anschließend in typische Größenkategorien einsortiert werden. Jedes Experiment simuliert dabei die Anzahl-Größenverteilung einer Stichprobe. Anschließend wir das Experiment mehrfach wiederholt, um mehrere Stichproben von derselben zugrundeliegenden Verteilung zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.1a dargestellt. Man kann erkennen, dass die gemessene Teilchenzahl in allen drei Größenklassen um mindestens ± 10 Teilchen um den Mittelwert herum schwankt. Die Simulationsergebnisse zeigen somit signifikante Schwankungen, obwohl alle Stichproben unter identischen Bedingungen ermittelt wurden. Beispielsweise enthält die Stichprobe mit den wenigsten Teilchen in Klasse S nur 122 Teilchen, jene mit den meisten jedoch 148. Da alle Stichproben insgesamt 200 Teilchen enthalten, sind die verbleibenden 78 respektive 52 Teilchen in die Größenklassen M und L einsortiert. Obwohl diese beiden Stichproben somit sehr unterschiedlich erscheinen, wurden sie unter identischen Bedingungen erzeugt, also explizit ohne den Einfluss zusätzlicher extrinsischer Messunsicherheiten. Die Unterschiede stammen somit ausschließlich aus inhärenten statistischen Fluktuationen (intrinsische Messunsicherheiten).

Als nächstes kann man sich den Einfluss der Stichprobengröße auf die Standardabweichung der Teilchenzahl in jeder Größenklasse anschauen. Dazu wiederholt man dasselbe Monte Carlo Experiment jedoch mit unterschiedlicher Stichprobengröße. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.1b dargestellt. Man kann erkennen, dass die Standardabweichung in der doppelt-logarithmischen Darstellung linear mit der Stichprobengröße ansteigt. Außerdem steigt die Standardabweichung nur um eine Größenordnung für alle zwei Größenordnungen, die die Stichprobengröße ansteigt. Das ist ein allgemein bekannter Zusammenhang aus der Statistik, denn daraus folgt $\sigma \sim \sqrt{n}$, wobei σ die Standardabweichung und n die Stichprobengröße

[1] Englisch: Number-size distribution
[2] Englisch: Power-law distribution

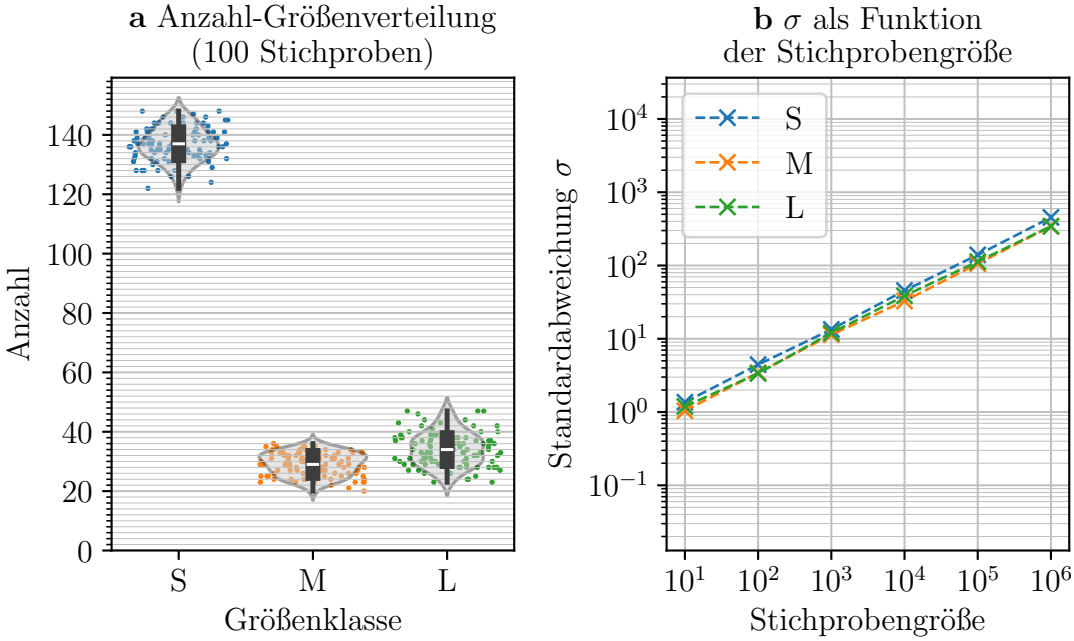


Abbildung 2.1: **Effekt von intrinsischen Messunsicherheiten auf die Anzahl-Größenverteilung von Mikroplastikteilchen. a** Anzahl-Größenverteilung von 100 Stichproben mit jeweils 200 Teilchen. Dabei ist jede Stichprobe das Ergebnis eines Monte Carlo Experiments in dem die Teilchengröße für alle Teilchen gemäß einer Potenzgesetzverteilung ($\alpha = 1.6$) zufällig bestimmt werden und anschließend nach ISO 24187 Standard in drei Größenklassen (S, M, L) kategorisiert werden: Die Klasse S umfasst Teilchen mit einer Größe von 0.1 mm bis 0.5 mm, M von 0.5 mm bis 1 mm und L von 1 mm bis 5 mm. **b** Standardabweichung jeder Größenklasse als Funktion der Stichprobengröße mit doppelt-logarithmischen Achsen.

bezeichnet. Das bedeutet insbesondere, dass größere Stichproben kleinere relative Abweichungen haben beziehungsweise, dass sich die Auswirkungen von intrinsischen Messunsicherheiten reduzieren.

Die vorangegangene Diskussion zeigt, dass intrinsische Messunsicherheiten ein unvermeidbarer Aspekt des Messprozesses sind. Obwohl die Effekte durch größere Stichprobengrößen verringert werden können, ist dies in der Praxis nicht immer möglich, denn größere Stichproben erfordern signifikant mehr Arbeitsaufwand und sind daher nicht immer umsetzbar. Daher ist es wichtig, dass Forschende sich dieser Einschränkungen bewusstwerden und die daraus resultierenden Auswirkungen bei der Planung von Messstudien sowie bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigen. Um dabei zu helfen, wird im Folgenden eine Abschätzung der zu erwartenden Teilchenzahlen pro Größenklasse sowie deren Standardabweichung als Folge von intrinsischen Messunsicherheiten präsentiert. Diese Abschätzung ist wichtig für die Beurteilung, ob Unterschiede zwischen Messergebnissen signifikant sind oder nicht.

Wie bereits oben erwähnt, folgt die Anzahl-Größenverteilung von Mikroplastikteilchen typischerweise einer Potenzgesetzverteilung [75]

$$\mathrm{pdf}(x) \sim Cx^{-\alpha} \text{ with } 0 < \alpha \neq 1, \tag{2.1}$$

mit einer noch zu bestimmenden Normalisierungskonstanten C. Im Folgenden bezeichnet $x_{\min}$ die kleinstmögliche messbare Teilchengröße. Diese wird typischerweise durch die Siebgröße des kleinsten Siebs in einer Siebkaskade zur Größenfraktionierung festgelegt. Die Obergrenze für die Teilchengröße wird hingegen mit $x_{\max}$ bezeichnet und stimmt typischerweise mit der allgemein gebräuchlichen Obergrenze für die Klassifikation von Mikroplastik in Höhe von 5 mm überein. Damit ergibt sich folgende Normalisierungsbedingung

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \mathrm{pdf}(x)dx \stackrel{!}{=} 1,$$

sodass

$$\mathrm{pdf}(x) = \frac{(1-\alpha)x^{-\alpha}}{x_{\max}^{1-\alpha} - x_{\min}^{1-\alpha}}. \tag{2.2}$$

Bezeichnet man weiterhin mit a und b die untere respektive obere Grenze einer Größenklasse, kann man mithilfe der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\mathrm{pdf}(x)$ den Anteil der Teilchen einer Stichprobe bestimmen, welcher in die entsprechende Größen-Klasse einkategorisiert wird. Dazu berechnet man die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Größe eines Teilchens innerhalb der Grenzen der Größenklasse befindet. Hierfür integriert man die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion über den Größenbereich, der von einer Größenklasse eingeschlossen wird

$$P(a \leq x < b) = \int_a^b \mathrm{pdf}(x)dx = \frac{b^{1-\alpha} - a^{1-\alpha}}{x_{\max}^{1-\alpha} - x_{\min}^{1-\alpha}}. \tag{2.3}$$

Als nächstes kann man die Kategorisierung von n Teilchen in Größenklassen als eine Sequenz von n Bernoulli Experimenten beschreiben. Zur Erinnerung: Ein Bernoulli Experiment ist ein Experiment mit nur zwei möglichen Ausgängen. In diesem Fall gibt es für jedes Teilchen und jede Größenklasse nur die zwei Optionen, dass die Größe des Teilchens in die Größenklasse passt oder nicht. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten sind p und $q = 1-p$, wobei sich p nach Formel (2.3) berechnen lässt. Nachdem man alle Teilchen in Größenklassen einsortiert hat, zählt man die Zahl der Teilchen in jeder Größenklasse. Dann bezeichnet k die Anzahl der Teilchen in einer der Größenklassen. Die Verteilung von k in einer Sequenz aus n Bernoulli Experimenten ist durch die Binomialverteilung gegeben. Das bedeutet, dass der Erwartungswert sowie die Varianz von k gegeben sind durch

$$\mathbb{E}(k) = np \tag{2.4}$$

$$\mathbb{V}\mathrm{ar}(k) = npq. \tag{2.5}$$

Wendet man dies auf das Abbildung 2.1 zugrundeliegende Monte Carlo Experiment an, erwartet man (69 %, 14 %, 17 %) der Teilchen in den Größenklassen (S, M, L). Für eine Stichprobengröße von 200 Teilchen bedeutet dies, dass man 137, 29 und 34 Teilchen mit einer Standardabweichung von 7, 5 und 5 in jeder Größenklasse erwartet. Ein Vergleich mit den Ergebnissen in Abbildung 2.1a zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

2.2 Vergleich unterschiedlicher Probenentnahmestrategien

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass bei kleinen Stichprobengrößen der Effekt von intrinsischen Messunsicherheiten nicht ignoriert werden kann und es wurden Formeln zur Abschätzung der resultierenden Messunsicherheit präsentiert. In diesem Kapitel wird es darum gehen, mit welchen Probenentnahmestrategien man den Effekt von extrinsischen Messunsicherheiten quantifizieren kann. Viele Studien haben sich den Einfluss verschiedener Umweltfaktoren auf die Bewegung und somit Verteilung von Mikroplastik angeschaut; eine Zusammenfassung findet sich in [73]. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass viele Einflussfaktoren des Mikroplastiktransports noch immer nur sehr unzureichend verstanden werden, selbst in großem Maßstab. Darüber hinaus ist die (Werte-) Verteilung der zugrundeliegenden Umweltfaktoren häufig selbst komplex und unbekannt. In der Folge ist eine quantitative Abschätzung der Einflussstärke von extrinsischen Messunsicherheiten auf die Ergebnisse von Mikroplastikstudien nicht möglich. Aus diesem Grund ist es unerlässlich die lokale Varianz der Mikroplastikverteilung durch empirische Methoden explizit zu Messen. Zu diesem Zweck werden in diesem Kapitel drei Probenentnahmestrategien daraufhin untersucht, ob sie geeignet sind den Effekt von extrinsischen Messunsicherheiten explizit zu messen. Anschließend wird in Kapitel 3 der Einfluss von extrinsischen Messunsicherheiten auf die Verteilung von Mikroplastik qualitativ analysiert, wobei der Fokus darauf gelegt wird, entlang von welchen Richtungen (in oder quer zur Fließrichtung oder vertikal) und aus welchem Medium (Wasser oder Sediment) Proben entnommen werden sollten, um die Mikroplastikkonzentration in einem Flussabschnitt auch unter dem Einfluss extrinsischer Messunsicherheiten präzise zu quantifizieren.

Um fortzufahren wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Probenarten gegeben, die in der folgenden Diskussion kritisch betrachtet werden. Ausführliche Details zu Probenentnahmestrategien kann man zum Beispiel in [79] finden. Eine Einzelprobe ist eine Probe, die an einem einzigen Ort aus dem Wasser oder Sediment entnommen wird. Die Ergebnisse sind eine Momentaufnahme der Bedingungen an dem Ort und zu der gegeben Zeit der Probenentnahme. Bei einer zusammengesetzten Probe werden mehrere Einzelproben aus einem Flussabschnitt zu einer einzelnen Probe zusammengesetzt und anschließend homogenisiert (mischen). Die Ergebnisse repräsentieren die gemittelte Mikroplastikkonzentration in diesem Flussabschnitt zum Zeitpunkt der Probenentnahme. Kollokierte Proben[3] sind mehrere Einzelproben aus dem gleichen Flussabschnitt, die getrennt voneinander aber in geringem Abstand zueinander über den Flussabschnitt verteilt gemessen werden. Sie werden anschließend nicht gemischt, sondern getrennt voneinander analysiert und dienen dazu die lokale Variation der Mikroplastikkonzentration zu messen. Nachfolgend werden diese drei unterschiedlichen Probenentnahmestrategien auf ihre Eignung zur Quantifizierung extrinsischer Messunsicherheiten bewertet.

Einzelproben Eine einzelne Probe aus einem Flussabschnitt ist ungeeignet, um die Mikroplastikkonzentration zu bestimmen, da es keine Möglichkeit gibt die Mes-

[3] Englisch: Collocated Samples

sunsicherheiten explizit zu Messen, denn dafür sind mehrere Proben notwendig. Man kann zwar die intrinsische Messunsicherheit unter Annahme der zugrundeliegenden Größenverteilung (Exponent α, vgl. Formel 2.2) und der Stichprobengröße abschätzen (siehe Formel 2.5) aber extrinsische Messunsicherheiten sind nicht ermittelbar. Mit Ausnahme von Screening-Studien, in denen nur die Existenz oder Nichtexistenz von Mikroplastik an einem Ort nachgewiesen werden soll, können Einzelproben nicht empfohlen werden.

Zusammengesetzte Proben Im Vergleich zu Einzelproben ist der Messaufwand bei zusammengesetzten Proben erhöht, aber die anschließende Analyse (was der zeitintensivere der beiden Schritte ist) wird dadurch nicht aufwendiger, weil nach wie vor nur eine Probe analysiert werden muss. Das ist ein großer Vorteil von zusammengesetzten Proben gegenüber kollokierten Proben. Darüber hinaus sind sie robuster gegen Ausreißer und liefern zuverlässigere und repräsentativere Ergebnisse als Einzelproben, weil sie aus mehreren Proben von verschiedenen Orten oder Zeiten zusammengesetzt werden [54]. Der Nachteil ist allerdings, dass durch das Mischen der Bestandteile die Information über die Teilchenzahlen in den jeweiligen Bestandteilen verloren geht. Das macht es unmöglich extrinsische Messunsicherheiten zu bestimmen. Das bedeutet, obwohl zusammengesetzte Proben robuster sind und im Vergleich zu Einzelproben bessere Ergebnisse liefern, bleibt die Signifikanz beziehungsweise Zuverlässigkeit des Messergebnisses unsicher, solange der Einfluss extrinsischer Messunsicherheiten nicht explizit quantifiziert werden kann.

Unglücklicherweise werden in der Literatur im Zusammenhang mit zusammengesetzten Proben teilweise Fehler bei der Abschätzung der Messunsicherheit begangen, die zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Unsicherheit führen: Mehrere Studien haben versucht die Unsicherheit zusammengesetzter Proben abzuschätzen, indem sie diese nach dem Homogenisieren (Mischen) wieder in kleinere Subproben unterteilen [26, 50, 51, 52]. Danach werden die Subproben einzeln verarbeitet und analysiert und anschließend die Messunsicherheit aus der Abweichung der Ergebnisse der Subroben zueinander bestimmt. Allerdings fängt dieses Vorgehen nur den Effekt von intrinsischen Messunsicherheiten ein. Genau wie beim Monte Carlo Experiment in Kapitel 2.1 resultieren die so gemessenen Abweichungen nur aus statistischen Fluktuationen, die dadurch Zustandekommen, dass man mit mehreren Stichproben (Subproben) die Mikroplastikkonzentration von der gesamten Probe versucht zu schätzen. Angenommen, die Messung der zusammengesetzten Probe erfolgt der Definition entsprechend durch das Kombinieren vollständig separierter und unabhängiger Subproben. Wenn man berücksichtigt, dass Flüsse sehr variable Ökosysteme sind, ist davon auszugehen, dass sich die Umwelteinflüsse zwischen den Probenentnahmeorten sehr wahrscheinlich unterscheiden. In der Folge wird sich auch die Zahl der Mikroplastikteilchen in den Subproben unterscheiden. Allerdings kann man annehmen, dass die Teilchen nach sorgfältigem Mischen der Subproben (beim Zusammensetzen zu einer Gesamtprobe) vollständig gleichmäßig in der gesamten Probe verteilt sind. Die Unterschiede zwischen den Subproben (aus denen die gesamte Probe zusammengesetzt wurde), welche Informationen über die unterschiedlichen Umwelteinflüsse widerspiegeln, gehen durch das Mischen irreversibel verloren. Aus diesem Grund sind alle Abweichungen zwischen Subproben, die man nach dem Mischen bestimmt, einzig auf intrinsische Messunsicherheiten zurückzuführen. Daher wird mit dieser Methode

die tatsächliche Messunsicherheit der Ergebnisse unterschätzt, weil nur intrinsische und keine extrinsischen Messunsicherheiten berücksichtigt werden.

Kollokierte Proben Aus den oben genannten Gründen, können zuverlässige Messergebnisse mit quantifizierbaren Messunsicherheiten nur mit Hilfe von kollokierten Proben ermittelt werden. Durch mehrere unabhängige Proben aus einem Flussabschnitt, kann die Messunsicherheit vollumfänglich quantifiziert werden, sodass sowohl intrinsische als auch extrinsische Messunsicherheiten in Summe berücksichtigt werden. Durch hybride Ansätze, die zusammengesetztes und kollokatives Messen kombinieren, kann das Zeit-Nutzen Verhältnis darüber hinaus optimiert werden. Indem man jede kollokierte Probe aus mehreren Subproben zusammensetzt, kann man mit weniger zu analysierenden Proben trotzdem eine hohe räumliche Abdeckung gewährleisten. Die Messunsicherheit, die sich schließlich aus den Abweichungen der kollokierten Proben zueinander ergibt, berücksichtigt dann sowohl intrinsische als auch extrinsische Messunsicherheiten. Gleichzeitig werden extrinsische Messunsicherheiten durch das zusammensetzen der Proben aus mehreren Subproben reduziert. Insgesamt erweist sich diese Art der Messung als optimal, was auch durch andere Studien [53, 54] bestätigt wird.

Zwischenfazit Im vorangegangenen Kapitel wurden intrinsische und extrinsische Messunsicherheiten definiert und eine quantitative Analyse des Ursprungs und Einflusses von intrinsischen Messunsicherheiten auf Messergebnisse geliefert. Am Anfang dieses Kapitels wurden Gründe genannt, warum eine quantitative Analyse von extrinsischen Messunsicherheiten deutlich komplexer und allgemein kaum möglich ist. Daher müssen die Auswirkungen von extrinsischen Messunsicherheiten explizit gemessen werden. Unter drei möglichen Probenentnahmestrategien hat sich nur das Messen kollokierter Proben als eine geeignete Methode zur vollständigen Quantifizierung von Messunsicherheiten herausgestellt.

Kapitel 3

Sedimentations- und Boxmodell

Im vorherigen Kapitel wurden intrinsische und extrinsische Messunsicherheiten definiert und ihr Einfluss auf die Bestimmung der Mikroplastikkonzentration in Flussabschnitten erörtert. Dort wurde zudem erläutert, dass extrinsische Messunsicherheiten durch Schwankungen von Umweltfaktoren entstehen, deren Ursachen und Wirkungen auf die Mikroplastikverteilung sehr komplex sind und daher außerhalb des Fokus dieser Arbeit liegen. Da eine quantitative Analyse dieser Zusammenhänge nicht möglich ist, konzentriert sich das vorliegende Kapitel auf eine qualitative Untersuchung. Dazu werden im Folgenden alle Schwankungen von Umwelteinflüssen, die einen Einfluss auf die Mikroplastikverteilung haben und dadurch extrinsische Messunsicherheiten verursachen, unter dem Begriff extrinsisches Rauschen zusammengefasst. Nachfolgend wird qualitativ analysiert, wie extrinsisches Rauschen die räumliche Verteilung von Mikroplastik beeinflussen kann (ohne die Ursache und Wirkung dabei zu quantifizieren). Aus den gewonnenen Erkenntnissen werden anschließend Messstrategien abgeleitet, welche die extrinsischen Messunsicherheiten minimieren und dadurch die Bestimmung der Mikroplastikkonzentration präziser machen. Für die Untersuchung werden zwei komplementäre Modelle eingesetzt:

(1) ein lagrange'sches Random-Walk[1] Teilchenverfolgungsmodell (im folgenden Sedimentationsmodell genannt), welches die Bewegung von individuellen Teilchen unter Beachtung von Advektion und Dispersion sowie Sedimentation und Erosion simuliert und

(2) ein Ratengleichungsmodell (im Folgenden als Boxmodell bezeichnet), welches die Gesamtkonzentrationen von Mikroplastik in Wasser und Sediment anhand deterministischer Bilanzgleichungen erfasst.

Obwohl beide Modelle verschiedene Ansätze verfolgen und dadurch unterschiedliche Vorteile mit Bezug auf die Größenordnung, Auflösung und das Ziel der Analyse bieten, wird im weiteren Verlauf auch gezeigt, dass beide Modelle zu identischen makroskopisch-beobachtbaren Ergebnissen (Teilchenzahl im Wasser und Sediment) konvergieren. Das Sedimentationsmodell ist ein algorithmischer Ansatz, welcher individuelle Teilchenbewegungen durch diskrete und probabilistische Schritte in kleinen Zeitschritten simuliert. Die Trajektorie von jedem Teilchen wird durch lokale Regeln bestimmt und das gesamte Teilchensystem entwickelt sich durch den kumulativen Effekt aller mikroskopischen Prozesse. Dadurch hilft das Sedimentationsmodell dabei

[1] Deutsch: Irrfahrt. In der deutschsprachigen Fachliteratur wird jedoch häufig die englische Bezeichnung beibehalten – so auch in dieser Arbeit.

makroskopische Beobachtungen aus dem Verhalten individueller Teilchen abzuleiten. Im Gegensatz dazu vernachlässigen die Ratengleichungen des Boxmodells das Verhalten individueller Teilchen und modelliert stattdessen das Gesamtverhalten des Systems durch deterministische ordinäre Differentialgleichungen. Diese beschreiben - durch Raten, welche über alle Teilchen gemittelte werden - wie sich die Teilchenzahlen über die Zeit verändern. Dieser Ansatz vernachlässigt somit mikroskopische Details zugunsten analytischer Nachvollziehbarkeit, was wiederum erlaubt das Verhalten von makroskopischen Beobachtungen zu berechnen und erklären. Zeigt man, dass beide Modelle zu denselben Ergebnissen konvergieren, unterstreicht dies die Konsistenz der Ansätze und die Robustheit der Ergebnisse. Außerdem haben beide Modelle nur wenige Parameter, deren Werte die ausschließlich qualitativen Ergebnisse, die später in diesem Kapitel präsentiert werden, nicht beeinflussen. Im Folgenden werden zunächst beide Modelle eingeführt (siehe Kapitel 3.1 und 3.2) und dann in Kapitel 3.3 anhand eines geraden Kanals exemplarisch besprochen. Danach wird in Kapitel 3.4 gezeigt, dass - obwohl beide Modelle eher allgemeiner Natur sind - sie dazu genutzt werden können, experimentelle Beobachtungen zu interpretieren. Schließlich werden in den Kapiteln 3.5 und 3.6 der Einfluss extrinsischen Rauschens auf die Verteilung von Mikroplastik erörtert und daraus Schlussfolgerungen gezogen, wie man diesen Einfluss durch geeignete Probenentnahmestrategien verringern kann.

3.1 Sedimentationsmodell

Lagrange'sche Random-Walk Teilchenverfolgungsmodelle wurden erfolgreich eingesetzt, um den Sedimenttransport, also den Transport von Sedimentpartikeln in Flüssen, zu beschreiben [80, 81]. Dieser Ansatz wird nun generalisiert, um die fundamentalen Eigenschaften des Transports und der Verteilung von Mikroplastik in Flüssen zu untersuchen. Das hier vorgestellte Modell basiert dabei auf dem lagrange'schen Random-Walk Teilchenverfolgungsmodell von Lane und Prandle [80]. Dabei werden die folgenden Teilchenprozesse simuliert: (1) Teilchenbewegung durch Advektion und Diffusion, (2) Sedimentation und (3) Erosion. Hier ein kurzer Überblick: In jedem Simulationsschritt setzt sich die Teilchenbewegung durch einen Advektions- und einen Diffusionsschritt zusammen. Im Advektionsschritt folgen die Teilchen horizontal dem Geschwindigkeitsfeld des Flusses. Gleichzeitig steigen oder sinken sie in vertikaler Richtung, je nach resultierender Kraft aus Gravitation und Auftrieb, in Abhängigkeit von ihrer Dichte. Im Diffusionsschritt bewegen sich die Teilchen in eine zufällige Richtung um eine Schrittlänge, die sich aus dem Diffusionskoeffizienten und dem Zeitschritt bestimmt. Sedimentation und Erosion werden ebenfalls berücksichtigt. Teilchen sedimentieren, wenn sie in einem Advektionsschritt mit dem Sediment in Kontakt kommen. Dann verbleiben sie an der aktuellen Position und reichern in jedem Zeitschritt Erosionspotenzial an. Sobald das Erosionspotenzial eines Teilchens dessen Masse übertrifft, wird es durch Erosion vom Sediment zurück ins Wasser entlassen. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte im Detail erklärt.

Das Geschwindigkeitsfeld des Flusses an der Position $\vec{r}$ wird mit $\vec{u}(\vec{r})$ bezeichnet. Zur Vereinfachung wird ein Flachwasseransatz verfolgt, bei dem angenommen wird, dass die vertikalen Geschwindigkeitskomponenten (z-Richtung) signifikant kleiner sind als die horizontalen. In der Folge wird $\vec{u}_z = 0$ gesetzt. Des Weiteren wird

in Simulationen mit einem geraden Kanal ein uniformes Geschwindigkeitsprofil in longitudinale Richtung angenommen. Für gekrümmte Flussgeometrien wurde das Geschwindigkeitsfeld mit der Strömungssimulationssofware Nays2D+ in iRIC [82] bestimmt. In horizontaler Richtung folgt das Teilchen dann der Geschwindigkeit des Feldes an seiner Position. In vertikaler Richtung sinkt oder steigt es mit der Geschwindigkeit w_s. Deren Wert hängt dabei von der dichte des Teilchens ab, wobei Teilchen mit einer höheren Dichte als Wasser sinken und solche mit einer geringeren in Richtung der Wasseroberfläche steigen. Die Diffusionslänge l ergibt sich gemäß

$$l = \sqrt{2K\Delta t},$$

mit dem Eddy-Dissusionskoeffizienten K und dem Simulationszeitschritt Δt. Weil der Eddy-Diffusionskoeffizient in jede Raumrichtung unterschiedliche Werte annehmen kann, wird l für jede Raumrichtung individuell bestimmt. Beispielsweise ergibt sich für die z-Richtung $l_z = \sqrt{2K_z\Delta t}$ und analog für x und y. Insgesamt ergibt sich in jedem Zeitschritt folgende komponentenweise Teilchenverschiebung

$$\begin{aligned}
\Delta\vec{r}_x &= \vec{u}_x\Delta t + l_x\mathcal{N}(0,1)\\
\Delta\vec{r}_y &= \vec{u}_y\Delta t + l_y\mathcal{N}(0,1)\\
\Delta\vec{r}_z &= w_s\Delta t + l_z\mathcal{N}(0,1).
\end{aligned}$$

Dabei wird Diffusion durch eine Zufallszahl $\mathcal{N}(0,1)$ aus der Standardnormalverteilung simuliert.

Wie bereits weiter oben erwähnt, bewegen sich nur die Teilchen im Wasser, während solche im Sediment an ihrem aktuellen Ort verweilen und stattdessen Erosionspotenzial $\Delta\varphi$ ansammeln. Der Wert von $\Delta\varphi$ ist dabei eine Funktion der Flussbettreibung f, Teilchendichte ρ und Geschwindigkeit des Flusses am Ort des Teilchens u und ergibt sich aus

$$\Delta\varphi = \gamma f \rho u^2. \tag{3.1}$$

Der Parameter γ ist ein freier Modellparameter, welcher die Gesamtkonzentration von Mikroplastikteilchen im Sediment bestimmt, wobei kleinere Werte die Konzentration reduzieren und größere erhöhen. In jedem Simulationszeitschritt werden nun nacheinander folgende Schritte durchgeführt:

1. Das Erosionspotenzial der Teilchen im Sediment wird erhöht.
2. Teilchen, deren Erosionspotenzial die Masse übersteigt, werden mit einer Höhe $z = l_z\mathcal{N}(0,1)$ zurück ins Wasser entlassen.
3. Die Teilchenbewegung durch Advektion wird berechnet und die Teilchen entsprechend bewegt.
4. Teilchen, deren z-Position nun unterhalb der Sediment-Wasser-Grenze liegt, sedimentieren.
5. Für die übrigen Teilchen wird die Teilchenbewegung durch Diffusion berechnet und die Teilchen entsprechend bewegt.

Nach jedem Zeitschritt werden an allen Grenzflächen - mit Ausnahme der Sediment-Wasser-Grenze im Advektionsschritt (siehe Schritt 4) - elastische Randbedingungen auf die Teilchen angewendet, die andernfalls den Fluss verlassen würden.

Die Vorhersagen des Modells sind von (1) der Verteilung der Flussbettreibung, (2) dem Geschwindigkeitsfeld, (3) dem Eddy-Diffusionskoeffizienten und (4) der Sinkgeschwindigkeit der Teilchen abhängig. Die Verteilung der Flussbettreibung ist nur sehr schwierig messbar und wird in der Regel aus gemessenen Fließgeschwindigkeiten ermittelt [83]. Das Geschwindigkeitsfeld und die Eddy-Diffusionskoeffizienten können mit Hilfe einer Strömungssimulationssofware bestimmt werden und die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen kann entweder direkt gemessen oder zum Beispiel mit der Stokes-Gleichung approximiert werden. Die genauen Werte dieser Parameter oder ihre funktionalen Abhängigkeiten sind für die nachfolgende Diskussion jedoch von untergeordneter Bedeutung, da die noch zu besprechenden Beobachtungen (siehe Kapitel 3.3 und 3.5) parameterunabhängig sind.

3.2 Boxmodell

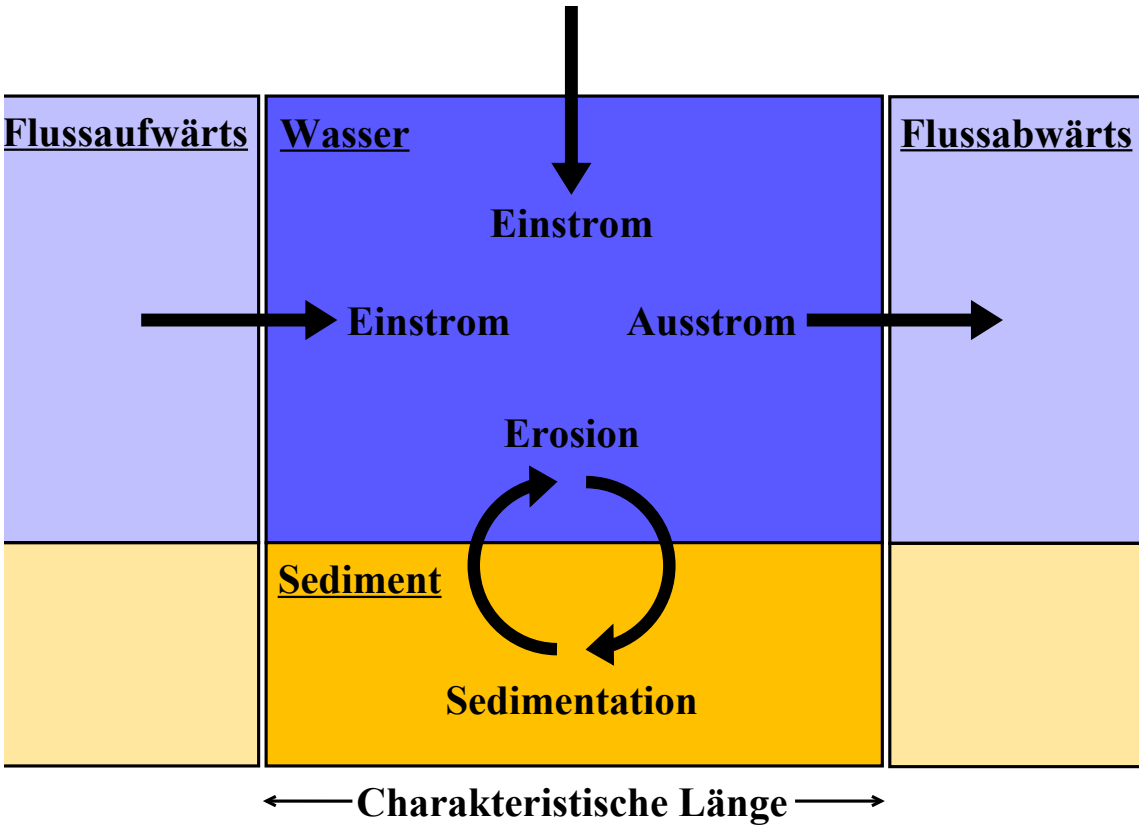


Abbildung 3.1: **Schematische Darstellung des Boxmodells.** Ein Fluss wird in kleine diskrete Abschnitte unterteilt und es mögliche Prozesse, welche die Teilchenzahl im Wasser und Sediment verändern können, werden durch Pfeile dargestellt. Teilcheneinstrom ins Wasser ist dabei durch den Einstrom von Teilchen aus flussaufwärts gelegenen Abschnitten sowie der Umgebung als auch durch Erosion von Teilchen aus dem Sediment möglich. Teilchenausstrom in flussabwärts gelegene Abschnitte ist ebenfalls möglich. Teilcheneinstrom in das Sediment ist nur durch Sedimentation von Teilchen aus dem Wasser möglich.

Das Boxmodell ist ein einfaches Ratengleichungsmodell, welches die zeitliche Ent-

wicklung von Mikroplastik-Teilchenzahlen im Wasser und Sediment in einem kleinen homogenen Flussabschnitt beschreibt. Das hier vorgestellte Modell ist dabei ähnlich zum Boxmodell von Kaandorp et al. [84], welches die Mikroplastikverteilung im Meer beschreibt. Zur Herleitung wird ein Fluss in kleine diskrete Abschnitte unterteilt. Für genügend kleine Abschnitte kann man nämlich annehmen, dass die physikalischen Eigenschaften im jeweiligen Abschnitt nur gering variieren, sodass man sie als konstant betrachten kann. In diesem Fall kann man außerdem annehmen, dass die Sedimentations- und Erosionsratenkoeffizienten, welche im allgemeinen Funktionen dieser physikalischen Eigenschaften sind, ebenfalls konstant sind. Unter diesen Bedingungen kann man die Zahl der Teilchen in jedem Flussabschnitt durch zwei gekoppelte Differenzialgleichungen beschreiben; eine für die Zahl im Wasser, die andere für die im Sediment. Im Folgenden wird die Anzahl der Teilchen im Wasser mit n_w und im Sediment mit n_s bezeichnet. Die Koeffizienten für Sedimentation und Erosion erhalten die Symbole λ_sed beziehungsweise λ_eros. Weiterhin steht u für die Flussgeschwindigkeit und l definiert die charakteristische Länge, also die Ausdehnung des Flussabschnitts in Fließrichtung. Abschließend wird noch ein (im Allgemeinen) zeitabhängiger Teilcheneinstrom $j_\mathrm{in}(t)$ berücksichtigt. Insgesamt erhält man das folgende System aus Ratengleichungen

$$\frac{dn_\mathrm{w}}{dt} = j_\mathrm{in} + \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s} - \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \frac{u}{l} n_\mathrm{w} \tag{3.2}$$

$$\frac{dn_\mathrm{s}}{dt} = \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}. \tag{3.3}$$

In Abbildung 3.1 ist eine schematische Darstellung des Boxmodells zu sehen. Jeder Flussabschnitt wird darin durch zwei Kästen repräsentiert – einen Kasten (oder auch Box) für das Wasser und einen für das Sediment – was dem Modell seinen Namen „Boxmodell“ verleiht. Darüber hinaus werden mögliche Teilchenpfade dargestellt. Der Kasten für das Wasser zeigt dabei alle Prozesse, welche die Teilchenzahl im Wasser verändern. Dies Umfasst Teilchenzufuhr durch Einstrom oder Erosion sowie Teilchenverlust durch Ausstrom oder Sedimentation. Die entsprechenden Terme in Gleichung (3.2) von links nach rechts sind Teilcheneinstrom $j_\mathrm{in}(t)$, Erosion $\lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}$, Sedimentation $\lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w}$ und Ausstrom $-\frac{u}{l} n_\mathrm{w}$. Dabei berücksichtigt $j_\mathrm{in}(t)$ zwei verschiedene Arten von Einstrom: (1) den von Teilchen, die bereits in dem Fluss waren und deren Pfad durch den durch Gleichung (3.2) beschriebenen Flussabschnitt führt und (2) den von zusätzlichen Teilchen, die aus der Umgebung in den Flussabschnitt einströmen. Des Weiteren lässt sich der Term $-\frac{u}{l} n_\mathrm{w}$ für den Ausstrom wie folgt herleiten: In jedem Zeitschritt Δt bewegen sich alle Teilchen um eine Strecke $\Delta l = u \Delta t$ flussabwärts. Das bedeutet, dass nun alle Teilchen, die im vorherigen Zeitschritt weniger als Δl vom flussabwärts gelegenen Rand des Abschnitts entfernt waren, den Abschnitt verlassen. Nimmt man weiterhin an, dass alle Teilchen in der Box (der Länge l) gleichmäßig verteilt sind, strömen insgesamt $\Delta l / l$ aller n_w Teilchen aus. Für $\Delta t \to dt$ erhält man schließlich den vierten Term in Gleichung (3.2).

Die zweite Box repräsentiert das Sediment. Hier tauschen Wasser und Sediment durch Erosion und Sedimentation Teilchen aus, wobei erstes die Teilchenzahl im Sediment verringert und letzteres die Teilchenzahl erhöht. Betrachtet man die rechte Seite von Gleichung (3.3) und (3.3), kann man jeden der beiden Prozesse mit jeweils einem der Terme assoziieren. Dabei trägt der Sedimentationsterm in Gleichung (3.2)

ein negatives und in Gleichung (3.3) ein positives Vorzeichen, was anzeigt, dass die Teilchen aus dem Wasser ins Sediment einströmen. Für den Erosionsterm sind die Vorzeichen entsprechend umgekehrt. Dabei zeigen beide Terme das Verhalten einer Reaktionskinetik erster Ordnung, was bedeutet, dass die Raten proportional zur jeweiligen Anzahl der Teilchen im Wasser und Sediment sind.

Bei konstantem Ein- und Ausstrom kann sich die Teilchenzahl in beiden Kästen stabilisieren und einen Gleichgewichtszustand (stationäre Lösung) bilden. In diesem Fall erhält man konstante Teilchenzahlen n_w^* und n_s^* mit $\frac{d}{dt}n_\mathrm{w}^* = 0$ und $\frac{d}{dt}n_\mathrm{s}^* = 0$. Durch Einsetzen von n_w^* und n_s^* in die Ratengleichungen (3.2) und (3.3) und umstellen erhält man die stationäre Lösung des Boxmodells

$$n_\mathrm{w}^* = \frac{j_\mathrm{in} l}{u} \tag{3.4}$$

$$n_\mathrm{s}^* = \frac{\lambda_\mathrm{sed}}{\lambda_\mathrm{eros}} n_\mathrm{w}^*. \tag{3.5}$$

Für den Spezialfall, dass die Parameter j_in, u, l, λ_eros und λ_sed zeitlich konstant sind, kann man außerdem die transiente Lösung bestimmen. Die Herleitung ist elementar, aber länglich und befindet sich daher im Anhang in Kapitel A. Für die transiente Lösung der Teilchenzahl im Wasser erhält man

$$n_\mathrm{w}(t) = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[\left(j_\mathrm{in} + \frac{r}{q}\lambda_2\right)e^{\lambda_1 t} - \left(j_\mathrm{in} + \frac{r}{q}\lambda_1\right)e^{\lambda_2 t}\right] + \frac{r}{q} \tag{3.6}$$

und im Sediment

$$n_\mathrm{s}(t) = \frac{r}{q}\left(1 - \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right) \tag{3.7}$$

mit

$$\lambda_1, \lambda_2 = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \tag{3.8}$$

$$p = \lambda_\mathrm{eros} + \lambda_\mathrm{sed} + \frac{u}{l} \tag{3.9}$$

$$q = \frac{u}{l}\lambda_\mathrm{eros} \tag{3.10}$$

$$r = \begin{cases} \lambda_\mathrm{eros} j_\mathrm{in}, & \text{Wasser} \\ \lambda_\mathrm{sed} j_\mathrm{in}, & \text{Sediment} \end{cases}. \tag{3.11}$$

Die Funktionen $n_\mathrm{w}(t)$ und $n_\mathrm{s}(t)$ sind in Abbildung A.1 dargestellt. Sie erfüllen die Randbedingungen

$$n_\mathrm{w}(t=0) = 0, \tag{3.12}$$

$$\frac{d}{dt}n_\mathrm{w}(t=0) = j_\mathrm{in}, \tag{3.13}$$

$$n_\mathrm{s}(t=0) = 0 \text{ und} \tag{3.14}$$

$$\frac{d}{dt}n_\mathrm{s}(t=0) = 0. \tag{3.15}$$

Das bedeutet zum Zeitpunkt $t = 0$ befinden sich keine Teilchen im Wasser und im Sediment und es beginnt ein konstanter Teilcheneinstrom j_in ins Wasser.

3.3 Gerader Kanal

Im Folgenden wird anhand eines einfachen Beispiels eines geraden Kanals gezeigt, dass beide Modelle zu denselben makroskopischen Beobachtungen konvergieren. Die Diskussion geht dabei sehr ins Detail, um aufzuzeigen, dass die präsentierten Ergebnisse nicht lediglich das Resultate einer zu starken Vereinfachung sind. Stattdessen resultieren sie aus fundamentalen Eigenschaften, die von beiden Modellen erfasst werden und welche auch auf andere Modelle sowie - und das ist besonders wichtig - auch auf echte experimentelle Beobachtungen übertragen werden können. Das Beispiel beginnt mit der Simulation der stationären[2] Mikroplastik-Teilchenverteilung in einem geraden Kanal (Länge/x: 100 m, Breite/y: 1 m, Höhe/z: 1 m) mit einer uniformen Fließgeschwindigkeit (0.3 m/s) in longitudinaler (x-) Richtung sowie einer homogenen Flussbettreibung unter Verwendung des Sedimentationsmodells. Für die Simulation wurde außerdem eine Sinkgeschwindigkeit von 0.01 m/s und ein Eddy-Diffusionskoeffizient von 0.002 m^2/s angenommen. Die Parameter der Simulation werden hier nur zu Zwecken der Reproduzierbarkeit genannt, die nachfolgende Diskussion ist jedoch vollkommen unabhängig von diesen Werten. Die Teilchenverteilung nach einer Simulationszeit von 10,000 s ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

3.3.1 Vertikale Verteilung

Abbildung 3.2a zeigt die vertikale Teilchenverteilung von Teilchen mit einer höheren Dichte als Wasser. In den ersten paar Metern hinter der Teilchenquelle zeigt die vertikale Verteilung zunächst ein transientes Profil. Danach konvergiert sie zu einem stationären Profil, in dem die vertikale Verteilung unabhängig vom Abstand zur Quelle erscheint. Zur Erklärung dieser Beobachtung wird im Folgenden die Einzelteilchen-Perspektive[3] des Sedimentationsmodells herangezogen, um zu zeigen, dass das individuelle Verhalten der Teilchen in Summe zu dieser Verteilung führt. Sobald ein Teilchen durch die Quelle in den Kanal einströmt, sinkt es durch seine höhere Dichte nach unten, sodass es schließlich irgendwann sedimentiert. Nach einiger Zeit wird es dann durch Erosion wieder aufgewirbelt. Während es im Wasser ist, bewegt es sich aufgrund von Diffusion auf und ab, bis es irgendwann schließlich wieder sedimentiert und ein neuer Sedimentations-Erosions-Zyklus beginnt. Um diesen Zyklus zu illustrieren, wurden die Teilchen in Abbildung 3.2 nach ihrer Sedimentationshäufigkeit eingefärbt. Da Diffusion ein vollständig zufälliger Prozess ist, bewegen sich die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit hoch wie runter. Durch die höhere Dichte ist es insgesamt trotzdem wahrscheinlicher, dass die Teilchen absinken. Für ein Ensemble aus Teilchen manifestiert sich diese Wahrscheinlichkeit darin, dass man insgesamt eine höhere Konzentration von Teilchen in der Nähe des Sediments als an der Wasseroberfläche beobachten kann. Dies stimmt mit dem Ergebnis in Abbildung 3.2 überein.

[2]Englisch: Steady state, bezeichnet den Zustand, in dem sich das System zeitlich nicht mehr ändert (Gleichgewicht).

[3]Englisch: Single-particle perspective

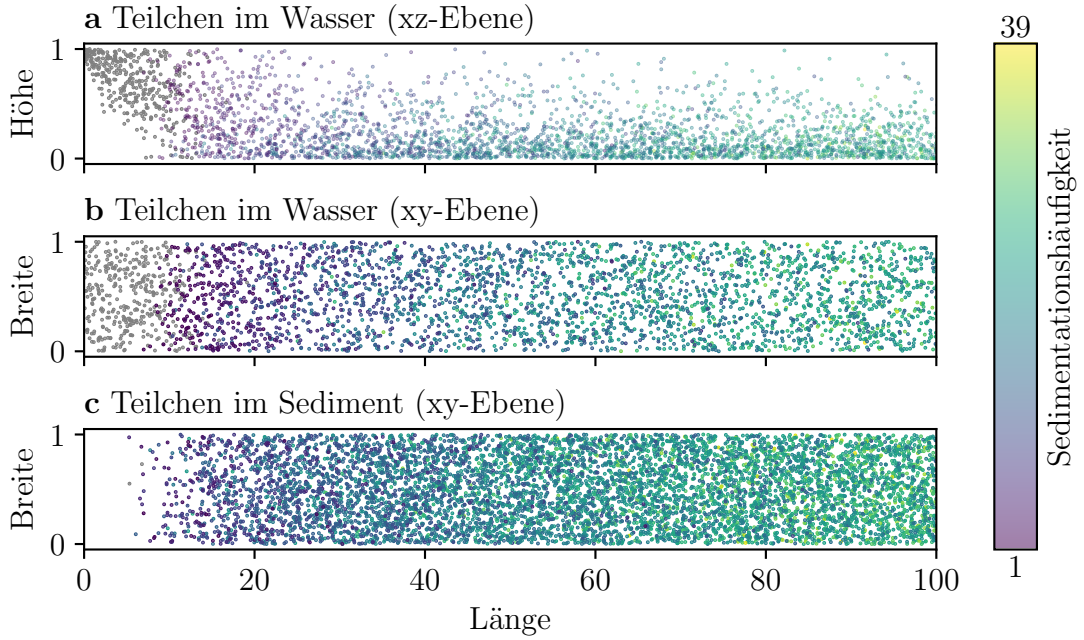


Abbildung 3.2: **Stationäre Lösung der Mikroplastik-Teilchenverteilung in einem geraden Kanal mit homogener Flussbettreibung und simuliert mit dem Sedimentationsmodell.** Das Geschwindigkeitsfeld ist uniform und fließt von links nach rechts in longitudinale Richtung. Die Teilchen werden vom Kanaleingang auf der linken Seite mit einer Höhe von 1 m in den Kanal entlassen. Jeder Marker zeigt die Position eines Teilchens nach 10,000 s. Die Farbe der Marker gibt an, wie häufig sich das entsprechende Teilchen bereits im Sediment abgesetzt hat. Blaue Teilchen waren seltener im Sediment als gelbe. Graue Teilchen waren noch nie im Sediment. **a** Vertikale Teilchenposition im Wasser. **b** Horizontale Teilchenposition im Wasser. **c** Horizontale Teilchenposition im Sediment.

3.3.2 Longitudinale Verteilung

Als nächstes wird die longitudinale Teilchenverteilung im Wasser und Sediment mit Bezug auf Abbildung 3.2b und 3.2c besprochen. Betrachtet man Abbildung 3.2b, ist die Teilchendichte entlang des Kanals konstant und unabhängig vom Abstand zur Quelle. Diese Beobachtung erscheint kontraintuitiv, denn eigentlich würde man für Teilchen mit einer höheren Dichte als Wasser erwarten, dass die Konzentration der Teilchen mit steigendem Abstand zur Quelle abnimmt. Zum Teil kann man diese Beobachtung mit dem zuvor genannten Sedimentations-Erosions-Zyklus in Kombination mit dem flussabwärts gerichteten Transport durch Advektion erklären, denn immer, wenn die Teilchen durch Erosion aufgewirbelt werden, werden sie bis zur nächsten Sedimentation auch weiter flussabwärts getrieben. Das kann man in Abbildung 3.2b deutlich daran erkennen, dass die Farbe der Teilchen in flussabwärts-Richtung immer heller wird, was anzeigt, dass diese Teilchen im Vergleich zu anderen Teilchen weiter flussaufwärts schon häufiger sedimentiert sind. Diese Argumentation erklärt allerdings nur, warum weit von der Quelle entfernte Flussabschnitte überhaupt von Teilchen erreicht werden, es erklärt aber nicht die konstante Teilchenkonzentration bei beliebigen Abständen zur Quelle. An dieser

Stelle ist es Vorteilhaft die Perspektive zu wechseln und den Kanal aus Sicht des Boxmodells zu betrachten. Dazu unterteilt man den Kanal in longitudinaler Richtung in kurze Abschnitte und untersucht anschließend die Teilchenprozesse in diesen Flussabschnitten. Am Simulationsbeginn ist der Kanal noch komplett leer; das bedeutet, dass sich weder Teilchen im Wasser noch im Sediment befinden. Sobald die Simulation startet, strömen Teilchen mit konstanter Rate ($j_{\mathrm{in}} = 10\ \mathrm{s}^{-1}$) aus der Quelle am Kanaleingang in den Flussabschnitt, der direkt hinter dem Eingang liegt. Am Anfang sind noch alle Teilchen im Wasser (d.h. $n_{\mathrm{w}} > 0$) und keine Teilchen im Sediment (d.h. $n_{\mathrm{s}} = 0$). Unter diesen Gegebenheiten ist es offensichtlich, dass nur Sedimentation aber keine Erosion stattfinden kann. Dementsprechend erwartet man, dass sich die Teilchenzahl im Sediment über die Zeit erhöht ($dn_{\mathrm{s}}/dt > 0$). Sobald sich die ersten Teilchen im Sediment befinden, kann Erosion ebenfalls stattfinden. In den Ratengleichungen des Boxmodells (siehe Gleichungen (3.2) und (3.3) quantifiziert der Term $\lambda_{\mathrm{eros}} n_{\mathrm{s}} - \lambda_{\mathrm{sed}} n_{\mathrm{w}}$ den Netto-Teilchenfluss vom Wasser ins Sediment. Wenn dieser Term negativ wird, bedeutet das, dass mehr Teilchen vom Wasser in das Sediment überwechseln als andersherum. Allerdings ist dies nur ein transienter Zustand, da das System irgendwann einen stationären Zustand (Gleichgewichtszustand) erreicht: Der Netto-Teilchenfluss von Teilchen aus dem Wasser in das Sediment verringert die Zahl der Teilchen im Wasser und erhöht die Zahl der Teilchen im Sediment. Allerdings sind die Teilchenaustauschprozesse (Sedimentation und Erosion) Reaktion erster Ordnung. Das impliziert, dass sowohl die Sedimentations- als auch die Erosionsrate jeweils proportional zur Zahl der Teilchen im Sediment respektive Wasser sind. Daraus folgt, dass je mehr Teilchen sich im Sediment ansammeln, desto höher wird die Erosionsrate. Früher oder später erreicht das System einen Gleichgewichtszustand mit stationären Teilchenzahlen (n_{w}^* und n_{s}^*), in dem die Sedimentations- und Erosionsraten gleich groß sind ($\lambda_{\mathrm{eros}} n_{\mathrm{s}}^* = \lambda_{\mathrm{sed}} n_{\mathrm{w}}^*$). In diesem Zustand heben sich Sedimentation und Erosion gegenseitig auf, sodass der Netto-Teilchenfluss vom Wasser ins Sediment effektiv verschwindet. Kurz zusammengefasst: Wasser und Sediment tauschen nach wie vor Teilchen aus, aber Ein- und Ausstrom gleichen sich aus, sodass sich die Zahl der Teilchen in beiden Domänen nicht ändert. Diese Erkenntnis hat wichtige Konsequenzen für den Gleichgewichtszustand sowohl im Wasser als auch im Sediment.

Setzt man die stationären Teilchenzahlen n_{w}^* und n_{s}^* in Gleichung (3.2) ein, erhält man

$$\frac{dn_{\mathrm{w}}^*}{dt} = j_{\mathrm{in}} + \underbrace{\lambda_{\mathrm{eros}} n_{\mathrm{s}}^* - \lambda_{\mathrm{sed}} n_{\mathrm{w}}^*}_{=0} - \frac{u}{l} n_{\mathrm{w}}^* = j_{\mathrm{in}} - \frac{u}{l} n_{\mathrm{w}}^* = 0. \tag{3.16}$$

Daraus kann man zwei Sachen ableiten: (1) die Zahl der Teilchen, die in einen Flussabschnitt hineinfließen, fließen auch wieder heraus ($j_{\mathrm{in}} = n_{\mathrm{w}}^* u/l$) und (2) die stationäre Teilchenzahl im Wasser ist gegeben durch $n_{\mathrm{w}}^* = j_{\mathrm{in}} l/u$. Da der Ausstrom aus einem Flussabschnitt dem Einstrom in den nächsten Flussabschnitt entspricht und es entlang des Kanals keine weiteren Quellen gibt, folgt daraus, dass der Einstrom in alle Flussabschnitte gleich groß ist. Darüber hinaus folgt aus (2), dass die longitudinale Teilchenkonzentration im Wasser (n_{w}^*/l) unabhängig von sowohl Sedimentation als auch Erosion ist und nur von der Einstromrate j_{in} sowie der Flussgeschwindigkeit u abhängt. Da beide in jedem Flussabschnitt gleich groß sind, erwartet man die selbe Teilchenkonzentration in jedem der Flussabschnitte und somit im gesamten

Kanal. Diese Schlussfolgerung stimmt genau mit der Beobachtung in Abbildung 3.2 überein.

Für die Teilchenzahlen im Sediment ergeben sich weitere interessante Eigenschaften, sobald sich das System im Gleichgewichtszustand befindet. Bevor diese besprochen werden, wird erst darauf eingegangen, wie sich die Ratenkoeffizienten der Sedimentation und Erosion aus dem Verhalten individueller Teilchen ableiten lassen. Allerdings sind die physikalischen Gesetze, welche das Sedimentations- und Erosionsverhalten bestimmen, sehr komplex [73] und liegen außerhalb des Fokus dieser Arbeit. Glücklicherweise kann man die Ratenkoeffizienten aber auch bestimmen, ohne die genauen physikalischen Gesetze zu kennen, wenn man sich stattdessen die mittleren Aufenthaltsdauern der Teilchen im Wasser beziehungsweise Sediment anschaut. Die Aufenthaltsdauer ist in einem Simulationsumfeld wie dem Sedimentationsmodell, aber auch in anderen Modellen, sehr einfach bestimmbar und beseitigt die Notwendigkeit die physikalischen Gesetze, welche das Verhalten der Teilchen im Wasser und Sediment bestimmen, zu kennen oder zu approximieren. Außerdem kann man die Aufenthaltsdauer sogar experimentell in einem echten Fluss oder einer anderen Testumgebung bestimmen. Kennt man die Aufenthaltsdauer, ergeben sich die Übergangsraten zwischen Wasser und Sediment aus dem Inversen der Aufenthaltsdauer. Dieser Zusammenhang aus Aufenthaltsdauer und Übergangsrate ist leicht verständlich. Man betrachte beispielsweise einen Sedimentationsprozess mit einem Ratenkoeffizienten von $\lambda_{\text{sed}} = 0.1\ \text{s}^{-1}$. Das bedeutet nichts anderes, als dass es im Mittel $1/\lambda_{\text{sed}} = 10$ Sekunden dauert, bis das Teilchen sedimentiert. In dieser Zeit hält es sich im Wasser auf, was den Zusammenhang zwischen Aufenthaltsdauer und Ratenkoeffizient verdeutlicht und zeigt, dass die Sedimentations- und Erosionsratenkoeffizienten numerisch oder experimentell aus den Aufenthaltsdauern der Teilchen im Wasser bzw. im Sediment bestimmt werden können. Darüber verdeutlicht diese Erklärung, wie die Aufenthaltsdauer individueller Teilchen mit beobachtbaren Sedimentations- und Erosionsraten eines ganzen Systems aus Teilchen verknüpft ist.

Die Ausführungen des vorangegangenen Abschnitts zeigen, dass die Erosions- und Sedimentationsterme im Boxmodell unmittelbar mit dem Verhalten individueller Teilchen verknüpft sind, welches im Sedimentationsmodell simuliert wird. Deshalb lassen sich die Ergebnisse des Sedimentationsmodells aus Abbildung 3.2 mithilfe des Boxmodells interpretieren: In Abbildung 3.2c kann man erkennen, dass sich die Zahl der Sedimentteilchen im ersten Flussabschnitt zunächst graduell erhöht, bis sie schließlich saturiert und eine konstante Konzentration für den Rest des Kanals annimmt. Diese Beobachtung lässt sich mit der stationären Lösung für die Teilchenzahl im Sediment erklären, welche man zum Beispiel aus der weiter oben genannten Bedingung für den Gleichgewichtszustand ($\lambda_{\text{eros}} n_{\text{s}}^* = \lambda_{\text{eros}} n_{\text{w}}^*$) durch Umstellen erhält[4]

$$n_{\text{s}}^* = \frac{\lambda_{\text{sed}}}{\lambda_{\text{eros}}} n_{\text{w}}^*.$$

Diese Lösung zeigt, dass in jedem Flussabschnitt die Zahl der Teilchen im Sediment nur von der Sedimentations- und Erosionsrate sowie von der Teilchenzahl im Wasser abhängt. Da beide Raten im Allgemeinen von den physikalischen Gegebenheiten

[4]Eine Formale Herleitung findet sich auch in Kapitel 3.2, vgl. Formel (3.5)

der Teilchenumgebung abhängen, impliziert dies, dass n_s^* stark von extrinsischem Rauschen, das heißt von lokal variierenden Umweltfaktoren in der Teilchenumgebung, beeinflusst wird. Zum Beispiel konnte man in Abbildung 3.2c sehen, dass die longitudinale Teilchenkonzentration in den ersten paar Metern hinter dem Kanaleingang geringer ist als im Rest des Kanals. Das wird durch die Unterschiede in der vertikalen Teilchenkonzentration im Wasser (vergleiche Abbildung 3.2a) verursacht, weil diese einen Einfluss auf die Sedimentationswahrscheinlichkeit der Teilchen hat. Die Konsequenz ist, dass die Zahl der Teilchen im Sediment am Kanalanfang im Vergleich zum Rest des Kanals reduziert ist. Im Rest des Kanals ist die Konzentration hingegen konstant, weil sowohl die Simulationsparameter (Flussbettreibung und Fließgeschwindigkeit) als auch die vertikale Verteilung der Teilchen konstant sind, sodass λ_{sed} und λ_{eros} ebenfalls überall gleich groß sind. In späteren Kapiteln werden auch noch komplexere Szenarien mit inhomogener Flussbettreibung (Kapitel 3.5) sowie inhomogenem Geschwindigkeitsfeld (Kapitel 3.6) besprochen, um den Effekt von extrinsischem Rauschen weiter zu untersuchen. Daraus lassen sich dann außerdem wichtige Erkenntnisse für die Probenentnahmestrategien ableiten.

Zwischenfazit In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass (1) beide Modelle zu den selben makroskopischen Beobachtungen konvergieren, (2) beide Modelle unterschiedliche Perspektiven zur Interpretation der Mikroplastikverteilung bieten, (3) die Wahl der Modellparameter die Hauptaussagen dieses Kapitels nicht beeinflussen und (4) die Ergebnisse auf fundamentalen Eigenschaften basieren und nicht bloß Resultat zu starker Vereinfachung sind. Außerdem wurde die stationäre Lösung des Boxmodells besprochen. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass beide Modelle trotz ihrer Allgemeinheit dazu genutzt werden können, konkrete experimentelle Beobachtungen zu interpretieren.

3.4 Interpretation experimenteller Beobachtungen

Die Metaanalyse von Range et al. hat ergeben, dass die Mikroplastikkonzentration im Wasser typischerweise flussabwärts zunimmt [10]. Für Teilchen mit einer geringeren Dichte als Wasser ist dieses Ergebnis nicht besonders überraschend, weil sich diese Teilchen durch ihren Auftrieb eher an der Wasseroberfläche aufhalten und so mit einer hohen Wahrscheinlichkeit von dem Ort, an dem sie in den Fluss gelangen, bis zur Flussmündung mittransportiert werden. Mit jeder zusätzlichen Quelle von Teilchen geringerer Dichte entlang des Flusses strömen weitere Teilchen ein, sodass sich zunehmend mehr Teilchen flussabwärts ansammeln, was schließlich die Konzentration erhöht. Für Teilchen mit einer höheren Dichte als Wasser ist die Erklärung jedoch etwas komplizierter, aber eine Folge der vorangegangenen Diskussion: Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt, führt der Sedimentations-Erosions-Zyklus dazu, dass Teilchen über die Zeit auch in weit entfernte Flussabschnitte transportiert werden können, wo sie sich nach und nach ansammeln, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt sind die Sedimentations- und Erosionsraten gleich groß, sodass alle sedimentierenden Teilchen in einem Flussabschnitt durch erodierende Teilchen ersetzt werden. Dies führt insgesamt dazu, dass die Teilchenzahl im Wasser unverändert bleibt. Auf Basis dieser Erkenntnis, kann man wie auch im Fall geringer Dichte daraus folgern, dass sich die Zahl der Teilchen für jede neue Teilchenquelle

entlang des Flusses zunehmend erhöht, was insgesamt den Anstieg der Teilchenkonzentration für Teilchen geringer und hoher Dichte erklärt.

Die nächste experimentelle Beobachtung stammt von Mani et al.[85] und scheint auf den ersten Blick den zuvor vorgestellten experimentellen Ergebnissen zu widersprechen: Ihre Untersuchung zeigt, dass die Teilchenkonzentration im Rhein entlang des Flusslaufs kontinuierlich ansteigt, bis sie kurz vor der Mündung bei Rotterdam plötzlich stark abfällt. Die Autoren der Studie begründen dieses Phänomen damit, dass die Fließgeschwindigkeit in dieser Region aufgrund eines geringeren Gefälles abnimmt, was wiederum zu erhöhten Sedimentationsraten führt [85]. In Anbetracht der bisherigen Erkenntnisse aus dieser Arbeit erscheint diese Annahme zutreffend. Man kann jedoch darüber hinaus noch zusätzlich davon ausgehen, dass sich durch die geringere Fließgeschwindigkeit auch weniger Turbulenzen und Wirbel in der Nähe des Flussbettes bilden, was wiederum auch die Erosionsrate verringert. Betrachtet man nun die stationäre Lösung des Boxmodells (vgl. Gleichung 3.5) sieht man, dass n_s^* direkt proportional zum Verhältnis $\lambda_\mathrm{sed}/\lambda_\mathrm{eros}$ ist. Das impliziert, dass wenn sich λ_sed erhöht und gleichzeitig λ_eros verringert, n_s^* plötzlich n_w^* signifikant übertrifft

$$\lambda_\mathrm{eros} \ll \lambda_\mathrm{sed} \Rightarrow n_\mathrm{w}^* \ll n_\mathrm{s}^*.$$

Wenn sich die Teilcheneinstromrate j_in in diesen Flussabschnitt nicht auch signifikant erhöht, kann man davon ausgehen, dass das Sediment in diesem Abschnitt eine deutlich längere Zeit benötigt um seine stationäre Teilchenzahl n_s^* zu erreichen.[5] Solange das Sediment aber seinen stationären Zustand noch nicht erreicht hat, verliert das Wasser effektiv Teilchen an das Sediment, weil mehr Teilchen sedimentieren als erodieren. Der plötzliche Rückgang der Teilchenzahlen im Wasser kurz vor der Mündung bei Rotterdam kann insgesamt also darauf zurückgeführt werden, dass das Sediment in diesem Bereich noch nicht seinen stationären Zustand erreicht hat.

Mithilfe der transienten Lösung des Boxmodells ist es möglich, die Zeit abzuschätzen, bis das Sediment seinen stationären Zustand erreicht hat. Dazu betrachtet man die transiente Lösung aus Gleichung (3.7) für die Teilchenzahl im Sediment

$$n_\mathrm{s}(t) = \frac{\lambda_\mathrm{sed}}{\lambda_\mathrm{eros}} \frac{j_\mathrm{in} l}{u} \left(1 - \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right).$$

Bei der Herleitung dieser Lösung im Anhang wurde gezeigt, dass $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ (siehe Gleichung A.50). Das bedeutet, dass der Term

$$\frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

monoton fällt, denn

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}\right) < 0.$$

[5] Ein formaler Beweis für diese Aussage befindet sich im Anhang in Kapitel A, im Absatz *Zeit bis zum Gleichgewichtszustand.*

Dabei wurde im letzten Schritt $\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$ verwendet sowie die Fallunterscheidung

$$\begin{cases} \lambda_1 < \lambda_2 \Rightarrow \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} > 0 \text{ und } e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t} < 0, \\ \lambda_1 > \lambda_2 \Rightarrow \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} < 0 \text{ und } e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t} > 0. \end{cases}$$

Weil $\lambda_1, \lambda_2 < 0$, folgt außerdem, dass die beiden Exponentialfunktionen für $t \to \infty$ verschwinden. Dadurch konvergiert die transiente Lösung, wie zu erwarten, gegen die stationäre Lösung (siehe auch Abbildung A.1 im Anhang)

$$\lim_{t \to \infty} n_{\mathrm{s}}(t) = \frac{\lambda_{\mathrm{sed}}}{\lambda_{\mathrm{eros}}} \frac{j_{\mathrm{in}} l}{u} = \frac{\lambda_{\mathrm{sed}}}{\lambda_{\mathrm{eros}}} n_{\mathrm{w}}^*,$$

welche mit der Lösung aus Gleichung (3.5) übereinstimmt. Das bedeutet, der Term

$$\left(1 - \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right).$$

ist ein Maß dafür, wie stark die transiente Lösung von der stationären Lösung abweicht. Definiert man die stationäre Zeit t^* als die Zeit, ab der die Abweichung von der stationären Lösung zum Beispiel kleiner als 1 % ist, erhält man t^* durch Umstellen von

$$0.01 > \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t^*} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t^*}}{\lambda_2 - \lambda_1}.$$

Diese Gleichung kann nur numerisch gelöst werden. Dazu minimiert man die Funktion

$$f(t) = \left| \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t^*} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t^*}}{\lambda_2 - \lambda_1} - 0.01 \right|$$

zum Beispiel in Python mit der Funktion `scipy.optimize.minimize_scalar` für gegebene Werte von λ_1 und λ_2 (siehe Gleichung 3.8). Das bedeutet, wenn man eine grobe Schätzung über die Sedimentations- und Erosionsratenkoeffizienten (λ_{sed} und λ_{eros}) hat, zum Beispiel durch die experimentelle Ermittlung der mittleren Aufenthaltsdauer von Mikroplastik im Wasser und Sediment, kann man mit dieser Formel die ungefähre Zeit abschätzen, bis das Sediment seinen stationären Zustand erreicht hat.

3.5 Wasser-Sediment Kopplung

Das vorangegangene Kapitel hat deutlich gezeigt, dass beide Modelle trotz ihrer Allgemeinheit dazu genutzt werden können, experimentelle Ergebnisse qualitativ zu erklären. In diesem und dem nächsten Kapitel werden beide Modelle verwendet, um unterschiedliche Probenentnahmestrategien daraufhin zu untersuchen, ob sie dazu geeignet sind, Mikroplastikquellen in Flüssen unter dem Einfluss von extrinsischem Rauschen zu lokalisieren. In der vorangegangenen Diskussion wurde bereits mehrfach darauf verwiesen, dass die Teilchenzahlen im Wasser und Sediment miteinander gekoppelt sind, und dass diese Kopplung durch die Sedimentations- und Erosionsratenkoeffizienten bestimmt wird. Die Koeffizienten sind wiederum Funktionen lokaler Umweltfaktoren und als solche anfällig für Variationen durch extrinsisches Rauschen.

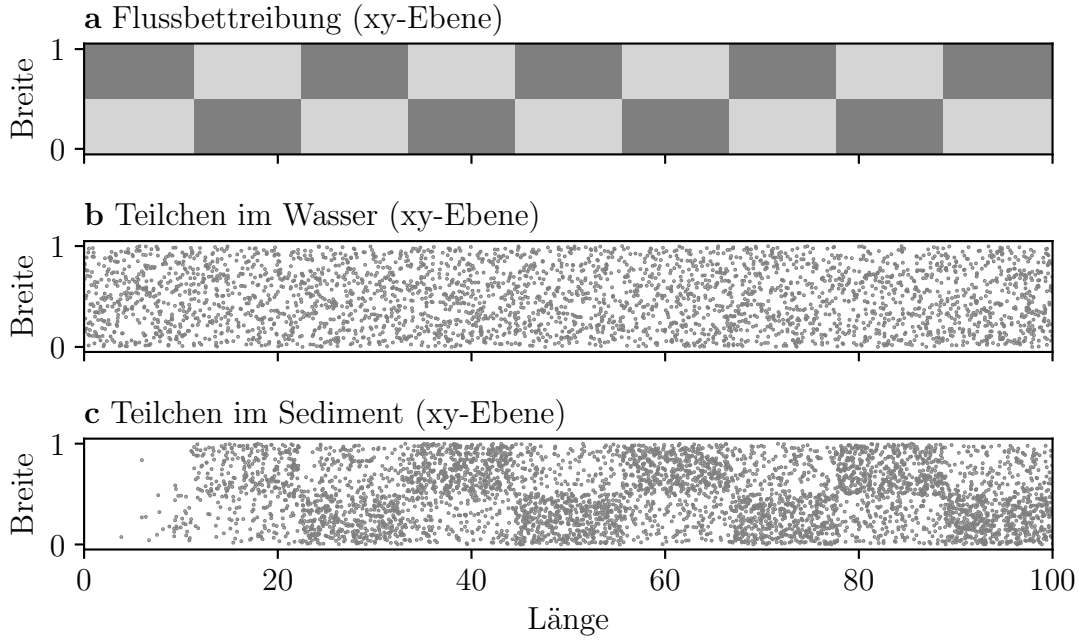


Abbildung 3.3: **Mikroplastikteilchen in einem geraden Kanal mit variierender Flussbettreibung.** Das Geschwindigkeitsfeld ist uniform und fließt von links nach rechts. Teilchen strömen mit einer Höhe von 1 m am Kanaleingang auf der linken Seite ein. **a** Stärke der Flussbettreibung: dunkle Regionen haben eine dreimal größere Reibung als hellere Regionen. **b** Position der Teilchen im Wasser im stationären Zustand. **c** Position der Teilchen im Sediment im stationären Zustand.

Daher werden in diesem Kapitel die Konsequenzen dieser Kopplung für Probenentnahmestrategien besprochen und im speziellen Wasser- mit Sedimentproben verglichen. Wie zuvor liegt der Fokus in der folgenden Diskussion auf dem Spezialfall, in dem sich der Fluss in einem stationären Zustand befindet; im Anschluss werden allerdings auch ein paar zusätzliche Herausforderungen genannt, falls sich der Fluss in einem transienten Zustand befindet.

Stationärer Zustand Das folgende Beispiel zeigt den Einfluss eines räumlich variierenden Erosionsratenkoeffizienten auf die Zahl der Teilchen im Sediment. Im Sedimentationsmodell ist der Erosionsratenkoeffizient eine Funktion der Flussbettreibung. Daher wird eine räumlich variierende Flussbettreibung, wie sie typischerweise in natürlichen Flüssen vorkommt, simuliert, indem ein gerader Kanal mit abwechselnden Bereichen niedriger und hoher Reibungskoeffizienten implementiert wird. Von oben betrachtet, sieht das implementierte Muster aus wie ein Schachbrett (siehe Abbildung 3.3). Selbstverständlich wird so ein Muster nicht in der Natur auftreten, wo die Unterschiede in der Regel eher graduell verlaufen. Dennoch kann man dieses Beispiel als nützlichen Grenzfall zur Demonstration betrachten, der die Effekte von extrinsischem Rauschen in Form einer variierenden Flussbettreibung auf die Verteilung der Teilchen verdeutlicht. Um den Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Ergebnisse zu reduzieren, wurde wie bereits zuvor ein uniformes Geschwindigkeitsfeld in longitudinale Richtung verwendet. Auch sonst wurden alle weiteren Parameter, mit Ausnahme der Flussbettreibung, wie in der Simulation

zu Abbildung 3.2 belassen, sodass die in Abbildung 3.3 dargestellten Ergebnisse direkt mit Abbildung 3.2 verglichen werden können. Man kann erkennen, dass die Verteilung der Teilchen im Wasser mit der in Abbildung 3.2 identisch ist, was verdeutlicht, dass sie vollständig unabhängig von den Eigenschaften des Flussbettes ist. Im Sediment hingegen, zeigt die Verteilung der Teilchen ein Schachbrettmuster, welches im Vergleich zur Flussbettreibung invertiert erscheint. In Regionen mit einer höheren (niedrigeren) Flussbettreibung haben sich weniger (mehr) Teilchen im Sediment angesammelt. Das lässt sich wie folgt erklären: Im Sedimentationsmodell erhöht sich durch eine höhere Flussbettreibung effektiv der Erosionsratenkoeffizient.[6] Dahinter steckt die Annahme, dass eine erhöhte Flussbettreibung Turbulenzen und Wirbel in der Grenzschicht zwischen Wasser und Sediment verstärkt, was wiederum die Erosionswahrscheinlichkeit erhöht. Allerdings haben die genauen physikalischen Mechanismen nach wie vor keine Auswirkung auf die qualitativen Erkenntnisse dieses Kapitels. Man kann genauso gut argumentieren, dass beispielsweise ein Hiding-Exposure Effekt bei einem raueren Flussbett dafür sorgt, dass die Erosionswahrscheinlichkeit reduziert ist [86]. Unabhängig davon, ob sich die Erosionswahrscheinlichkeit nun erhöht oder verringert, ist der entscheidende Punkt für diese Diskussion ausschließlich, dass sie sich ändert. Im Beispiel in Abbildung 3.3 sorgt eine höhere Flussbettreibung jedenfalls für einer Erhöhung des Erosionsratenkoeffizienten, was wiederum dafür sorgt, dass sich in diesen Regionen weniger Teilchen im Sediment ansammeln (vgl. Formel 3.5). Diese Beobachtung hat wichtige Konsequenzen für die Probenentnahmestrategie. Um das zu zeigen, wird eine zweite Teilchenquelle in der Mitte (d.h. bei 50 m in longitudinaler Richtung) des Kanals platziert. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Man kann in Abbildung 3.4b deutlich erkennen, dass sich die Teilchenkonzentration hinter der zweiten Quelle im Wasser erhöht hat. Außerdem ist die Verteilung der Teilchen (im Wasser) in beiden Kanalhälften homogen. Für die Probenentnahme bedeutet das, dass Wasserproben, die flussabwärts der zweiten Quelle entnommen werden, mehr Teilchen enthalten würden als solche, die flussaufwärts genommen werden. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass es möglich ist, mit einer Wasserprobe die zweite Teilchenquelle zu finden und sie zudem irgendwo zwischen den beiden Probenentnahme-Standorten zu lokalisieren. Schaut man sich Abbildung 3.4c an, kann man sehen, dass auch im Sediment die Teilchenkonzentration flussabwärts von der zweiten Quelle im Mittel größer ist als flussaufwärts von ihr. Allerdings kann man auch sehen, dass die Teilchenkonzentration aufgrund der variierenden Flussbettreibung stark innerhalb des Kanals variiert. Bei einer Probenentnahme aus dem Sediment kann es dadurch beispielsweise passieren, dass eine Probe aus einer Region mit hoher Teilchendichte, die flussaufwärts der zweiten Quelle liegt, mehr Teilchen enthält als eine Probe aus einer Region mit niedrigerer Teilchendichte, die flussabwärts von der zweiten Quelle liegt. In der Folge würde man fälschlicherweise annehmen, dass es irgendwo zwischen den beiden Probenentnahmeorten eine Teilchensenke geben muss.

Insgesamt verdeutlicht das Beispiel, dass Unterschiede in der Teilchenkonzentration des Sediments kein guter Indikator für Teilchenquellen oder -senken sind. Stattdessen ist das Sediment besonders anfällig gegenüber extrinsischem Rauschen,

[6] Eine höhere Flussbettreibung erhöht das Erosionspotenzial $\Delta\varphi$ (vgl. Formel 3.1), was wiederum die Zeit verkürzt, bis ein Teilchen aufgewirbelt wird. Eine kürzere Aufenthaltsdauer im Sediment bedeutet eine höhere Erosionsrate (siehe Kapitel 3.3.2)

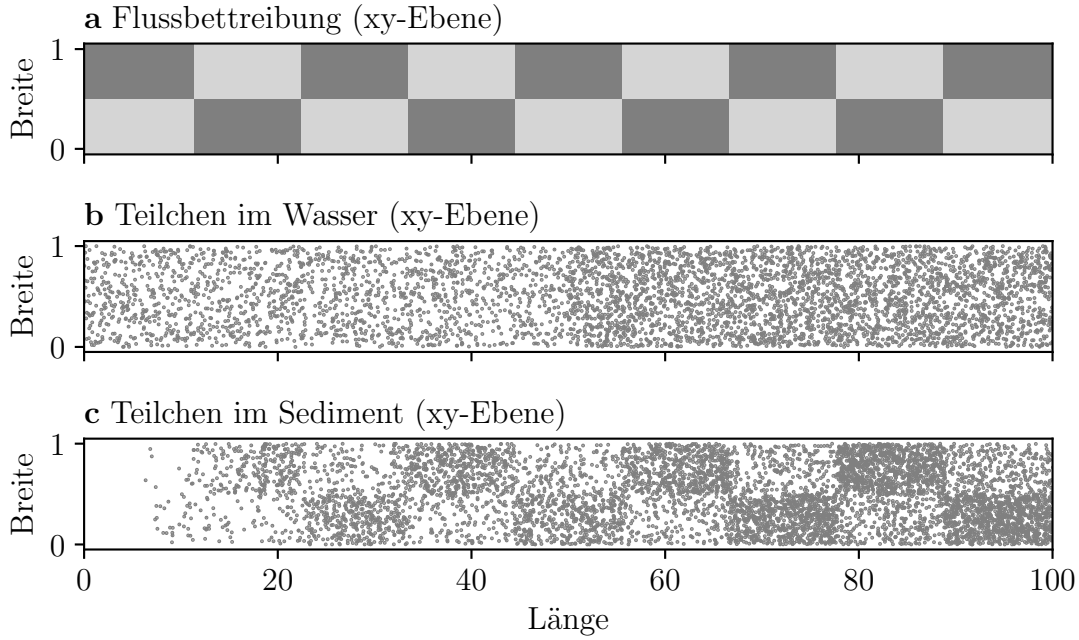


Abbildung 3.4: **Mikroplastik Verteilung in einem geraden Kanal mit zwei Teilchenquellen.** Die Simulationsparameter sind identisch zu denen in Abbildung 3.3. Es wurde lediglich eine zweite Teilchenquelle bei 50 m in longitudinaler Richtung ergänzt, welche Teilchen mit derselben Rate emittiert wie die erste Quelle am Kanaleingang.

welches das Sedimentations- oder Erosionsverhalten der Teilchen beeinflusst und dadurch insgesamt zu einer signifikanten Veränderung der Teilchenverteilung im Sediment führen kann. Im Folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass sich dieses Verhalten auch im transienten Zustand nicht ändert. Konsequenterweise muss man daraus schließen, dass Sedimentproben allein ungeeignet für die Identifikation und Lokalisation von Mikroplastikquellen und -senken ist. Im Gegensatz dazu ist die Mikroplastikkonzentration im Wasser ein deutlich besserer Indikator. Das ist eine direkte Folge von Gleichung (3.4), welche besagt, dass (im stationären Zustand) die Zahl der Teilchen im Wasser direkt an die Teilcheneinstromrate j_{in} geknüpft ist und gleichzeitig unabhängig von der Sedimentations- und Erosionsrate ist.

Transienter Zustand Es wurde gezeigt, dass im stationären Zustand Teilchenquellen und -senken durch die Messung von Mikroplastik im Wasser identifiziert werden können. Die Zahl der Teilchen im Sediment hat sich als kein verlässlicher Indikator herausgestellt, weil sie stark an die lokalen Umweltfaktoren und damit an extrinsisches Rauschen gekoppelt ist. Daraus kann man schließen, dass in einem stationären System eine Probenentnahme aus dem Wasser gegenüber dem Sediment zu bevorzugen ist. Allerdings unterliegt ein natürlicher Fluss in der Regel saisonalen Schwankungen, weshalb die Untersuchung transienter Zustände ebenfalls interessant ist. Die zeitliche Entwicklung der Teilchenzahlen wird im Allgemeinen durch die Ratengleichungen des Boxmodells beschrieben (siehe Kapitel 3.2). Für den Spezialfall konstanter Modellparameter (λ_{eros}, λ_{sed}, u, l und j_{in}) kann die transiente Lösung analytisch gelöst werden. In diesem Kapitel soll jedoch der kompliziertere, aber rea-

listischere Fall diskutiert werden, in dem diese Parameter nicht konstant sind.

Zur Lokalisierung von Mikroplastikquellen, muss man den Teilcheneinstrom in einen Flussabschnitt quantifizieren. Dazu wird Gleichung (3.3) in (3.2) eingesetzt und nach j_{in} umgeformt

$$j_{\mathrm{in}} = \frac{dn_{\mathrm{w}}}{dt} + \frac{dn_{\mathrm{s}}}{dt} + \frac{u}{l} n_{\mathrm{w}}. \tag{3.17}$$

Im stationären Zustand war $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{w}} = 0$ und $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{s}} = 0$. In diesem Fall ist der Einstrom j_{in} in einen Flussabschnitt gleich dem Ausstrom ($j_{\mathrm{out}} = \frac{u}{l} n_{\mathrm{w}}$). Im transienten Zustand ist das Ganze deutlich komplexer. Insbesondere ist j_{in} proportional zur Änderung der Teilchenzahlen über die Zeit ($\frac{d}{dt} n_{\mathrm{w}}$, $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{s}}$), was impliziert, dass man die Teilchenzahlen zu mehreren unterschiedlichen Zeitpunkten messen muss, um die Einstromrate j_{in} bestimmen zu können. Folglich ist eine Messung zu einem einzelnen Zeitpunkt nicht dazu geeignet, j_{in} zu bestimmen. Darüber hinaus enthält die rechte Seite von Gleichung (3.17) sowohl Terme mit n_{w} als auch n_{s}. Im Gegensatz zum stationären Zustand, muss man daher sowohl die Teilchenzahl im Wasser als auch im Sediment gleichzeitig messen. Das liegt an der Kopplung zwischen dem Wasser und Sediment. Die Teilchenzahl im Wasser kann sich beispielsweise ohne das Zutun einer externen Teilchenquelle erhöhen, wenn sich aufgrund saisonaler Schwankungen die Fließgeschwindigkeit erhöht, weil dann mehr Teilchen aus dem Sediment aufgewirbelt werden. Andererseits kann die Teilchenzahl im Wasser aber auch sinken, solang das Sediment noch nicht im stationären Zustand angekommen ist, wie die Diskussion in Kapitel 3.4 gezeigt hat. In beiden Fällen ist kein äußeres Eingreifen der Grund für die Veränderung der Teilchenzahl, sondern einfach ein Teilchenaustausch sodass $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{w}} + \frac{d}{dt} n_{\mathrm{s}} = 0$. Nur wenn $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{w}} + \frac{d}{dt} n_{\mathrm{s}} > 0$ oder < 0, kann man im transienten Zustand auf Quellen beziehungsweise Senken schließen. Abschließend bleibt noch zu erwähnen, dass j_{in} sowohl den Teilcheneinstrom durch Advektion (Ausstrom des vorherigen Abschnitts) als auch durch externe Quellen beschreibt: $j_{\mathrm{in}} = j_{\mathrm{in,adv}} + j_{\mathrm{in,ext}}$. Um den Einfluss externer Quellen eindeutig zu bestimmen, muss man daher (neben $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{w}}$ und $\frac{d}{dt} n_{\mathrm{s}}$) auch den Einstrom durch Advektion bestimmen und von j_{in} abziehen. Im stationären Zustand kann man dies ignorieren, weil ohne zusätzliche Quellen der Einstrom durch Advektion gleich dem Ausstrom ist. Außerdem sind Wasser und Sediment im stationären Zustand effektiv entkoppelt, weil genauso viele Teilchen sedimentieren wie erodieren. Das bedeutet, jeder Anstieg der Teilchenzahl im Wasser kann nur durch eine zusätzliche Quelle hervorgerufen werden.

Zwischenfazit Es wurde gezeigt, dass extrinsisches Rauschen die Teilchenzahlen im Sediment signifikant verändern kann, die im Wasser jedoch nicht beeinflusst. Daraus kann man schließen, dass es im stationären Zustand ausreicht die Zahl der Teilchen im Wasser zu messen. Steigt die Anzahl flussabwärts an, kann man auf eine externe Teilchenquelle schließen. Um zu bestimmen, ob sich ein untersuchter Flussabschnitt im stationären Zustand befindet, kann man eine Screening-Studie vor der eigentlichen Studie ausführen. Darin wird dann beobachtet, ob die Teilchenzahlen im Wasser und Sediment zeitlich konstant sind (dafür müssen beide explizit gemessen werden). Wenn das der Fall ist, befindet sich das System in einem stationären Zustand. Wenn sich das System allerdings in einem transienten Zustand

befindet, muss man immer beide Teilchenzahl (im Wasser und Sediment) zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmen. Aus der Änderung der Gesamtteilchenzahl (Wasser + Sediment) kann man schließlich die Teilcheneinstromrate j_{in} berechnen. Um den Einfluss externer Quellen zu bestimmen, muss man den Einstrom durch Advektion ebenfalls messen und subtrahieren.

3.6 Gekrümmter Fluss

Bisher wurde untersucht, unter welchen Bedingungen Wasser- und Sedimentproben am effektivsten sind. Durch die oben gezeigten Beispiele wurde demonstriert, wie sich die variierenden Eigenschaften des Flussbetts als eine Ursache externer Störungen auf die Verteilung von Teilchen auswirken kann. Darüber hinaus wurde ein Fundament für das Verständnis der komplexen Interaktionen zwischen Teilchen und ihrer lokalen Umgebung gelegt. Aufbauend darauf wird in diesem Kapitel ein weiterer Aspekt des Effekts von extrinsischem Rauschen, der sich aus Variationen des Geschwindigkeitsfeldes ergibt, auf die Verteilung von Teilchen untersucht. Dieser Fokus ist dadurch motiviert, dass die Fließgeschwindigkeit von Flüssen einen Einfluss auf die Ablagerung von Sediment haben kann [87]. In natürlichen Flüssen ist das Geschwindigkeitsfeld nicht uniform, sondern variiert räumlich. Ein wichtiger Faktor für die Formation komplexer, nicht-uniformer Geschwindigkeitsfelder ist die Flusskrümmung. Daher wird im Folgenden der Einfluss nicht-uniformer Geschwindigkeitsfelder in gekrümmten Flussgeometrien auf die Verteilung von Mikroplastik untersucht. Dies liefert weitere wichtige Erkenntnisse für die Entwicklung robuster Probenentnahmestrategien zur Identifizierung von Mikroplastik Quellen und Senken.

Zur Analyse des Effekts der Flusskrümmung und der damit verbundenen variierenden Fließgeschwindigkeit wurde das Sedimentationsmodell in einen gekrümmten Flussverlauf integriert, der das Meandern eines Flusses simuliert. Das Geschwindigkeitsfeld wurde dabei mit der Strömungssoftware iRIC [82] und dem Modul Nays2D+ [89] berechnet und ist in Abbildung 3.5a zu sehen. Man kann darin deutliche räumliche Unterschiede in der Geschwindigkeit erkennen. Vor allem in den Kurven, wo die Krümmung am stärksten ist, gibt es einen großen Unterschied zwischen Kurvenäußerem und -innerem. Speziell nach dem Kurvenscheitelpunkt sinkt die Geschwindigkeit im Kurveninneren Teil des Flusses deutlich ab. Wie vermutet, hat dies auch einen Effekt auf die Verteilung der Teilchen im Wasser und Sediment. Abbildung 3.5b zeigt, dass Teilchen vermehrt in den Bereichen sedimentieren, in denen die Geschwindigkeit des Flusses geringer ist. Das Sediment in diesem Bereich wirkt effektiv als Senke. Dafür gibt es zwei Gründe: (1) die reduzierte Geschwindigkeit in diesen Bereichen sorgt für stark verringerte Erosionsraten (vgl. Kapitel 3.4) und somit stark erhöhte Zeiten bis ein stationärer Zustand im Sediment erreicht wird und (2) die geringe Geschwindigkeit der Teilchen sorgt dafür, dass sie diese Bereiche nur sehr langsam verlassen, sodass die Bereiche wie Teilchenfallen wirken. In der Folge kann man in Abbildung 3.5c nur wenige Teilchen im Wasser über diesen Bereichen erkennen, weil immer noch viele Teilchen durch Sedimentation aus dem Wasser entfernt werden. Auch darüber hinaus zeigt die Verteilung der Teilchen im Wasser in Abbildung 3.5 eine räumliche Variation, ganz im Gegensatz zu vorher diskutierten Fällen mit einem uniformen Geschwindigkeitsfeld. Zum Beispiel

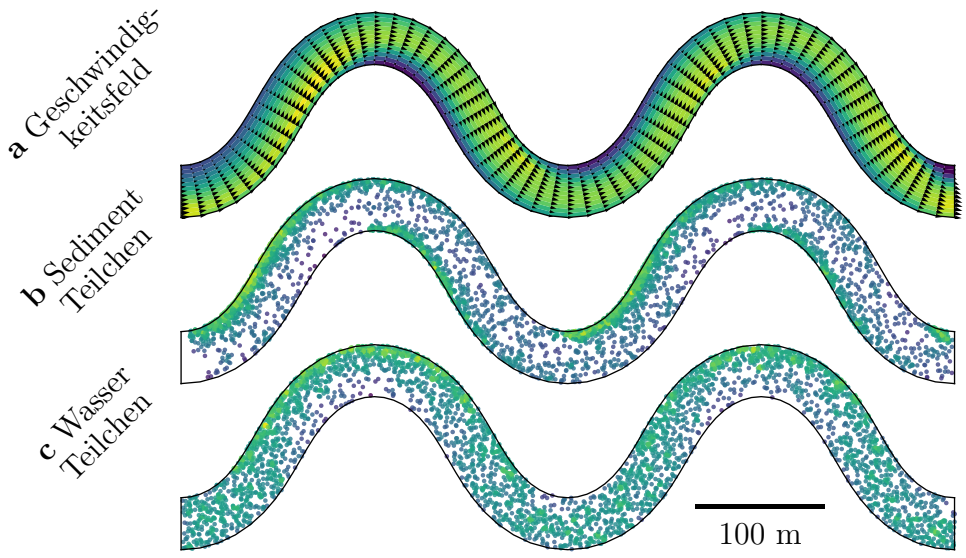


Abbildung 3.5: **Simulierte Mikroplastikverteilung in einem gekrümmten Fluss.** Die Simulation wurde mithilfe des Sedimentationsmodells durchgeführt. Teilchen mit einer größeren Dichte als Wasser wurden von einer Quelle am Flusseingang auf der linken Seite in den Fluss entlassen. **a** Das Geschwindigkeitsfeld, das der Simulation zugrunde liegt, und dessen Betrag. Diese wurden mit Nays2D+ in iRIC Version 4 [82] gemäß den Anweisungen von Beispiel 3 im Benutzerhandbuch erzeugt [88]. **b** Position der Teilchen im Sediment nach einer Simulationszeit von 20,000 Sekunden. Die Farbe zeigt dabei die lokale Teilchenkonzentration an. An helleren Stellen ist die Teilchendichte im Vergleich zu dunkleren Stellen erhöht. **c** Position der Teilchen im Wasser.

erhöht sich die Teilchendichte bemerkbar in der Außenkurve einer Krümmung, wo die Teilchen durch das Geschwindigkeitsfeld nach außen gedrückt werden, während sie der Flusskrümmung folgen. Insgesamt zeigt dieses Ergebnis, dass extrinsisches Rauschen infolge von Variationen der Fließgeschwindigkeit einen großen Einfluss auf die Verteilung der Teilchen sowohl im Wasser als auch im Sediment hat. Dieses Ergebnis wird von der Beobachtung von Van Daele et al. [26] gestützt: Sie fanden signifikante räumliche Unterschiede in der Sediment Mikroplastikkonzentration entlang eines Flussquerschnitts. Dabei wurden drei Messungen entlang von Transekten durchgeführt, wobei zwei in Flusskrümmungen und einer in einem geraden Abschnitt lagen.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Fazit

Die Gültigkeit von Ergebnissen hängt von der Präzision der zugrundeliegenden Messung ab. Daher ist es unverzichtbar, Messergebnisse zusammen mit ihren Messunsicherheiten zu berichten. Der erste Teil dieser Arbeit hat sich daher mit zwei grundlegenden Ursachen für Messunsicherheiten beschäftigt: intrinsische Messunsicherheiten, welche durch statistische Fluktuationen verursacht werden und extrinsische Messunsicherheiten, die durch schwankende Umweltfaktoren entstehen. Es wurde gezeigt, dass beide Arten von Messunsicherheiten einen großen Einfluss auf die gemessene Verteilung von Mikroplastik im Wasser und Sediment haben. Während intrinsische Messunsicherheiten numerisch abgeschätzt und durch größere Stichproben reduziert werden können, muss man extrinsische Messunsicherheiten anhand von unabhängig gemessenen und analysierten Stichproben explizit messen. Es müssen immer beide Arten von Messunsicherheiten berücksichtigt werden, um diese nicht zu unterschätzen.

In Bezug auf die räumliche Verteilung von Mikroplastik in Flüssen wurde gezeigt, dass sie in allen drei Raumrichtungen – longitudinal, transversal und vertikal zur Fließrichtung – stark variieren kann. Im Vergleich zwischen Wasser und Sediment zeigte sich, dass die Teilchenzahl im Sediment stark von den Sedimentations- und Erosionskoeffizienten abhängt. Da diese Koeffizienten wiederum von vielen physikalischen Eigenschaften abhängen, ist das Sediment besonders empfindlich für extrinsische Messunsicherheiten. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass beobachtbare räumliche Unterschiede in der Teilchenkonzentration des Sediments nur durch eine räumlich variierende Flussbettreibung oder ein inhomogenes Geschwindigkeitsfeld verursacht werden können. Aus diesem Grund können sich die Teilchenzahlen im Sediment über die Zeit oder von einem zum anderen Ort unterscheiden, ohne dass dafür eine externe Teilchenquelle (Senke) verantwortlich ist, sondern nur weil sich die Eigenschaften, welche das Sedimentations- oder Erosionsverhalten der Teilchen beeinflussen, verändert haben. Ganz konkret bedeutet das: Auch wenn man beispielsweise flussabwärts einer Kläranlage oder Autobahnbrücke mehr Teilchen misst, ist das nicht automatisch ein Hinweis darauf, dass diese Anlagen die Quellen des zusätzlichen Mikroplastiks sind. Konsequenterweise liefern die Unterschiede in der Mikroplastikteilchenzahl wenig bis keine Informationen über Quellen oder Senken. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass, wenn sich der Fluss in einem transienten Zustand befindet, die Teilchenzahlen im Wasser und im Sediment gekoppelt sind. Daher kann ein räumlicher oder zeitlicher Unterschied in einem der beiden Systeme (Wasser

oder Sediment) nicht ausschließlich auf externen Einfluss zurückgeführt werden; er kann vielmehr den Austausch von Teilchen zwischen den beiden Systemen durch Sedimentation oder Erosion widerspiegeln. Nur wenn sich beide Systeme in einem stationären Zustand befinden (dies kann man dadurch zeigen, dass sich die Teilchenzahlen im Sediment über die Zeit nicht signifikant ändern), sind die Teilchenzahlen im Wasser effektiv vom Sediment entkoppelt und können einen Hinweis auf Quellen oder Senken geben. Insgesamt werden hieraus folgende Empfehlungen abgeleitet:

(1) Es sollten stets mehrere Proben aus allen drei Raumrichtungen entnommen und unabhängig voneinander (kein Mischen) im Labor prozessiert werden. Daraus können die Teilchenkonzentration im untersuchten Flussabschnitt und noch viel wichtiger, die Messunsicherheit abgeleitet werden.

(2) Wenn man sich nicht sicher ist, dass sich der zu untersuchende Flussabschnitt in einem stationären Zustand (Gleichgewicht) befindet, sollten immer Proben aus dem Wasser und dem Sediment genommen werden, um die Kopplung beider Systeme zu berücksichtigen. Räumliche oder zeitliche Änderungen der Gesamtkonzentration (durch die Summe aus beiden) können als Evidenz für externe Quellen oder Senken gewertet werden.

(3) Änderungen der Mikroplastikkonzentration im Sediment können nicht als alleiniges Kriterium für das Vorhandensein einer Mikroplastik Quelle oder Senke dienen; die gemessenen Teilchenzahlen werden maßgeblich von den Eigenschaften (und deren räumlicher / zeitlicher Verteilung) bestimmt, die das Sedimentations- und Erosionsverhalten bestimmen.

Teil II

Feature Extraktion durch Ensemble Peak-Detektion als Klassifikationsmethode für Mikroplastik

Kapitel 5

Einleitung Peak-Detektion

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Verteilung von Mikroplastik in Flüssen untersucht und daraus wichtige Erkenntnisse und Handlungsempfehlungen für die Messung von Mikroplastik in Flüssen abgeleitet. Bei der anschließenden Analyse von Mikroplastik im Labor, ist die Bestimmung der Plastikart ein wichtiger nächster Schritt, denn sie liefert Informationen über den Ursprung der Partikel [60]. Meistens kommen dabei spektroskopische Methoden wie Raman oder FTIR-Spektroskopie zum Einsatz [61, 60], aber auch andere Methoden, wie zum Beispiel LIBS rücken immer mehr in den Fokus. Die Klassifikation der Plastikart auf Basis von LIBS-Spektren stellt jedoch eine besondere Herausforderung dar, weil die Spektren sehr hochdimensional sind. Dies ist auch als der *Fluch der Dimensionalität* [65] bekannt und führt zu einer verringerten Vorhersagekraft, zu Overfitting sowie zu einer Vielzahl oft irrelevanter oder redundanter Merkmale, die die rechnerische Komplexität beim Fitten der Modelle unnötig erhöhen [66, 67, 68, Kapitel 2.3]. Andere Forschende, die vor denselben Schwierigkeiten standen, waren erfolgreich, indem sie die Amplituden weniger Spektrallinien von manuell ausgewählten chemischen Spezies für die Klassifikation der Plastikart auswählt und extrahiert haben [70, 64]. Dies zeigt, dass die Amplituden individueller Signalpeaks vielversprechende Merkmale für eine Klassifikation darstellen. Allerdings ist die manuelle Auswahl weniger Signalpeaks aus dem Spektrum ineffizient und verwirft dabei einen Großteil der im restlichen Spektrum enthaltenen Informationen, die ebenfalls für eine genauere und robustere Klassifikation von Bedeutung sein können. Mit dem Ziel die Klassifikation zu verbessern, soll im zweiten Teil dieser Arbeit daher eine Methode zur automatisierten Detektion von Signalpeaks in LIBS-Spektren entwickelt werden.

Als Testdaten liegen dieser Arbeit LIBS-Spektren von insgesamt 460 Mikroplastikproben mit 39 verschiedenen Plastikarten aus privater Kommunikation vor [90]. Jedes Spektrum wurde an insgesamt 41852 Wellenlängen zwischen 200 nm und 818 nm ausgewertet. Eine Übersicht über die nach Plastikart am häufigsten vorkommenden Spektren ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Ziel dieser Arbeit ist nicht die Klassifikation selbst, sondern die Detektion von Signalpeaks, aus denen dann weitere Merkmale wie die Peakhöhe, -breite oder -fläche für eine Klassifikation abgeleitet werden können. Die Detektion von Signalpeaks ist dabei keine leichte Aufgabe und es gibt dafür keine universelle Lösung. Im folgenden werden daher zunächst ein paar typische Ansätze zur Peak-Detektion besprochen und ihre Beschränkungen herausgearbeitet, ohne dabei zu sehr ins Detail zu gehen: Die denkbar einfachste Methode

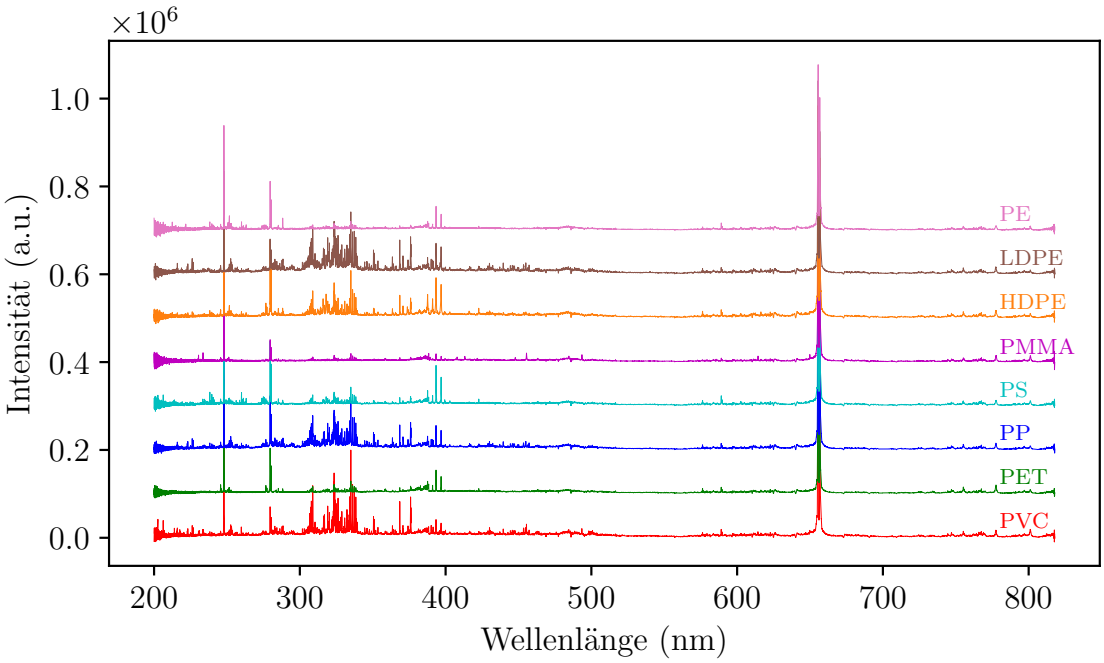


Abbildung 5.1: **Übersicht über die LIBS-Spektren je nach Plastikart.** Die Abkürzungen stehen dabei für die folgenden Plastikarten; PE: Polyethylen, LDPE und HDPE: Low- respektive High-Density Polyethylen, PMMA: Polymethylmethacrylat, PS: Polystyrol, PP: Polypropylene, PET: Polyethylenterephthalat und PVC: Polyvinylchlorid.

ist jedes lokale Maximum als Spitze eines Peaks zu definieren. In verrauschten Daten führt dies jedoch zu extrem vielen Falsch-Positiven Entdeckungen, weil nicht nur die Maxima der Signalpeaks, sondern auch alle durch Rauschen verursachten Intensitätsspitzen markiert werden. Eine weitere sehr einfache Methode zur Peak-Detektion ist eine schwellenwertbasierte Methode. Wie der Name bereits andeutet, wird ein Schwellenwert festgelegt und alle Intensitätswerte oberhalb dieses Schwellenwerts werden als Signal bewertet. Die Idee ist simpel und funktioniert gut bei Spektren mit flacher Grundlinie und hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, d.h. wenn die Signalamplituden das Rauschen deutlich übertreffen. Bei den vorliegenden LIBS-Daten hat sich diese Methode jedoch als nicht geeignet herausgestellt, was unter anderem auch daran liegt, dass die Intensitätsskala der einzelnen Spektren teilweise recht unterschiedliche Wertebereiche abdecken, sodass man keinen einheitlichen Schwellenwert für alle Spektren des Datensatzes finden kann, sondern für jedes Spektrum einen individuellen Schwellenwert händisch auswählen muss. Prominenzbasierte Methoden verbinden schließlich beide Konzepte. Dazu berechnet man von jedem lokalen Maximum die Prominenz. Das ist ein Maß dafür, wie weit das Maximum im Vergleich zu anderen umliegenden Maxima heraussticht (siehe beispielsweise [91] oder Abbildung B.4). Anschließend selektiert man nur solche Maxima, deren Prominenz ein vorher festgelegten Schwellenwert überschreiten. Der Vorteil gegenüber den beiden zuvor genannten Verfahren besteht darin, dass prominenzbasierte Vorgehen robuster gegenüber Schwankungen der Grundlinie sind, weil die Prominenz eines Maximums im Vergleich zu den benachbarten Maxima bestimmt wird, wodurch Grundlinienschwankungen automatisch ausgeglichen werden (vgl. Abbildung B.4).

Genauso wie bei rein schwellenwertbasierten Verfahren besteht allerdings auch hier das Problem, dass der Schwellenwert spezifisch für jedes Spektrum ist und schlecht generalisiert, wenn die Intensitätsskala von verschiedenen Spektren unterschiedlich ist.

Abschließend wird die z-Wert Methode von J.P.G. van Brakel [92] erläutert. Auf Stack Overflow wird sie als die am besten bewertete Vorgehensweise zur Peak-Detektion in Zeitreihen eingestuft und findet in über 50 Publikationen Erwähnung. Die Methode beruht auf einem einfachen Prinzip: Von jedem Datenpunkt wird der Abstand zum gleitenden Mittelwert[1] des Spektrums in Einheiten der Standardabweichung (z-Wert, siehe zum Beispiel [93]) bestimmt. Wenn der Datenpunkt mehr als z_{krit} Standardabweichungen vom gleitenden Mittelwert abweicht, wird er als Signal markiert. Die Methode erfordert die Festlegung von drei Parametern: (1) Die *Fensterbreite* bestimmt, wie viele Datenpunkte das gleitende Fenster zur Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung berücksichtigt. (2) Der *Einfluss* definiert, wie stark Datenpunkte, die als Signal identifiziert werden, in der Berechnung des gleitenden Mittelwertes und der Standardabweichung berücksichtigt werden. Ein Wert von Null bedeutet, dass Signalwerte vollständig ignoriert werden, ein Wert von Eins bedeutet, dass alle Datenpunkte gleichwertig berücksichtigt werden. (3) Der *Schwellenwert* (z_{krit}) definiert, ab welchem z-Wert ein Datenpunkt als Signal markiert wird. Laut J.P.G. van Brakel ist der Algorithmus robust, weil durch den Einfluss-Mechanismus (2. Parameter) vorangegangene Signale den Wert des gleitenden Mittels für nachfolgende Signale nicht (oder nur schwach) beeinflussen [92]. Ein weiterer Vorteil der Methode ist, dass durch die Standardisierung mithilfe des z-Werts der Schwellenwert nicht vom Wertebereich der Spektren abhängt und dadurch besser generalisiert. Die Anwendung der Methode für ein beispielhaftes Signal ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Man erkennt, dass je nach Parameterwahl, die Methode zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen kommt. Bei keinem der gewählten Parametersätze konnte die Methode den Signalpeak über dessen volle Breite identifizieren. Der Grund warum die Methode hier so schlecht abschneidet, ist der sehr langsame und graduell verlaufende Anstieg des Signals. Die Methode ist besser geeignet für Signale mit geringer Breite, weil dadurch das gleitende Mittel weniger stark beeinflusst wird.

Alle beschriebenen Methoden sind amplitudenbasierte Verfahren, das bedeutet, dass sie Signal anhand der Abweichung der Intensität von der Grundlinie versuchen zu erkennen. Neben den oben beschriebenen Methoden gibt es auch noch einige weitere Verfahren, die speziell für die Spektren spezifischer Spektroskopiearten wie Massen [94] oder NMR [95] Spektroskopie optimiert wurden. Für LIBS-Spektren ergab eine Recherche jedoch keine passenden Treffer. Weil keine der oben genannten Methoden für die LIBS-Spektren geeignet ist, wird im zweiten Teil dieser Arbeit eine alternative zu den klassischen amplitudenbasierten Verfahren entwickelt. Dabei stehen zwei Kernideen im Vordergrund: Rauschen unterscheidet sich von Signal unter anderem dadurch, dass die Intensitätswerte im Rauschen zufällig und mit Erwartungswert Null um die Grundlinie herum schwanken. Im Gegensatz dazu folgen die Intensitätswerte in einem Signalpeak dem Profil des Signals, was ihnen eine inhärente

[1] Englisch: Moving average

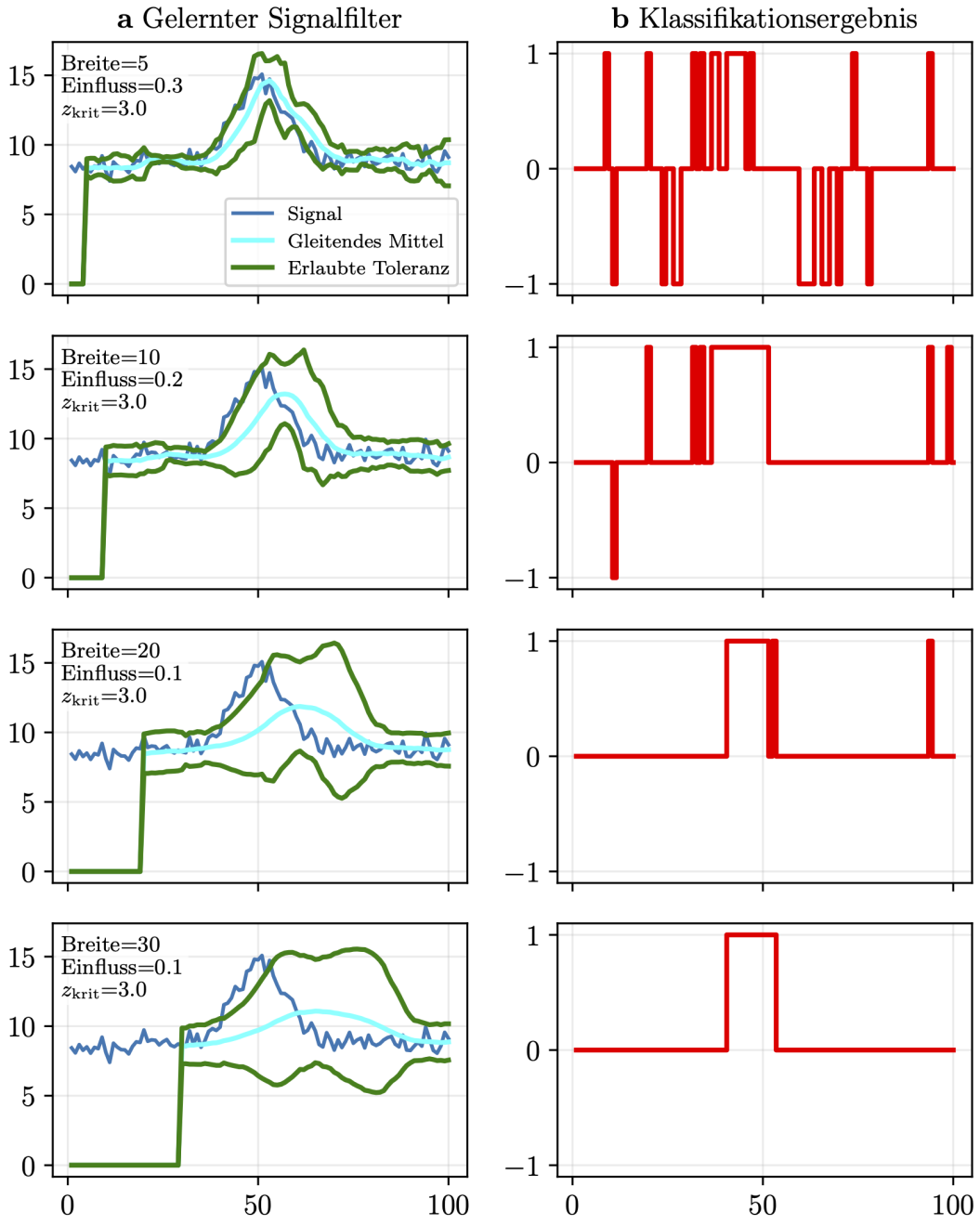


Abbildung 5.2: **Peak-Detektion mit der z-Wert Methode nach Brakel.** Jede Zeile zeigt die Ergebnisse der Methode für einen anderen Parametersatz. Die Parameter sind jeweils in der oberen linken Ecke angeschlagen. **a** Zeigt in dunkelblau das Testsignal, in hellblau den gleitenden Mittelwert und in grün die erlaubte Toleranz. Alle Datenpunkte außerhalb des Toleranzbereichs werden als Signal bewertet. Die Stufe im gleitenden Mittel und der erlaubten Toleranz ergibt sich daraus, dass beide anhand eines gleitenden Fensters endlicher Breite bestimmt werden, wobei die Fensterbreite von oben nach unten zunimmt. Das bedeutet für die ersten n Datenpunkte, wobei n die Fensterbreite meint, dass Mittelwert und Toleranz nicht definiert sind und stattdessen auf Null gesetzt werden. **b** Zeigt an, welche Datenpunkte entweder oberhalb (1) oder unterhalb (-1) des Toleranzbereichs liegen.

Ordnung verleiht. Zum Beispiel haben aufeinanderfolgende Intensitätswerte in einer steigenden Signalflanke keine zufällige Anordnung sondern sind aufsteigend sortiert. Die zweite Idee besteht darin, die Informationen von mehreren Spektren gleichzeitig zu verwenden, um Signal zuverlässiger von Rauschen zu trennen. Der hier vorliegende LIBS-Datensatz enthält zu jeder Plastikart mehrere Proben, sodass man zufällige Rausch-Peaks von *echten* Signalen trennen kann, indem man prüft, ob ein Peak in den Spektren anderen Proben derselben Plastikart ebenfalls zu finden ist. Dadurch lässt sich sowohl die Falsch-Positiv als auch die Falsch-Negativ Rate verringern.

Auf Basis dieser beiden Ideen wird in den folgenden Kapiteln eine Methode zur Peak-Detektion in LIBS-Daten entwickelt. Zu Beginn von Kapitel 6 wird zunächst physikalisch motiviert, warum die Identifizierung von Peaks als Dimensionsreduktion sinnvoll ist. Anschließend wird aus den sich daraus ergebenden Grundlagen ein mathematisches Signalmodell entwickelt, auf Basis dessen wichtige Konzepte und Einschränkungen für eine allgemeine Peak-Detektion abgeleitet werden. Erkenntnisse hieraus werden schließlich in Kapitel 7 dazu verwendet, um eine robuste Methode zur Detektion von Signalpeaks in Spektren zu entwickeln. Zum Schluss wird die entwickelte Methode auf LIBS-Mikroplastikspektren angewendet und die Ergebnisse diskutiert.

Kapitel 6

Mathematische Modellierung

6.1 Physikalische Grundlagen

Spektroskopie misst die Interaktion von Licht mit Atomen und Molekülen [96, S. 248]. Beide besitzen spezifische und diskrete Energiezustände zwischen denen sie (unter Beachtung von quantenmechanischen Auswahlregeln) durch die Absorption oder Emission von Licht hin und her wechseln können. Die durch das Licht bei der Absorption aufgenommene Energie, beziehungsweise bei der Emission abgegebene Energie muss dabei der Energiedifferenz ΔE der Energiezustände entsprechen [96, S. 249]. Die Lichtenergie E ist hierbei über die durch Einstein postulierte und sehr bekannte Relation

$$E = hf = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \tag{6.1}$$

an die Frequenz f beziehungsweise Wellenlänge λ des Lichts gebunden [97]. In dieser Formel bezeichnet h die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Aufgrund dieser Relation sollten sich die diskreten Energiezustände bei der Emission und Absorption von Licht durch diskrete Frequenzen oder Wellenlängen im Spektrum beobachten lassen [96, S. 249]. In der Praxis misst man jedoch keine unendlich schmalen Intensitätsspitzen an den Wellenlängen, die den Energiedifferenzen ΔE entsprechen (Spektrallinien). Stattdessen beobachtet man endliche Linienbreiten, also eine Intensitätsverteilung mit endlicher Breite um die Wellenlänge herum, die der Energiedifferenz entspricht (vgl. Formel 6.1) [98, Kapitel 7.4]. Ursächlich dafür ist zum einen die *natürlichen Linienbreite* und zum anderen Effekte wie die *Doppler* oder *Stoß Verbreiterung*. Die natürliche Linienbreite hat ihre Ursache in der endlichen Lebensdauer der angeregten Atome bzw. Moleküle. Diese führt zu einer endlichen Energiebreite und damit zu einer endlichen Linienbreite [98, Kapitel 7.4.1]. Die Doppler Verbreiterung hängt mit der thermischen Energie der Atome und Moleküle und der daraus resultierenden Bewegung zusammen. Weil sich die Teilchen statistisch verteilt in alle Raumrichtungen bewegen, gibt es aus jeder Betrachtungsrichtung Teilchen die sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf den Beobachter (oder die Lichtquelle) zubewegen oder von ihm weg. Durch den Doppler Effekt beeinflusst dies sowohl die beobachtete Wellenlänge bei der Emission als auch die Wellenlänge des absorbierten Lichts bei der Absorption [98, Kapitel 7.4.2]. Die Stoß Verbreiterung berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen, deren Energieniveaus sich verschieben, wenn sie sich einander nähern

(stoßen) oder in unmittelbarem Abstand zueinander befinden. Die Stärke der Wechselwirkung hängt dabei vom Abstand der Atome und Moleküle ab und ist somit ebenfalls statistisch verteilt, was insgesamt auch zu einer Verbreiterung aber auch zu einer Verschiebung der Spektrallinien führen kann [98, Kapitel 7.3].

Die aufgelisteten Wechselwirkungen sollen nur einen Überblick über die möglichen Effekte geben, die dafür sorgen, dass sich in einem Spektrum Spektrallinien endlicher breite ausbilden. Bei den vorliegenden LIBS-Daten für die Mikroplastik Klassifikation [90] handelt es sich um Emissionsspektren. Daher beziehen sich alle weiteren Diskussionen in der Regel auf diese Art von Spektrum, in der die Intensitätsverteilung bei einer Wechselwirkung von Licht mit einem der Energieübergänge ein Maximum an der Wellenlänge ausbildet, die der Energiedifferenz des Übergangs entspricht. Die besprochenen Konzepte lassen sich dennoch auch ganz allgemein auf Absorptionsspektren übertragen, indem man beispielsweise das Vorzeichen wechselt, sodass Minima zu Maxima werden. Für die folgende Diskussion sind vor allem die folgenden zwei Punkte besonders wichtig.

Kasten 6.1.1: Kernaussagen

1. Jedes Atom beziehungsweise Molekül hat diskrete und charakteristische Energieniveaus.

2. Erlaubte Übergänge von einem Energieniveau in ein anderes, werden in der Intensitätsverteilung eines Spektrums als Signalpeak sichtbar. Ein Signalpeak ist dabei ein zusammenhängender Wellenlängenbereich endlicher Breite, in dem die Intensität zunächst bis zu einem Maximum ansteigt und schließend wieder abfällt.

Auf dieser Aussage beruht die Annahme, dass die gemessene Intensitätsverteilung eines Spektrums die Summe individueller Signalpeaks ist; darauf aufbauend wird im nächsten Kapitel ein Signalmodell entwickelt, das die theoretische Grundlage für eine Peak-Detektion bildet.

6.2 Signalmodell

Gegeben ist ein LIBS-Datensatz $D \in \mathbb{R}^{m \times n}$, welcher m Plastikspektren $s_1, \ldots, s_m$ ausgewertet an n Wellenlängen $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ umfasst. Jeder Eintrag $D_{ij} = s_i(\lambda_j)$ beschreibt die Intensität des i-ten Spektrums bei der Wellenlänge λ_j. Aus den physikalischen Grundlagen des vorangegangenen Kapitels folgt, dass jedes Spektrum als Summe von $\hat{k}$ Signalpeaks f_k und Messrauschen η dargestellt werden kann

$$s_i(\lambda_j) = \sum_{k=1}^{\hat{k}} a_{ik} f_k(\lambda_j) + \eta_i(\lambda_j), \tag{6.2}$$

wobei die f_k normiert sind ($\|f_k\| = 1$) und die Koeffizienten a_{ik} die Signalamplituden des k-ten Peaks bezeichnen. Die Funktionen f_k sollen linear unabhängig sein, das heißt

$$a_{i1} f_1 + \cdots + a_{i\hat{k}} f_{\hat{k}} = 0 \Rightarrow a_{i1} = \cdots = a_{i\hat{k}} = 0$$

so dass für gegebene f_k die Amplituden a_{ik} eindeutig bestimmt sind. Ferner wird von den f_k verlangt, dass sie kompakt sind, also nur im Wellenlängenbereich $[\lambda_{a,k}, \lambda_{e,k})$ (Signalanfang und -ende) ungleich null und dort durch eine Funktion φ_k definiert werden:

$$f_k(\lambda_j) = \begin{cases} \varphi_k(\lambda_j) & \lambda_{a,k} \leq \lambda_j < \lambda_{e,k} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \tag{6.3}$$

Die Intensität von φ_k steigt dabei innerhalb von $[\lambda_{a,k}, \lambda_{e,k})$ zu einem Maximum an und fällt anschließend wieder abfällt; φ_k legt also die Peakform fest.

Unter der Annahme, dass jedes Spektrum charakteristisch für die zugrundeliegende Plastikart ist (vgl. Kasten 6.1.1), wird angenommen, dass alle Spektren von Proben der gleichen Plastikart aus den gleichen f_k zusammengesetzt werden können. Aus diesem Grund werden die f_k im Folgenden auch als Signalbausteine bezeichnet. Im Allgemeinen kann jede Plastikart einen eigenen Satz von Signalbausteinen haben, es kann jedoch auch vorkommen dass manche der Signalbausteine in mehreren oder allen Plastikarten vorkommen. Die Vereinigung aller Sätze von Signalbausteinen bildet dann einen vollständigen Satz, aus dem alle Spektren des Datensatzes aufgebaut werden können.

Wenn man annimmt, dass ein solcher vollständiger Satz aus Signalbausteinen existiert, kann man den Ansatz aus Gleichung (6.2) wie folgt auf den gesamten Datensatz übertragen:

$$D = \sum_{k=1}^{\hat{k}} E_k + \eta. \tag{6.4}$$

Dabei bezeichnet $(E_k)_{ij} = a_{ik} f_k(\lambda_j),\ E_k \in \mathbb{R}^{m \times n}$ den Beitrag des k-ten Signalbausteins f_k zum i-ten Spektrum an der Wellenlänge λ_j, multipliziert mit der Signalamplitude a_{ik}. Damit repräsentiert jedes E_k somit den Beitrag von einem spezifischen Signalpeak zur Intensitätsverteilung von allen Spektren des Datensatzes. Aus diesem Grund werden die E_k im Folgenden auch als Ensemble-Peaks bezeichnet.

Die E_k erfüllen dabei folgende wichtige Eigenschaften, die sich aus den oben getroffenen Annahmen ableiten:

1. **Linear unabhängig**: Genau wie die Signalbausteine f_k sind auch die Ensemble-Peaks linear unabhängig, das bedeutet aus $\sum_k a_k E_k = 0 \Rightarrow a_k = 0 \,\forall\, k$. Konkret folgt daraus, dass man das Signal eines Ensemble-Peaks nicht durch die Summe mehrerer anderer Ensemble-Peaks ersetzen kann.

2. **Kompakt**: Die Intensitätswerte sind in allen Spalten von E_k (Wellenlängen) Null bis auf in einen zusammenhängenden Wellenlängenbereich in dem das Signal des zugrundeliegenden Signalpeaks enthalten ist. Diese Eigenschaft geht auf die Definition der Signalpeaks in Kasten 6.1.1 zurück.

3. **Konsistent**: Das Signal eines Peaks beginnt und endet in allen Spektren (also in allen Zeilen von E_k) an den selben Wellenlängen. Zwischen diesen beiden

Grenzen folgt die Intensitätsverteilung in jedem Spektrum exakt derselben Signalform, nur die zugehörige Amplitude kann von Spektrum zu Spektrum variieren. Mathematisch folgt diese Eigenschaft aus der Definition des Ensemble-Peaks $(E_k)_{ij} = a_{ik} f_k(\lambda_j)$, denn alle Zeilen enthalten den selben Signalbaustein f_k. Physikalisch folgt die Konsistenz aus der Eigenschaft, dass das Spektrum aller Proben einer Plastikart auf der Interaktion von Licht mit den selben charakteristischen Energieniveaus beruht.

Diese Eigenschaften sowie das generelle Konzept des Signalmodells lassen sich anhand des Beispiels in Abbildung 6.1 verdeutlichen. Die Abbildung zeigt einen stark

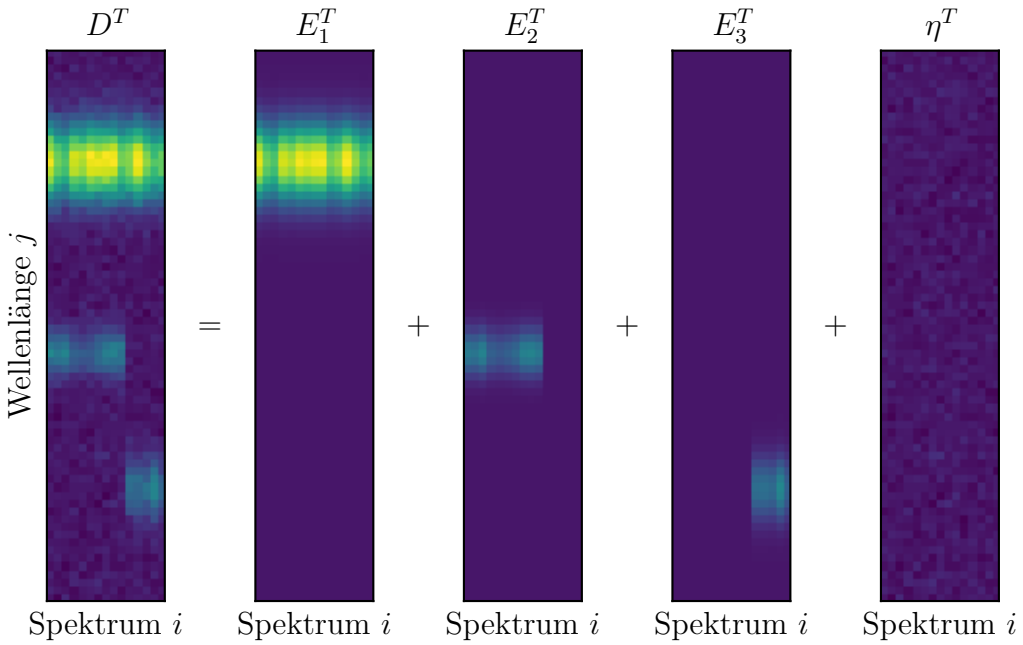


Abbildung 6.1: **Konzeptillustration des Signalmodells**: Beispiel einer Zerlegung von D in Ensemble-Peaks E_1, E_2, E_3 und Rauschen η. Um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu verbessern, werden die Matrizen in transponierter Form und in einer Heatmap statt einem klassischen x-y-Diagramm dargestellt. Diese Form der Darstellung ist eher unüblich und wird daher in Abbildung B.1 im Anhang ausführlich und hier nur in kürze erklärt: Aufgrund der Transponierung (sonst umgekehrt) entspricht jede Zeile einer Wellenlänge und jede Spalte einem Spektrum. Die Intensität ist über die Farbe kodiert, wobei blaue Datenpunkte niedrige Werte und gelbe Datenpunkte hohe Werte markieren. Im Fenster ganz links in der Abbildung erkennt man ein Beispiel für D. Die folgenden Fenster enthalten jeweils die Ensemble-Peaks E_1 bis E_3 und ganz rechts Rauschen η.

vereinfachten Datensatz mit 15 Spektren die insgesamt 3 verschiedenen Signalpeaks enthalten, welche im Beispiel exemplarisch durch Gauß-Funktionen $f_k \sim \exp(-\lambda^2)$ simuliert wurden. Man kann folgendes erkennen: (1) Die Signalamplituden unterscheiden sich zwischen den Spektren. (2) Der Signalbaustein f_1 der E_1 zugrunde liegt ist in allen Spektren vertreten, die anderen beiden Signalbausteine f_2 und f_3 jeweils nur in 2/3 respektive 1/3 der Spektren. Müsste man die Spektren in Plastikarten einteilen, würde man die ersten 2/3 der Spektren zur einen und die übrigen

1/3 der Spektren zu einer anderen Plastikart zuordnen. (3) Jede der drei gezeigten Ensemble-Peaks erfüllt die oben genannten Eigenschaften. Man erkennt leicht, dass das Signal in den Ensemble-Peaks kompakt ist, weil die Intensität in allen Zeilen, die nicht zu dem jeweiligen Signalpeak gehören, verschwindet. Da die Wellenlängenbereiche in denen die Ensemble-Peaks Signal enthalten disjunkt sind, sind die E_k offensichtlich auch linear unabhängig, denn man kann keine zwei der gezeigten Ensemble-Peaks so addieren, dass sie das Signal des jeweils dritten ersetzen, daher

$$a_1E_1 + a_2E_2 + a_3E_3 = 0 \Rightarrow a_1 = a_2 = a_3 = 0.$$

Die Konsistenz ist nicht in der gezeigten Abbildung erkennbar, denn dafür müsste man zeigen können, dass dem Signal aller Spektren in einem Ensemble-Peak eine gemeinsame Signalform zugrunde liegt. Was man allerdings erkennen kann ist, dass das Signal in jedem Ensemble-Peak jeweils in allen Spektren in der gleichen Zeile beginnt und endet.

Zusammenfassung Das Signalmodell ist die mathematische Beschreibung der Annahme, dass jedes Spektrum die Summe seiner Signalpeaks ist (vgl. Gleichung 6.2). Jeder Signalpeak steht dabei für die Interaktion von Licht mit einem erlaubten Energieübergang der Atome und Moleküle aus denen die Probe des zugehörigen Spektrums aufgebaut ist. Durch Normierung kann man die Intensitätsverteilung eines Signalpeaks in eine Signalamplitude a_{ik} und einen so genannten Signalbaustein f_k unterteilen. Letzterer definiert dabei sowohl die Form als auch die Position des Signalpeaks im Spektrum. Unter der Annahme, dass alle Spektren einer Plastikart durch die Interaktion mit den selben Energieübergängen entstehen, wurde gefolgert, dass auch sie aus den gleichen Signalbausteinen f_k aufgebaut werden können. Schließlich wurde der Teil der Intensitätsverteilung aller Spektren, der durch die Interaktion mit einem bestimmten Energieübergang entsteht, in einem Ensemble-Peak E_k zusammengefasst. Dieser repräsentiert somit den Beitrag von einem spezifischen Signalpeak zur Intensitätsverteilung von allen Spektren des Datensatzes. Diese Definition ermöglicht es, den gesamten Datensatz als Summe von Ensemble-Peaks zu beschreiben (vgl. Gleichung 6.4), wodurch ein spektrumsübergreifender bzw. Ensemble-Ansatz realisierbar wird. Betrachtet man nämlich das Signalmodell im Kontext einer Peak-Detektion ist das Ziel letzterer die Summanden auf der rechten Seite von Gleichung (6.4), also die Signalpeaks, aus dem Ergebnis der Summe auf der linken Seite von Gleichung (6.4), also den Spektren, zu rekonstruieren, oder anders gesagt: die Summe zurück in ihre Summanden zu zerlegen. An dieser Stelle stellt sich jedoch die Frage nach der Eindeutigkeit: Ist es möglich, die ursprünglichen, jedoch unbekannten Signalpeaks, aus denen die beobachteten Spektren bestehen, nachträglich zu bestimmen? Insbesondere dann, wenn mehrere unterschiedliche Mengen von Summanden dieselbe Gesamtsumme ergeben können (z.B. $10 = 1 + 2 + 7 = 2 + 3 + 5 = \dots$). Diese Problematik wird im folgenden Kapitel behandelt. Im darauf folgenden Kapitel werden schließlich Methoden zur Bestimmung von Signalpeaks präsentiert.

6.3 Eindeutigkeit

Die Signalbausteine f_k aus Gleichung (6.2) sind per Definition linear unabhängige Vektoren in $\mathbb{R}^n$ und bilden als solche die Basis eines Vektorraums $V \subseteq \mathbb{R}^n$. Vernachlässigt man das Rauschen in Gleichung (6.2)

$$s_i = \sum_{k=1}^{\hat{k}} a_{ik} f_k, \tag{6.5}$$

dann sind alle Spektren Vektoren in V mit den Koordinaten a_{ik}. Aus der linearen Algebra ist bekannt, dass die Basis eines Vektorraums nicht eindeutig ist [99, Seite 106], das bedeutet

$$s_i = \sum_k a_{ik} f_k = \sum_l b_{il} g_l. \tag{6.6}$$

Dabei ist $B = \{f_1, \ldots, f_{\hat{k}}\}$ die ursprüngliche und $B' = \{g_1, \ldots, g_{\hat{k}}\}$ eine neue Basis. Man erhält die Koordinaten b_{il} von s_i in der neuen Basis indem man zunächst die Vektoren der alten Basis durch eine Linearkombination der neuen Basis ausdrückt

$$f_k = \sum_l c_{lk} g_l \tag{6.7}$$

und dies in Gleichung (6.6) einsetzt

$$s_i = \sum_k a_{ik} f_k = \sum_k a_{ik} \left(\sum_l c_{lk} g_l \right) = \sum_l \left(\sum_k c_{lk} a_{ik} \right) g_l. \tag{6.8}$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$b_{il} = \sum_k c_{lk} a_{ik} \quad \Leftrightarrow \quad \vec{b}_i = C \vec{a}_i. \tag{6.9}$$

Die Matrix $(C)_{lk} = c_{lk}$ bezeichnet man dabei üblicherweise als Basiswechselmatrix von B nach B'.

Kasten 6.3.1: Beispiel karthesische Koordinaten

Sei $\vec{v} = 3\vec{e}_x + 5\vec{e}_y + 1\vec{e}_z$ in der kartesischen Standard Basis $B = \{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ mit $\vec{e}_x = (1,0,0)$, $\vec{e}_y = (0,1,0)$ und $\vec{e}_z = (0,0,1)$. In dieser Basis sind die Koordinaten $a_1 = 3$, $a_2 = 5$ und $a_3 = 1$. Gesucht werden die Koordinaten b_1, b_2 und b_3 von $\vec{v}$ in $B' = \{\vec{\epsilon}_x, \vec{\epsilon}_y, \vec{\epsilon}_z\}$ mit $\vec{\epsilon}_x = (1,1,0)$, $\vec{\epsilon}_y = (0,1,1)$ und $\vec{\epsilon}_z = (1,0,1)$. Zunächst drückt man die Vektoren der Alten Basis durch eine Linearkombination der neuen Basis aus:

$$\begin{aligned}
\vec{e}_x &= +\frac{1}{2}\vec{\epsilon}_x - \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_y + \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_z \\
\vec{e}_y &= +\frac{1}{2}\vec{\epsilon}_x + \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_y - \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_z \\
\vec{e}_z &= -\frac{1}{2}\vec{\epsilon}_x + \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_y + \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_z
\end{aligned}$$

Daraus kann man die Komponenten der Matrix C ablesen

$$C = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

und die neuen Koordinaten berechnen

$$b_i = \sum_j C_{ij} a_j \Leftrightarrow \begin{array}{ll} b_1 & = \frac{1}{2}(3+5-1) = +\frac{7}{2} \\ b_2 & = \frac{1}{2}(-3+5+1) = +\frac{3}{2} \\ b_3 & = \frac{1}{2}(3-5+1) = -\frac{1}{2} \end{array}$$

Somit ist $\vec{v}$ in der neuen Basis $\vec{v} = \frac{7}{2}\vec{\epsilon}_x + \frac{3}{2}\vec{\epsilon}_y - \frac{1}{2}\vec{\epsilon}_z$.

Die freie Basiswahl bedeutet, dass sich die Spektren in beliebige Signalbausteine zerlegen lassen – selbst in solche ohne physikalischen Bezug zu den Energieniveaus der untersuchten Probe. Da mathematisch keine Basis ausgezeichnet ist, lässt sich nach erfolgter Zerlegung nicht validieren, ob die rekonstruierten Bausteine mit den tatsächlichen atomaren/molekularen Signalpeaks der Probe übereinstimmen. Die Beurteilung, ob die gefundene Basis tatsächlich physikalisch relevante Signalpeaks repräsentiert, kann daher nur anhand von zusätzlichen und von außen vorgegebenen Kriterien erfolgen. Im konkreten Fall sind das die in Kapitel 6.2 genannten Eigenschaften *lineare Unabhängigkeit*, *Kompaktheit* und *Konsistenz* sowie eine Signalform deren Intensitätsverteilung bis zu einem Maximum ansteigt und anschließend wieder abfällt.

Aus der freien Basiswahl ergeben sich weitere Einschränkungen für die Peak-Detektion, wenn es darum geht die Signalform oder -amplitude eines Signalpeaks zu bestimmen, dessen Definitionsbereich sich mit dem eines anderen Signalpeaks überschneidet. Im Allgemeinen können sich auch mehr als zwei Signalpeaks überlappen; hieraus ergeben sich jedoch keine weiteren Erkenntnisse. Im Folgenden wird daher explizit der Fall untersucht, in dem sich zwei Signalpeaks überlappen. In diesem Fall kann man die m Spektren durch zwei Signalbausteine f_1 und f_2 wie folgt modellieren

$$\begin{array}{ccccc} s_1 & = & a_{11} f_1 & + & a_{12} f_2 \\ s_2 & = & a_{21} f_1 & + & a_{22} f_2 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ s_m & = & a_{m1} f_1 & + & a_{m2} f_2 \end{array} . \tag{6.10}$$

Zur besseren Übersicht wird hier implizit davon ausgegangen, dass s_i, f_1 und f_2 Funktionen der Wellenlänge sind; auf eine explizite Kennzeichnung wird verzichtet.

Einschränkung bezüglich der Signalform Diese Einschränkung betrifft Fälle, in denen beide Signalpeaks immer nur in Kombination, also nie einzeln, auftreten. Mit Blick auf die Signalzusammensetzung der Spektren bedeutet dies, dass im Gleichungssystem (6.10) keine der Signalamplituden verschwindet, also $a_{i1} \neq$

0 und $a_{i2} \neq 0 \, \forall i$. In diesem Fall kann man weder die Signalbausteine noch die Signalamplituden eindeutig bestimmen, weil das Gleichungssystem unterbestimmt ist, da nur die linke Seite bekannt ist. Im Ergebnis kann man unendlich viele Kombinationen aus Signalbausteinen f_1 und f_2 und Amplituden a_{i1} und a_{i2} finden, die das Gleichungssystem lösen und die oben genannten Eigenschaften erfüllen. Dies ist eine direkte Folge der freien Basiswahl, weil jede der möglichen Kombinationen, die das Gleichungssystem (6.10) lösen, eine Basis des Vektorraums V ist, in dem die m Spektren leben.

Einschränkung bezüglich der Signalamplitude Diese Einschränkung gilt, wenn einer der beiden Signalpeaks in mindestens einem Spektrum allein vorkommt, während der andere nur gemeinsam mit ihm auftritt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird angenommen, dass der zweite Signalpeak in mindestens einem der Spektren verschwindet, also beispielsweise $a_{i1} \neq 0 \, \forall i$ und $a_{i2} \neq 0 \, \forall i$ außer $a_{12} = 0$. Dann vereinfacht sich das Gleichungssystem (6.10) zu

$$\begin{aligned} s_1 &= a_{11} f_1 \\ s_2 &= a_{21} f_1 + a_{22} f_2 \\ \vdots \quad & \quad \vdots \qquad \vdots \\ s_m &= a_{m1} f_1 + a_{m2} f_2 \end{aligned}$$

sodass man aus der Gleichung für das erste Spektrum den Signalbaustein f_1 bestimmen kann. Dazu reicht es aus s_1 zu normalisieren, also

$$f_1 = \frac{s_1}{\|s_1\|}.$$

Wenn f_1 in mehr als einem Spektrum einzeln vorliegt, würde man, um in der Praxis den Einfluss von Rauschen zu verringern, den Mittelwert über alle Spektren bilden, in denen f_1 einzeln vorkommt. Anschließend kann man für diese Spektren noch die Signalamplitude von f_1 bestimmen, indem man die Norm der Spektren berechnet und im gegebenen Beispiel $a_{11} = \|s_1\|$ setzt.

Was ist jedoch mit den Spektren, in denen f_1 nicht einzeln vorkommt? Für diese Spektren muss man zwei Fälle unterscheiden.

(1.) Falls f_1 nur teilweise mit f_2 überlappt – also der Wellenlängenbereich, in dem $f_1 \neq 0$ (vgl. Definition in Gleichung 6.3), sich nur zum Teil mit dem Bereich überschneidet, in dem $f_2 \neq 0$ – kann die Amplitude von f_1 aus dem nicht-überlappenden Teil des Signals bestimmt werden, weil dort gilt $s_i = a_{i1} f_1$. Anschließend kann man durch Umstellen $s_i - a_{i1} f_1 = a_{i2} f_2$ und Normalisieren f_2 bestimmen

$$f_2 = \frac{s_1 - a_{i1} f_1}{\|s_1 - a_{i1} f_1\|}.$$

und danach auch die Amplitude $a_{i2} = \|s_1 - a_{i1} f_1\|$.

(2.) Falls f_1 vollständig von f_2 überlappt wird, kann weder die Amplitude a_{i1} noch f_2 oder dessen Amplitude a_{i2} bestimmt werden, obwohl f_1 bekannt ist.

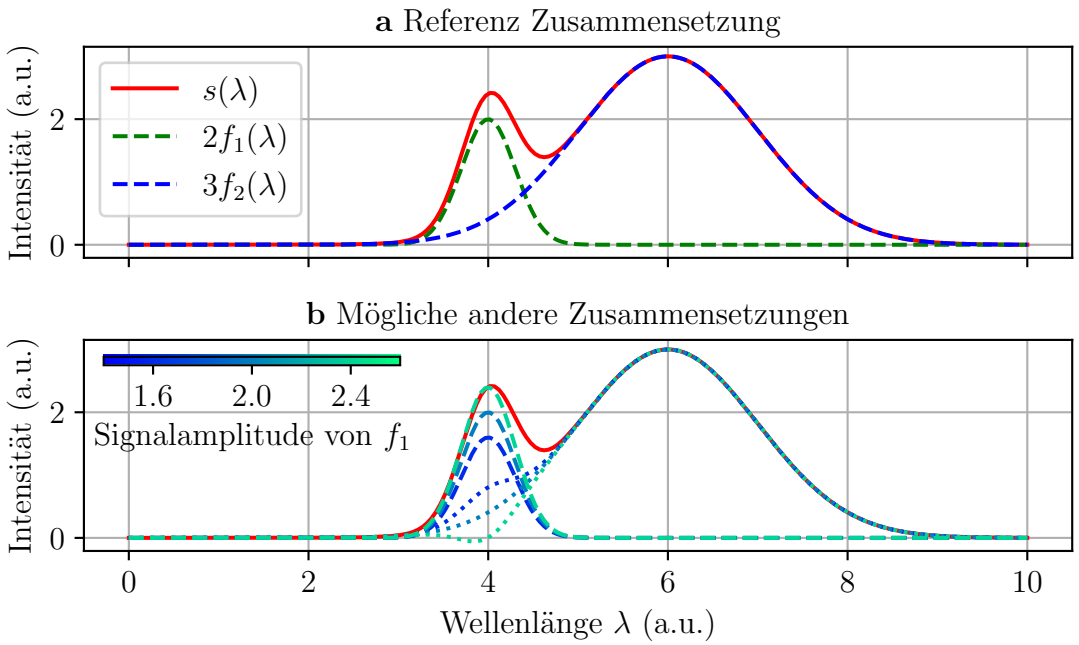


Abbildung 6.2: **Uneindeutigkeit der Signalamplitude von $\mathbf{f_1}$. a** Resultierende Intensitätsverteilung $s(\lambda)$ aus der Summe zweier überlappender Signalpeaks f_1 und f_2 mit den Signalamplituden $a_1 = 2$ und $a_2 = 3$. Die zugrunde liegende Signalform entspricht einer Gauß Funktion $f_k \sim \exp(-\lambda^2)$. **b** Drei mögliche Kombinationen aus f_1 und f_2 für unterschiedliche Signalamplituden von f_1. Die gestrichelten Linien zeigen f_1, einmal mit einer etwas zu geringen Signalamplitude (dunkelblau), einmal mit der selben Amplitude wie in **a** (hellblau) und einmal mit einer zu großen Amplitude (türkis). Die gepunkteten Kurven der jeweils selben Farbe zeigen jeweils das resultierende Signal des zweiten Signalpeaks, sodass man in der Summe das Spektrum s_i erhält. Weil f_1 im Vergleich zu f_2 sehr schmal ist, ändert sich die Form von f_2 in Abhängigkeit von der Amplitude von f_1 nur in einem kleinen Bereich am Anfang der Kurve.

Das liegt daran, dass man für jede Amplitude a_{i1} von f_1 den zweiten Signalbaustein f_2 so wählen kann, dass in der Summe die Intensitätsverteilung s_i herauskommt. Das ist in Abbildung 6.2 gezeigt. In Fenster **a** wird die Intensitätsverteilung eines Spektrums gezeigt, welches exemplarisch aus der Summe zweier überlappender Signalpeaks gebildet wird. Jeder der beiden Signalpeaks symbolisiert dabei die Intensitätsverteilung, die aus der Wechselwirkung mit einem hypothetischen Energieübergang eines Atoms oder Moleküls der Probe entsteht. Im diskutierten Szenario ist Signalbaustein f_1 bereits bekannt, f_2 jedoch nicht. Möchte man nun die Signalamplitude von f_1 bestimmen, ist dies nicht möglich, weil es für jeden Wert von a_{i1} eine mögliche Kombination aus f_2 und a_{i2} gibt, mit der das Gesamtsignal s_i rekonstruiert werden kann. Exemplarisch sind in Fenster **b** der Abbildung drei mögliche Kombinationen dargestellt. Da f_2 in keinem Spektrum einzeln vorkommt, gibt es keine Möglichkeit f_2 unabhängig von f_1 zu validieren. Daher ist es nicht möglich die Amplitude von f_1 eindeutig zu bestimmen, wenn dessen Signal vollständig von einem anderen unbekannten Signalpeak überlappt wird. Dies lässt sich auch

mathematisch zeigen. Dafür betrachtet man das Spektrum mit Index i, in dem beide Signalbausteine mit einer nicht verschwindenden Amplitude auftreten

$$\begin{aligned} s_i &= a_{i1} f_1 + a_{i2} f_2, \\ a_{i1} &\neq 0,\ a_{i2} \neq 0. \end{aligned}$$

Man erhält allerdings auch das selbe Signal, wenn man statt f_2 einen anderen Signalbaustein

$$g_2 = \alpha f_1 + \beta f_2,\ \alpha, \beta \neq 0$$

wählt und die Koordinaten entsprechend transformiert

$$\begin{aligned} b_{i1} &= a_{i1} - \frac{\alpha}{\beta} a_{i2}, \\ b_{i2} &= \frac{1}{\beta} a_{i2}, \end{aligned}$$

denn:

$$\begin{aligned} s_i &= b_{i1} f_1 + b_{i2} g_2 \\ &= \left(a_{i1} - \frac{\alpha}{\beta} a_{i2} \right) f_1 + \left(\frac{1}{\beta} a_{i2} \right) \cdot (\alpha f_1 + \beta f_2) \\ &= a_{i1} f_1 - \frac{\alpha}{\beta} f_1 + \frac{\alpha}{\beta} f_1 + \frac{\beta}{\beta} f_2 \\ &= a_{i1} f_1 + a_{i2} f_2. \end{aligned}$$

Der neue Signalbaustein g_2 bildet mit f_1 anstelle von f_2 ebenfalls eine Basis des Vektorraums aller Spektren, denn das Signal von jedem anderen Spektrum

$$j \neq i:\ s_j = a_{j1} f_1 + a_{j2} f_2$$

lässt sich auch in dieser Basis $\{f_1, g_2\}$ darstellen

$$j \neq i:\ s_j = b_{j1} f_1 + b_{j2} g_2,$$

wenn man die Koordinaten entsprechend

$$\begin{aligned} b_{j1} &= a_{j1} - \frac{\alpha}{\beta} a_{j2}, \\ b_{j2} &= \frac{1}{\beta} a_{j2} \end{aligned}$$

transformiert. Denn analog zu oben gilt

$$\begin{aligned} j \neq i:\ s_j &= b_{j1} f_1 + b_{j2} g_2 \\ &= \left(a_{j1} - \frac{\alpha}{\beta} a_{j2} \right) f_1 + \left(\frac{1}{\beta} a_{j2} \right) \cdot (\alpha f_1 + \beta f_2) \\ &= a_{j1} f_1 - \frac{\alpha}{\beta} f_1 + \frac{\alpha}{\beta} f_1 + \frac{\beta}{\beta} f_2 \\ &= a_{j1} f_1 + a_{j2} f_2. \end{aligned}$$

In der Praxis bedeutet das, dass alle Spektren entweder in der einen Basis $\{f_1, f_2\}$

$$s_i = a_{i1} f_1 + a_{i2} f_2$$

oder in der anderen Basis $\{f_1, g_2\}$

$$s_i = b_{i1} f_1 + b_{i2} g_2$$

dargestellt werden können. Da der zweite Signalpeak in keinem der Spektren einzeln vorkommt, gibt es keine Möglichkeit zu überprüfen welcher der beiden Signalbausteine (f_2 oder g_2) das Signal des zweiten Peaks richtig beschreibt, oder anders formuliert: Keine der beiden Basen ist gegenüber der anderen ausgezeichnet. Das bedeutet, es gibt keine Möglichkeit festzustellen, ob $s_i = a_{i1} f_1 + a_{i2} f_2$ oder $s_i = b_{i1} f_1 + b_{i2} g_2$. Man kann allerdings erkennen, dass die Wahl des zweiten Signalbausteins auch einen Einfluss auf die Signalamplitude von f_1 hat. In der Basis $\{f_1, f_2\}$ hat f_1 die Amplitude a_{i1}, in $\{f_1, g_2\}$ jedoch $b_{i1} \neq a_{i1}$. Daraus folgt, dass für die Spektren in denen der erste Signalpeak vollständig vom zweiten überlappt wird auch die Amplitude von f_1 nicht eindeutig bestimmt werden kann, obwohl f_1 bekannt ist. Mit Blick auf die Anwendung der Peak-Detektion als Methode zur Extraktion von Merkmalen, beispielsweise für die Klassifikation der Plastikart, kann aus der Uneindeutigkeit der Signalamplitude von f_1 ein Problem entstehen. Denn wenn die Signalpeaks und daraus abgeleitete Größen, wie beispielsweise die Signalamplitude, als Merkmale für einen Klassifikator dienen sollen, dürfen ihre Werte nicht beliebig sein. Andernfalls kann ein Klassifikator keinen Zusammenhang zwischen dem Wert eines Merkmals und der vorherzusagenden Größe herstellen.

Der Vollständigkeit halber wird abschließend noch der Fall besprochen in dem beide Signalpeaks jeweils in mindestens einem Spektrum einzeln vorliegen. Für das Gleichungssystem (6.10) bedeutet das, dass a_{i1} und a_{i2} jeweils in mindestens einem Spektrum verschwinden. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird $a_{11} = 0$ und $a_{22} = 0$ angenommen. In diesem Fall vereinfacht sich das Gleichungssystem (6.10) zu

$$\begin{array}{rcl} s_1 & = & a_{12} f_2 \\ s_2 & = & a_{21} f_1 \\ s_3 & = & a_{31} f_1 + a_{32} f_2 \\ \vdots & & \vdots \\ s_m & = & a_{m1} f_1 + a_{m2} f_2 \end{array}$$

sodass man aus der Gleichung für das erste Spektrum den Baustein f_2 und aus der Gleichung der für das zweite Spektrum den Baustein f_1 wie folgt bestimmen kann

$$f_1 = \frac{s_2}{\|s_2\|} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{s_1}{\|s_1\|}.$$

Wenn f_1 oder f_2 in mehr als einem Spektrum einzeln vorkommt, kann man in der Praxis den Mittelwert über alle Spektren bilden, in denen f_1 bzw. f_2 einzeln sind, um den Einfluss von Rauschen zu verringern. Anschließend lässt sich für die verbleibenden Spektren, in denen f_1 und f_2 beide vorkommen, beispielsweise die multiple lineare Regression[1] verwenden, um die Signalamplituden a_{i1} und a_{i2} zu ermitteln.

[1] Siehe zum Beispiel die Klasse `LinearRegression` der Python-Bibliothek `scikit-learn`.

Zusammenfassung Das in Kapitel 6.2 hergeleitete Signalmodell beschreibt die Plastikspektren als Summe von teilweise plastikartspezifisch und teilweise plastikartübergreifenden Signalpeaks. Trennt man die Signalform von der Amplitude, kann man die Spektren als Linearkombination wie in Gleichung (6.5)

$$s_i = \sum_{k=1}^{\hat{k}} a_{ik} f_k$$

schreiben. Da die Signalbausteine $f_k \in \mathbb{R}^n$ linear unabhängig sind, bilden sie aus mathematischer Sicht die Basis eines Vektorraums. Die zugehörigen Signalamplituden a_{ik} sind dann die Koordinaten (Vektorkomponenten) des Spektrums s_i in dieser Basis. Aus der linearen Algebra ist jedoch bekannt, dass die Basis eines Vektorraums nicht eindeutig ist und das keine Basis gegenüber der anderen ausgezeichnet ist. Auf der einen Seite erlaubt die freie Wahl der Basis, die Spektren in solche Signalbausteine zu zerlegen, welche die Eigenschaften *lineare Unabhängigkeit*, *Kompaktheit* und *Konsistenz* erfüllen und deren Intensitätsverteilung einem Signalpeak entspricht, also bis zu einem Maximum ansteigt und anschließend wieder abfällt. Auf der anderen Seite führt die freie Wahl der Basis zu Einschränkungen, wenn es darum geht die Signalform oder -amplidute eines Signalpeaks zu bestimmen, dessen Definitionsbereich mit dem eines anderen Signalpeaks überlappt:

1. Nur wenn beide Signalpeaks jeweils in mindestens einem Spektrum einzeln vorkommen, kann man den zugehörigen Signalbaustein und die spektrumsspezifischen Amplituden für alle Spektren bestimmen.

2. Wenn nur einer der beiden Signalpeaks in mindestens einem der Spektrum einzeln vorkommt, kann man beide Signalbausteine und Amplituden für alle Spektren nur dann bestimmen, wenn die Signalpeaks sich nicht vollständig überlappen.

3. Falls keiner der beiden Signalpeaks in einem der Spektren einzeln vorkommt, gibt es unendlich viele mögliche Kombinationen aus Signalbausteinen und -amplituden mit denen man die Spektren beschreiben kann.

Kapitel 7

Ansätze zur Detektion von Signalpeaks

Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Signalpeaks in einem Datensatz aus m Plastikspektren, basierend auf dem in Kapitel 6.2 beschriebenen Signalmodell. Dort werden in Gleichung (6.4) Spektren als Summe so genannter Ensemble-Peaks

$$D = \sum_{k=1}^{\hat{k}} E_k + \eta \qquad \left(\text{Zur Erinnerung: } \underbrace{s_i(\lambda_j)}_{(D)_{ij}} = \sum_{k=1}^{\hat{k}} \underbrace{a_{ik} f_k(\lambda_j)}_{(E_k)_{ij}} + \eta_{ij} \right)$$

dargestellt. Dabei erfüllen die Ensemble-Peaks die Eigenschaften *linearer Unabhängigkeit*, *Kompaktheit* und *Konsistenz* - welche sich aus der Herleitung ergaben - und repräsentieren den Beitrag eines Signalpeaks zur Intensitätsverteilung von allen Spektren des Datensatzes. Vor diesem Hintergrund ist eine Peak-Detektion gleichbedeutend mit der Suche nach Ensemble-Peaks beziehungsweise mit der Zerlegung von D in seine Summanden E_k, welche die genannten Eigenschaften erfüllen (vergleiche auch Abbildung 6.1). Die Identifikation der Ensemble-Peaks lässt sich dabei in zwei Schritte unterteilen: Im ersten Schritt werden die Signalgrenzen eines Signalpeaks bestimmt und zwar so, dass die Eigenschaften *Kompaktheit* und *Konsistenz* erfüllt werden. Im zweiten Schritt wird der Anteil des Ensemble-Peaks an der Intensitätsverteilung der Spektren innerhalb der Signalgrenzen bestimmt, wobei berücksichtigt wird, dass auch andere überlappende Signalpeaks zur Intensitätsverteilung innerhalb dieser Grenzen beitragen können. Der zweite Schritt ist daher Identisch mit der Bestimmung der Signalbausteine und -amplituden, wie im Kapitel 6.3 zur Eindeutigkeit diskutiert.

Der Rest dieses Kapitels wird sich daher mit der Bestimmung der Signalgrenzen befassen. Dazu wird in Kapitel 7.1 eine Transformation der Daten präsentiert, welche durch einen ordnungsbasierten Ansatz zum einen einen amplitudenunabhängigen Vergleich der Spektren erlaubt und zum anderen einen exakten statistischen Test zur Unterscheidung von Signal und Rauschen ermöglicht. Bevor der statistische Test in Kapitel 7.4 hergeleitet wird, wird in Kapitel 7.3 zunächst eine erste Näherung zur exakten statistischen Auswertung präsentiert.

7.1 Einbettung im Symbolraum

Bei einigen gängigen Methoden zur Erkennung von Signalpeaks in spektralen Daten wird in der Regel dieselbe Grundannahme verwendet, um Signal von Rauschen zu unterscheiden:

Kasten 7.1.1: Grundannahme

Im Rauschen schwankt die Intensität zufällig um die Grundlinie, wobei der Erwartungswert Null beträgt.

Auf dieser Basis wird meist angenommen, dass über mehrere benachbarte Wellenlängen hinweg das Rauschen im Mittel keine nennenswerte Abweichung von der Grundlinie zeigt. In der Folge wird als Signal klassifiziert, was signifikant von der Grundlinie abweicht. Dazu muss ein Schwellenwert für die Intensität festgelegt werden, ab welchem eine Abweichung von der Grundlinie als Signifikant betrachtet wird. Die Bestimmung des richtigen Schwellenwerts ist jedoch schwierig zu quantifizieren. Eine Möglichkeit besteht z.B. darin die Varianz σ^2 des Rauschens mit irgendeiner Heuristik abzuschätzen und den Schwellenwert dann auf ein Vielfaches der geschätzten Varianz zu setzen (siehe zum Beispiel z-Wert Methode aus Kapitel 5). Andere Methoden erfordern, dass der Nutzer / die Nutzerin einen solchen Schwellenwert vorgeben (z.B. topografische prominenzbasierte Verfahren). Das Problem an all diesen Methoden ist, dass der Schwellenwert nicht gut generalisiert. Das bedeutet, das ein guter Schwellenwert für ein Spektrum nicht zwangsläufig auch optimal für ein anderes Spektrum passt, weil sich beispielsweise die Skala der Intensitätsverteilung (z.B. aufgrund unterschiedlicher Lichtintensitäten) verändert. Diese Methoden sind außerdem, sehr anfällig gegenüber Ausreißern, also Werten, die per Definition mehrere Standardabweichungen von der Grundlinie abweichen, ohne durch echtes Signal verursacht worden zu sein.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode basiert auf der gleichen Grundannahme wie in Kasten 7.1.1, konzentriert sich jedoch auf den Aspekt der Zufälligkeit der Intensitätswerte im Rauschen. Anstatt die Signifikanz der Abweichung von Intensitätswerten zu untersuchen, wird hier die Frage gestellt, ob aufeinanderfolgende Intensitätswerte eine nicht-zufällige Ordnung aufweisen. Betrachtet man beispielsweise mehrfach drei aufeinanderfolgende Intensitätswerte (Triplett) im Rauschen, ist aufgrund der Zufälligkeit zu erwarten, dass jeder der drei Intensitätswerte mal den größten und mal den kleinsten Wert im Vergleich zu den anderen beiden annimmt. Betrachtet man im Gegensatz dazu mehrere Tripletts aus einer steigenden Flanke eines Signalpeaks, würde man stattdessen davon ausgehen, dass in der Regel der erste Intensitätswert den geringsten und der dritte den höchsten Wert im Vergleich zu den anderen beiden Werten annimmt. Diese Idee wird weiter unten formalisiert und im Anschluss (siehe Kapitel 7.4) statistisch untersucht. Zunächst wird eine Transformation der Daten vorgestellt, die auf der Berechnung der Permutationsentropie von Zeitreihendaten beruht [100, 101] und eine ordnungsbasierte Untersuchungen der Spektren ermöglicht.

Gegeben seien m Spektren $s_i(\lambda),\ i \in \{1, \ldots, m\}$ ausgewertet an n diskreten, typischerweise äquidistanten und geordneten Wellenlängen $\lambda_j,\ j \in \{1, \ldots, n\}$. Zunächst bestimmt man die r-dimensionale Einbettung von jedem Spektrum in den **Musterraum**

$$X_{ij}^r = \{s_i(\lambda_j), s_i(\lambda_{j+1}), \ldots, s_i(\lambda_{j+r-1})\} \text{ für } j = 1, 2, \ldots, (n - r + 1). \tag{7.1}$$

Jedes Muster X_{ij}^r wird anschließend durch die Abbildung symbl auf ein Symbol π_{ij}^r im Symbolraum projiziert

$$\text{symbl}: \ X_{ij}^r \mapsto \pi_{ij}^r. \tag{7.2}$$

Dazu bestimmt man für jedes Muster X_{ij}^r die Rangfolge seiner Elemente. Der Rang eines Elements entspricht dabei seiner Position (Index) in der aufsteigend sortierten Liste der Elemente eines Musters. Es gibt insgesamt $r!$ mögliche Anordnungen von r Werten (! bezeichnet die Fakultät). Jede mögliche Anordnung wird durch ein Symbol π_i im Symbolraum repräsentiert. Durch die Zuordnung der Rangfolge eines Musters zum entsprechenden Symbol erhält man dessen Einbettung in den Symbolraum.[1]

Kasten 7.1.2: Beispiel

Sei

$$s_i = [2, 3, 6, 1, 9, 8, 7].$$

die Intensitätsverteilung eines Spektrums in willkürlichen Einheiten. Die Einbettung in den Musterraum mit $r = 3$ ergibt

$$X_{i,j}^{r=3} = [\{2, 3, 6\},\ \{3, 6, 1\},\ \{6, 1, 9\},\ \{1, 9, 8\},\ \{9, 8, 7\}].$$

Dann bestimmt man die Rangfolge von jedem Muster:

$$\text{Rang}\big(X_{i,j}^{r=3}\big) = [\{1, 2, 3\},\ \{2, 3, 1\},\ \{2, 1, 3\},\ \{1, 3, 2\},\ \{3, 2, 1\}].$$

Es gibt $r! = 3! = 6$ mögliche Permutationen von 3 reellen Werten

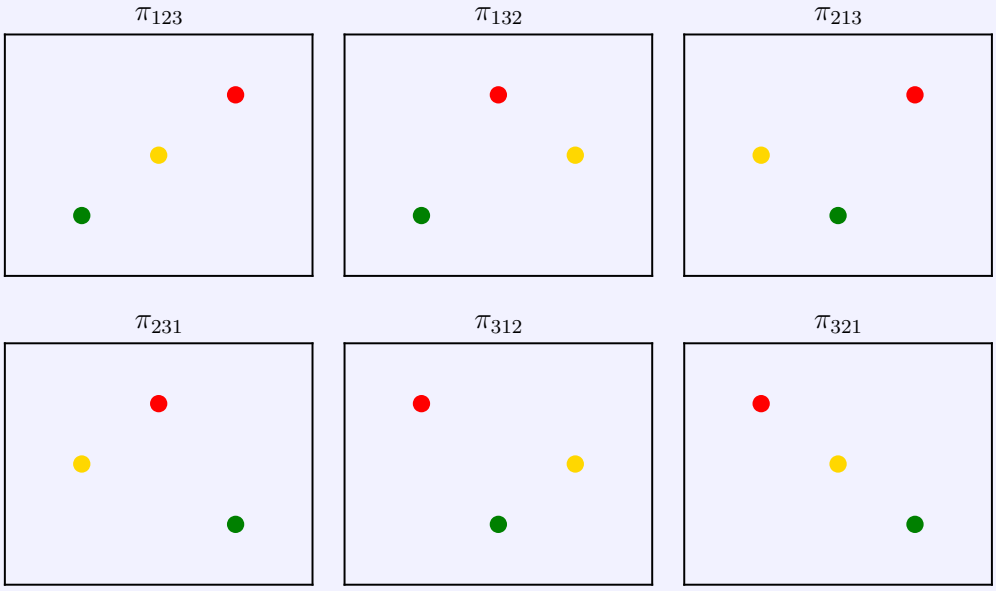
$$\pi_{123}, \pi_{132}, \pi_{312}, \pi_{213}, \pi_{231}, \pi_{321},$$

wobei

$$\pi_{ijk} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ i & j & k \end{pmatrix}$$

bedeutet, dass das erste Element Rang i, das zweite Rang j und das dritte Rang k hat. Jede Permutation π_{ijk} bildet ein Symbol. Diese lassen sich auch wie folgt graphisch darstellen:

[1] Die Herleitung in diesem Absatz basiert auf [101].



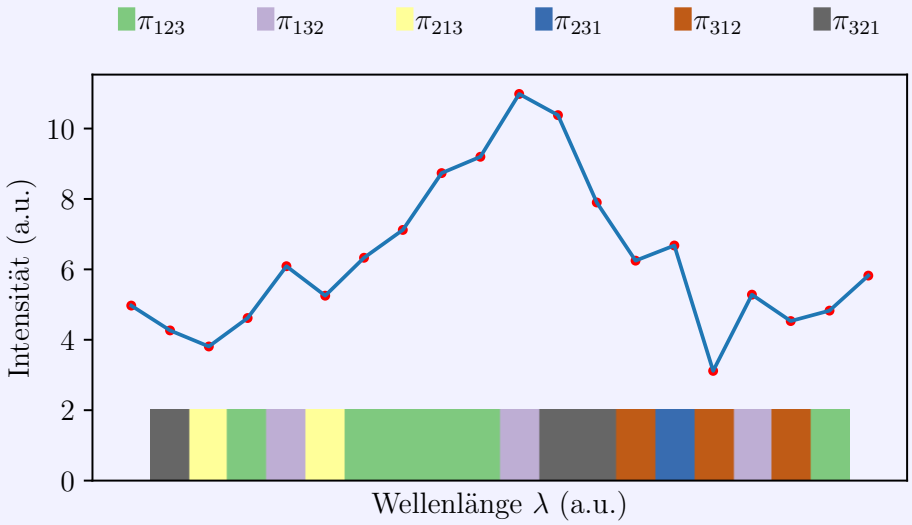
Die roten Punkte haben dabei immer den höchsten Rang, die gelben den mittleren und die grünen den geringsten. Zum Beispiel hat im Symbol π_{132} das erste Element den kleinsten Rang, das zweite den höchsten und das dritte den mittleren. Man erkennt, dass das Symbol π_{123} monoton steigende und das Symbol π_{321} monoton fallende Muster beschreibt. Die übrigen Symbole sind Kombinationen aus „hoch und runter“ oder „runter und hoch“. Die Zuordnung der Symbole zu den oben bestimmten Rängen der Elemente in den Mustern liefert schließlich

$$[\pi_{123},\ \pi_{231},\ \pi_{213},\ \pi_{132},\ \pi_{321}],$$

die Einbettung von s_i in den Symbolraum.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten Vor- und Nachteile der Einbettung eines Spektrums in den Symbolraum gegeben; weiterführende Details werden anschließend in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich behandelt. Zu den wichtigsten Vorteilen gehört, dass die Einbettung in den Symbolraum zu einer Diskretisierung der Daten führt. Das bedeutet, dass die kontinuierlichen Intensitätswerte durch eines von $r!$ Symbolen ersetzt werden. Dies ermöglicht zum einen einen amplituden- und offsetunabhängigen Vergleich mehrerer Spektren und zum anderen die Entwicklung einer Statistik, mit deren Hilfe die Wahrscheinlichkeit berechnet werden kann, dass eine beobachtete Intensitätsverteilung auf Rauschen oder auf ein echtes Signal zurückzuführen ist. Gleichzeitig entstehen jedoch auch Nachteile: Da jedes Symbol auf r Intensitätswerten basiert, wird das Rauschen im Symbolraum verstärkt, und die Amplitudenunabhängigkeit kann zum Problem werden, weil potenziell irrelevante Signale mit sehr kleinen Amplituden genauso detektiert werden, wie Signale mit im Vergleich zum übrigen Spektrum signifikant großen Intensitätsamplituden.

Kasten 7.1.3: Graphische Darstellung



In den nachfolgenden Diskussionen wird eine graphische Darstellung der Spektren im Symbolraum benötigt. In der Abbildung in diesem Kasten ist daher die Intensitätsverteilung (in willkürlichen Einheiten; englisch: arbitrary units, a.u.) eines beispielhaften Spektrums als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Die Intensitätsverteilung folgt einer Gauß-Funktion $f(\lambda) \sim \exp(-\lambda^2)$ welche von Gaußschem Rauschen überlagert wird. Zusätzlich ist im unteren Teil der Abbildung die Einbettung des Signals in den Symbolraum für $r = 3$ (vgl. Formel 7.1 und 7.2) als Farbstreifen dargestellt. Jede Farbe steht dabei für ein anderes Symbol, wie in der Legende am Kopf der Abbildung dargestellt. Durch die Einbettung reduziert sich die Anzahl der Datenpunkte. Aus ursprünglich 20 Intensitätswerten lassen sich durch die Bündelung von jeweils $r = 3$ Intensitäten zu Mustern nur 18 Symbole bestimmen. Man beachte: In der Abbildung wird jedem Symbol die Wellenlänge des jeweils mittleren Wertes von drei aufeinanderfolgenden Intensitäten zugeordnet: Das erste Feld des Farbstreifens ordnet somit den ersten drei Intensitäten, farblich kodiert, das Symbol π_{321} zu, das nächste Feld weist den Intensitäten 2 bis 4 das Symbol π_{213} zu, und so weiter. Durch die Darstellung als Farbstreifen lassen sich gleichzeitig mehrere Spektren im Symbolraum als Zeilen in einer Matrix visualisieren und miteinander vergleichen (siehe beispielsweise Abbildung 7.1).

7.2 Signal und Rauschen im Symbolraum

Die Einbettung der Spektren in den Symbolraum soll dabei helfen Signal von Rauschen zu unterscheiden und dadurch die Bestimmung von Signalgrenzen ermöglichen. Die Idee, die hinter der Unterscheidung steckt ist, dass im Rauschen die gemessenen Intensitätswerte zufällige und voneinander unabhängige Abweichungen von der Grundlinie sind. Aus diesem Grund ist jede Anordnung der r Intensitätswerte in einem Muster gleich wahrscheinlich und da es $r!$ Möglichkeiten gibt insgesamt r

Werte zu sortieren, ist die relative Häufigkeit für jede Anordnung beziehungsweise jedes Symbol gleich $1/r!$. Im Kapitel 7.4 wird auf Basis dieser Annahme eine Wahrscheinlichkeitsverteilung hergeleitet, mit der geprüft werden kann, ob eine beobachtete Symbolhäufigkeit durch Rauschen erklärbar ist. Anders als im Rauschen, folgen die Intensitätswerte in einem Signalpeak dem Profil des Signals, was ihnen eine inhärente Ordnung verleiht, bei der sich die Intensität zunächst von der Grundlinie fortbewegt (Signalbeginn) und anschließend wieder zu ihr zurückkehrt (Signalende).

Die Richtung, in die sich die Intensität in einem Signal von der Grundlinie fortbewegt, hängt dabei von der Spektroskopieart ab. In der Emissionsspektroskopie beginnt ein Signalpeak in der Regel damit, dass die Intensität von der Grundlinie zu einem Maximum ansteigt und anschließend wieder abfällt. Im Folgenden wird der Wellenlängenbereich über den das Signal ansteigt auch als steigenden Flanke bezeichnet. Der Bereich in dem die Intensität abfällt wird entsprechend als fallende Flanke bezeichnet. In einem Absorptionsspektrum fällt die Intensität am Beginn eines Signals in der Regel bis zu einem Minimum ab und steigt danach wieder an. Das bedeutet, hier sind Signal-beginn und –ende durch eine fallende, gefolgt von einer steigenden Flanke, gekennzeichnet. Um die weitere Diskussion zu vereinfachen, wird, wenn von einem Signal die Rede ist, die Sichtweise der Emissionsspektroskopie angenommen, also dass ein Signal mit einer steigenden Flanke beginnt und mit einer fallenden Flanke endet. Dennoch lässt sich die Diskussion auch auf Absorptionsspektren übertragen, denn durch einfaches Vorzeichenwechseln, werden die Minima in den Absorptionsspektren zu Maxima.

Die vorangegangene Diskussion zeigt, dass die Bestimmung von Signalflanken ein wichtiger Zwischenschritt zur Bestimmung von Signalgrenzen darstellen kann. Dies ist im Symbolraum besonders einfach, wie die folgenden Abbildung 7.1 zeigt. Hier wird die Einbettung von 50 simulierten Spektren, die alle nur Gaußsches Rauschen enthalten, mit weiteren 50 Spektren verglichen, deren Intensität einer Gauß-Funktion $f(\lambda) \sim \exp(-\lambda^2)$ folgt und mit Gaußschem Rauschen überlagert wird. Die Abbildung zeigt, dass im Rauschen die Symbole zufällig verteilt sind und jedes Symbol in jeder Zeile und Spalte bis auf statistische Schwankungen mit etwa gleicher häufig auftritt. Im Gegensatz dazu kann man im Signal erkennen, dass im Bereich der steigenden Flanke das grüne Symbol (π_{123}) und im Bereich der fallenden Flanke das graue Symbol (π_{321}) deutlich häufiger vorkommen als die anderen Symbole.

Das Beispiel macht deutlich, dass die Einbettung der Spektren in den Symbolraum die Flanken der Signale klar erkennbar macht. Dabei ist ein großer Vorteil, dass die Darstellung der Spektren im Symbolraum unabhängig von der Signalamplitude und dem Offset der Grundlinie ist. Das bedeutet unterschiedliche Spektren deren Intensitätsverteilung in verschiedenen Größenordnungen variiert oder deren Grundlinien nicht miteinander übereinstimmen, können trotzdem ohne weitere Vorverarbeitungsschritte direkt im Symbolraum miteinander verglichen werden. Ein weiterer Vorteil der Amplitudenunabhängigkeit ist, dass dadurch auch Spektren deren Intensität in unterschiedlichen Einheiten gemessen wurde, miteinander verglichen werden können. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird sich allerdings noch herausstellen, dass gerade die Amplitudenunabhängigkeit auch einen Nachteil darstellen kann (vgl. Kapitel 7.5).

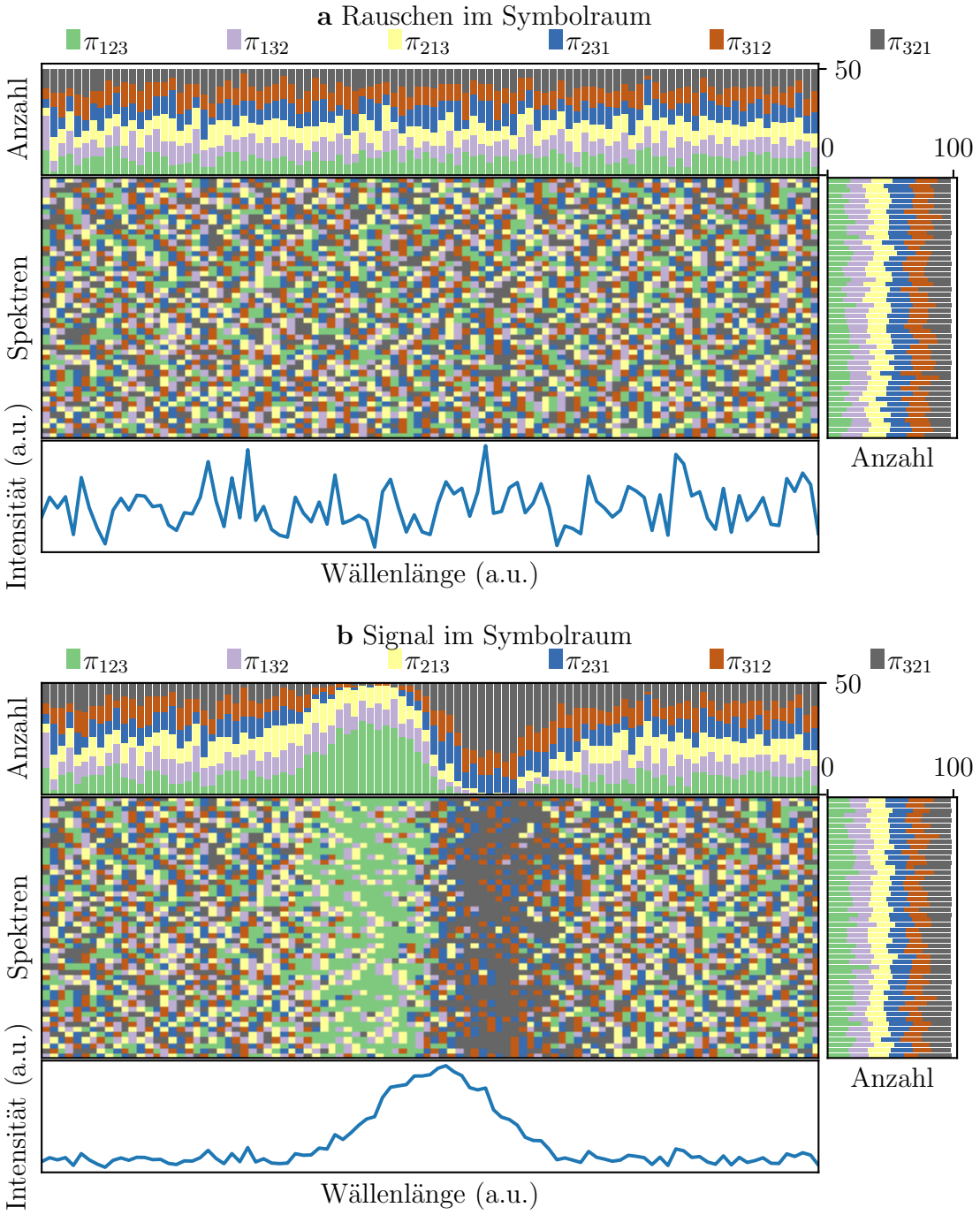


Abbildung 7.1: **Signal vs. Rauschen im Symbolraum.** Die Abbildung zeigt die Einbettung von $m = 50$ Spektren (ein Spektrum pro Zeile) in den Symbolraum für $r = 3$ (zentrales Fenster) sowie die Häufigkeit der Symbole in den Zeilen (rechtes Fenster) und Spalten (oberes Fenster) und die Intensität eines Beispiel-Spektrums (unteres Fenster). Jede Farbe steht dabei für eines der sechs Symbole, wobei die Zuordnung in der Legende im Kopf der Abbildung definiert ist. **a** Spektren enthalten ausschließlich Gaußsches Rauschen. **b** Intensität folgt einer Gauß-Funktion überlagert von Gaußschem Rauschen.

Bevor in den folgenden Kapiteln Methoden zur Bestimmung der Grenzen von Signalflanken besprochen werden, wird zunächst noch die Wahl des Parameters r diskutiert. In der Theorie sind für r größere Werte zu bevorzugen, weil dadurch mehr Intensitätswerte berücksichtigt werden und die Anzahl der möglichen Symbole steigt. Dadurch sinkt insgesamt die Wahrscheinlichkeit für zufällige Übereinstimmungen und der Anteil der Spektren, die ein Signal enthalten müssen, damit man es sicher nachweisen kann, sinkt. Die mathematischen Grundlagen für den Beweis dieser Aussage werden erst in Kapitel 7.4 hergeleitet, aber die Aussage lässt sich auch qualitativ begründen. Für $r = 3$ gibt es $r! = 3! = 6$ verschiedene Symbole die im Rauschen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Daraus folgt, dass man im Durchschnitt jedes der 6 Symbole in etwa in 1/6 der Spektren an einer bestimmten Wellenlänge erwarten kann. Wenn die beobachtete relative Häufigkeit deutlich von dieser Erwartung abweicht (vgl. Abbildung 7.1b), liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine Abweichung handelt, die durch Signal verursacht wurde. Das bedeutet für $r = 3$ muss ein Signal in mindestens 1/6 der Spektren auftreten, damit es detektiert werden kann. Würde man die Spektren stattdessen in den Symbolraum für $r = 4$ einbetten, gibt es insgesamt $r! = 4! = 24$ mögliche Symbole, wodurch ein Signal nur in mindestens 1/24 der Spektren auftreten müsste, um detektiert werden zu können.

In der Praxis gibt es jedoch auch Punkte die gegen einen größeren Wert für r sprechen. Durch Rauschen auf jedem Intensitätswert steigt bei größerem r die Wahrscheinlichkeit, dass das beobachtete Symbol nicht mit dem theoretisch korrekten Symbol der „echten“ Intensitätsverteilung übereinstimmt. Das hat zur Folge, dass bei größeren r die Sichtbarkeit der Signalflanken immer weiter abnimmt, was in Abbildung B.2 im Anhang exemplarisch gezeigt ist. Darüber hinaus gibt es noch einen weiteren Grund. In Kapitel 7.4 wird auf Basis der Häufigkeitsverteilung der Symbole ein statistischer Test hergeleitet, mit dem die Wahrscheinlichkeit berechnet werden kann, dass eine beobachtete Intensitätsverteilung auf Rauschen oder auf ein echtes Signal zurückzuführen ist. Die Häufigkeitsverteilung kann zwar im allgemeinen für jedes r exakt bestimmt werden, jedoch steigt der kombinatorische Aufwand für $r \geq 3$ bereits so stark an, dass eine exakte Bestimmung der Wahrscheinlichkeit eigentlich nur für den Fall $r = 2$ möglich ist. Den Fall $r = 3$ zeichnet allerdings die besondere Eigenschaft aus, dass hier die Wahrscheinlichkeit sehr gut durch die Binomialverteilung approximiert werden kann (vgl. Kapitel 7.4). Dadurch ist $r = 3$ in praktischen Anwendungen ebenfalls für den Hypothesentest geeignet. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Spektren grundsätzlich in den Symbolraum für $r = 3$ eingebettet.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass in dem Bereich, in dem alle Spektren ein Signal enthalten, im Symbolraum eine deutliche Abweichung der Gleichverteilung der Symbole beobachtet werden kann: In der steigenden Flanke tritt π_{123} häufiger auf, in der fallenden Flanke dagegen π_{321}. Im nachfolgenden Kasten sind die wichtigsten Erkenntnisse und Definitionen dieses Kapitels noch einmal kurz zusammengefasst.

Kasten 7.2.1: Übersicht der wichtigsten Punkte

1. Rauschen = zufällige Abweichung der gemessenen Intensität von der Grundlinie. Im Rauschen beobachtet man jedes Symbol gleich häufig und zufällig verteilt.

2. Signal = Nicht zufällige Abweichung der gemessenen Intensität von der Grundlinie. In der Umgebung einer steigenden (fallenden) Signalflanke übersteigt die Häufigkeit von π_{123} (π_{321}) die der anderen Symbole.

Basierend auf den Beobachtungen dieses Kapitels wird im folgenden Kapitel eine Methode vorgestellt, mit der man steigende und fallende Flanken im Symbolraum durch die erhöhte Häufigkeit der entsprechenden Symbole identifizieren kann.

7.3 Heuristische Signalbestimmung

Das Ziel ist den Beginn und das Ende der steigenden Flanke in Abbildung 7.1 **b** möglichst genau zu ermitteln. Das dafür entwickelte Vorgehen lässt sich dann auch auf die fallende Signalflanke übertragen. Betrachtet man das Spektrum von nur einem Spektrum, ist die Identifizierung der Signalgrenzen schwierig, da vor allem an den Signalrändern das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der abnehmenden Signalamplitude schlechter wird. Diese Eigenschaft führt dazu, dass in manchen Spektren der Bereich in dem π_{123} gehäuft vorkommt früher und in anderen erst später beginnt. Weil das Symbol π_{123} sowohl zufällig im Rauschen als auch ursächlich in einer steigenden Flanke vorkommen kann, stellt sich dennoch die Frage, wann man sich sicher sein kann, ab wann ein Signal wirklich beginnt. Betrachtet man beispielsweise folgende Symbolsequenz

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ \pi_{213} & \pi_{123} & \pi_{132} & \pi_{123} & \pi_{123} & \pi_{123} & \pi_{123} \end{array}$$

so ist offensichtlich, dass π_{123} deutlich häufiger vorkommt, als man im Rauschen erwarten würde. Die Frage ab welchem Index eine steigende Flanke beginnt, lässt sich trotzdem nicht eindeutig beantworten. Beispielsweise kann man argumentieren, dass das Signal bereits ab einschließlich dem zweiten Index beginnt, wenn man π_{132} im dritten Index als durch Rauschen verursachte bewertet. Alternativ kann man auch davon ausgehen, dass das Signal erst ab dem vierten Index beginnt, weil erst ab diesem Index die Symbolsequenz nur noch π_{123} enthält. Es kann aber auch sein, dass das vierte Symbol auch nur durch zufälliges Rauschen ein π_{123} ist und das Signal eigentlich erst ab dem fünften Index beginnt. Diese Argumentation kann man beliebig weiterführen, schließlich kann es selbst in Rauschen mit einer nichtverschwindenden Wahrscheinlichkeit passieren, dass man durch reinen Zufall diese Symbolsequenz beobachtet, ohne dass eine steigende Signalflanke dafür ursächlich ist. Gleichwohl sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass eine beobachtete Symbolsequenz rein zufällig im Rauschen entstanden ist, je länger die Kette identischer Symbole wird. In Kapitel 7.4 wird dies noch einmal genauer betrachtet, indem die Wahrscheinlichkeitsverteilung von π_{123} in einer Symbolsequenz – wie oben dargestellt – hergeleitet wird. Insgesamt kann man festhalten, dass es schwierig ist den Beginn einer steigenden Flanke anhand von nur einem Spektrum festzulegen. Die gleiche

Argumentation lässt sich auch auf das Ende der steigenden Flanke und die fallende Flanke übertragen.

Daher werden an dieser Stelle die Informationen aus vielen Spektren kombiniert, um einheitliche Signalgrenzen auf robuste Weise zu bestimmen. Hierzu wird ein besonders anschauliches Verfahren eingesetzt. Zunächst wird das Ziel beschrieben: Es soll der Wellenlängenbereich sowie die Teilmenge der Spektren (die Teilmenge kann dabei sämtliche Spektren umfassen) ermittelt werden, in dem die relative Häufigkeit von π_{123} die erwartete Häufigkeit im Rauschen übersteigt. Für die Auswahl einer solchen Teilmenge wird im folgenden der Peakfokus F (kurz: Fokus) definiert.[2] Der Peakfokus ist dabei ein Konzept, dass dabei helfen soll, die Signalgrenzen eines Ensemble-Peaks so zu bestimmen, dass die Eigenschaften *Kompaktheit* und *Konsistenz* erfüllt werden (vgl. Kapitel 6.2). Mathematisch ist der Peakfokus $F_k \in \mathbb{R}^{m \times n}$, $(F_k)_{ij} \in [0, 1]$ eine Matrix mit der selben Dimension wie D und wird auf die Daten durch elementweise Multiplikation

$$.* : \ (D. * F_k)_{ij} = (D)_{ij}(F_k)_{ij}$$

angewendet. Per Definition trägt ein Datenpunkt, dessen Wert im Peakfokus F_k Null ist, nichts zum Signal bei, das durch den Ensemble-Peak E_k beschrieben wird. Als Beispiel wird der Peakfokus F_2 des Ensemble-Peaks E_2 aus Abbildung 6.2 in Abbildung 7.2 gezeigt. Man kann erkennen, dass die elementweise Multiplikation von D mit F_2 die Daten auf die Region um den zweiten Peak zentriert (fokussiert), indem die Werte außerhalb der Signalregion sowie in allen Spektren, die dieses Signal nicht tragen, auf Null gesetzt werden. In der Folge liefern sie keinen Beitrag mehr zu E_2. Drei zentrale Punkte sind hierbei noch wichtig zu erwähnen. (1) Die ursprüngliche Dimension der Daten bleibt durch das fokussieren erhalten, also $(D. * F_2) \in \mathbb{R}^{m \times n}$. (2) Der Fokus muss alle Spektren auf den selben Wellenlängenbereich fokussieren. Dies folgt direkt aus der Eigenschaft *Konsistenz*, denn nur dann kann man einen gemeinsamen Signalbaustein für alle Spektren garantieren. In der Abbildung 7.2 ist diese Eigenschaft erfüllt, was man daran erkennen kann, dass die Signalregion in allen Spektren in der selben Zeile beginnt respektive endet. (3) Der Fokus muss die Daten auf einen zusammenhängenden Wellenlängenbereich begrenzen. Dies folgt aus der Eigenschaft *Kompaktheit*. Dies sieht man in der Abbildung 7.2 daran, dass zwischen dem Zeilenstart und -stopp die Werte ausnahmslos nicht Null sind.

Nachdem die Funktion und Eigenschaften des Peakfokus besprochen wurden, soll nun beispielhaft der optimale Fokus $F^\star$ für die Daten aus dem Beispiel in Abbildung 7.1b ermittelt werden. Der optimale Fokus enthält dabei die Wellenlängen und Spektren, in denen die relative Häufigkeit von π_{123} die erwartete Häufigkeit im Rauschen übersteigt. Wird κ[3] als die Anzahl der vom Fokus eingeschlossenen Symbole π_{123} und n_π[4] als die Gesamtzahl aller im Fokus enthaltenen Symbole definiert,

[2] Das Konzept ist abgeleitet vom Signaturfokus der Methode *Signal dissection by correlation maximization*, kurz SDCM [102].

[3] Griechischer Buchstabe Kappa: Die natürliche Wahl für die Anzahl der vom Fokus eingeschlossenen Symbole ist der Buchstabe k, dieser ist jedoch bereits für die Indexierung der Signalbausteine und Ensemble-Peaks belegt.

[4] Der Index π dient zur Unterscheidung von der Wellenlängen-Anzahl n, λ_j, $j = 1, \ldots, n$, vgl. Kapitel 6.1

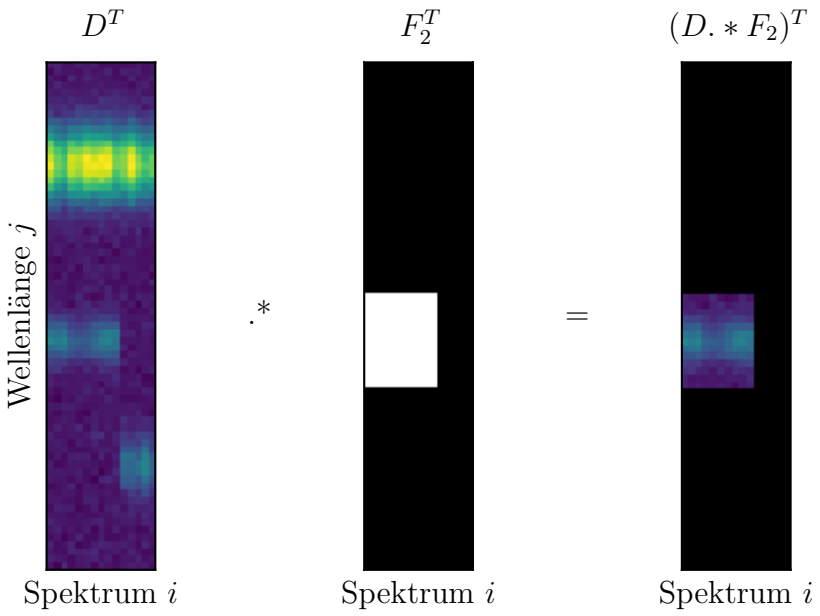


Abbildung 7.2: **Peakfokus $\mathbf{F_2}$ angewandt auf D.** Das linke Fenster zeigt die selben Daten D wie in Abbildung 6.1 zu sehen. Im mittleren Fenster ist die binäre Darstellung des Peakfokus F_2 gezeigt. Schwarze Regionen gehören zu Elementen außerhalb des Fokus, weiße zu solchen innerhalb. Im rechten Fenster erkennt man das Ergebnis der elementweisen Multiplikation von D mit F_2.

so beträgt die relative Häufigkeit von π_{123} im Fokus κ/n_π. Im Rauschen beträgt die relative Häufigkeit von jedem Symbol $1/r! = 1/3! = 1/6$ - zur Erinnerung - das liegt daran, dass im Rauschen alle sechs Symbole mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten können. Der optimale Fokus für eine steigende Flanke, wie in Abbildung 7.1b gezeigtem Beispiel, erfüllt demnach die Bedingung $\kappa/n_\pi >> 1/6$. Aus dieser Bedingung lässt sich folgender Algorithmus zur Bestimmung des optimalen Fokus konstruieren:

1. Initialisiere $F^\star$ mit der Spalte (Wellenlänge) mit den meisten π_{123} und allen Zeilen (Spektren) mit einem π_{123} in dieser Spalte.

2.a Erweitere den Fokus durch Hinzufügen der benachbarten Spalte (links/rechts) oder der noch nicht im Fokus befindlichen Zeile mit den meisten π_{123}. Oder:

2.b Entferne die Spalte (links/rechts) oder die Zeile im Fokus welche die wenigsten π_{123} enthält. Bestimme dazu für beide Optionen die relative Häufigkeit κ/n_π der Symbole im Fokus nach hinzufügen oder entfernen und wähle die Option, die dieses Verhältnis am meisten vergrößert.

3. Wiederhole 2.a und 2.b so lange, bis das Verhältnis κ/n_π ein lokales Maximum erreicht.

Im ersten Schritt initialisiert man den optimalen Fokus $F^\star$ mit der Spalte mit den meisten π_{123}, weil diese mit großer Sicherheit innerhalb des Wellenlängenbereichs der steigenden Flanke liegt. Anschließend vergrößert man den Fokus schrittweise, so lang

das Verhältnis κ/n_π noch ansteigt (Abbruchbedingung). Durch die Möglichkeit, dass Zeilen oder Spalten wieder entfernt werden können, kann man sicherstellen, dass der Fokus alle Kombinationen austesten kann und nicht durch eine falsche Vorauswahl eingeschränkt wird. Allerdings besteht bei den Spalten die wichtige Einschränkung, dass immer nur die erste oder letzte Spalte des Fokus entfernt werden darf, damit der Fokus immer einen zusammenhängenden Wellenlängenbereich abdeckt. Weil die Spektren keine inhärente Sortierung haben, ist diese Einschränkung hier nicht wichtig. Wendet man diesen Algorithmus auf die Daten in Abbildung 7.1b an, erhält man allerdings noch nicht das gewünschte Resultat. Stattdessen wird der vom Fokus eingeschlossene Bereich nur genau so lang anwachsen, wie das Verhältnis von $\kappa/n_\pi = 1$ bleibt. Das liegt an der Maximierungsbedingung und daran, dass der Fokus bereits mit $\kappa/n_\pi = 1$ initialisiert wird. Da es für den Algorithmus idealerweise keine Rolle spielen sollte, wie der Fokus initialisiert wird, muss man die Maximierungsbedingung anpassen:

$$F^\star = \underset{F}{\operatorname{argmax}} \left[\left(\frac{\kappa}{n_\pi} - \frac{1}{6} \right) \cdot \kappa \right]. \tag{7.3}$$

Man beachte, dass in dieser Gleichung κ und n_π Funktionen des Fokus F sind. Der optimale Fokus $F^\star$ ist derjenige, welcher das Produkt in den Klammern von Gleichung (7.3) maximiert. Der erste Faktor $\left(\frac{\kappa}{n_\pi} - \frac{1}{6}\right)$ sorgt dafür, dass die relative Häufigkeit von π_{123} so hoch und unterschiedlich zum Rauschen ist wie möglich. Der zweite Faktor κ sorgt dafür, dass ein größerer Fokus, der insgesamt mehr π_{123} enthält, gegenüber solchen, die weniger enthalten, bevorzugt wird. Dadurch wird das zuvor beschriebene Problem gelöst, dass der Fokus nur so lang anwächst, wie $\kappa/n_\pi = 1$. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Maximierungsbedingung führt dazu, dass der Fokus exakt den Wellenlängenbereich bestimmt, der dem visuellen Eindruck einer Region mit erhöhter π_{123}-Häufigkeit entspricht. Darüber hinaus kann man erkennen, dass fast alle Spektren hinzugefügt wurden. Diejenigen Spektren die außen vor gelassen wurden, haben im Vergleich zu den anderen einen deutlich geringeren Anteil des Symbols π_{123}. Aber auch im Vergleich zu Bereichen im Spektrum, die nur Rauschen enthalten, würde man diese Spektren isoliert betrachtet nicht als auffällig einstufen. Diese Aussage lässt sich auf Basis späterer Erkenntnisse (siehe Kapitel 7.4.1) auch weiter quantifizieren. Und zwar haben die vier ausgelassenen Spektren mit Blick auf die π_{123}-Häufigkeit im Fokus-Bereich jeweils eine Wahrscheinlichkeit von etwa (23 %, 23 %, 23 % und 47 %) im Rauschen beobachtet zu werden. Es ist daher folgerichtig, dass die Methode diese Spektren auf Basis ihrer Darstellung im Symbolraum ausschließt. Im Kontext einer Signaldetektion ist die Entscheidung dennoch falsch, denn die im Beispiel gezeigten Spektren enthalten alle ein Signal.

Das Beispiel zeigt damit eine Schwäche auf, die zu einem Teil auf die Methode selbst und zu einem anderen auf die Darstellung der Daten im Symbolraum zurückzuführen ist. Die Schwäche der Methode besteht darin, dass sie bei der Bestimmung der Signalgrenzen zwar die Information mehrerer Spektren gleichzeitig nutzt, die Auswahl der Spektren jedoch für jedes einzelne Spektrum separat getroffen wird. Das bedeutet im Gegensatz zur Auswahl der Signalgrenzen wird die Auswahl der Spektren durch die Betrachtung vieler Spektren im Ensemble nicht robuster. Die Schwäche der Darstellung der Daten im Symbolraum ist, dass die Ampli-

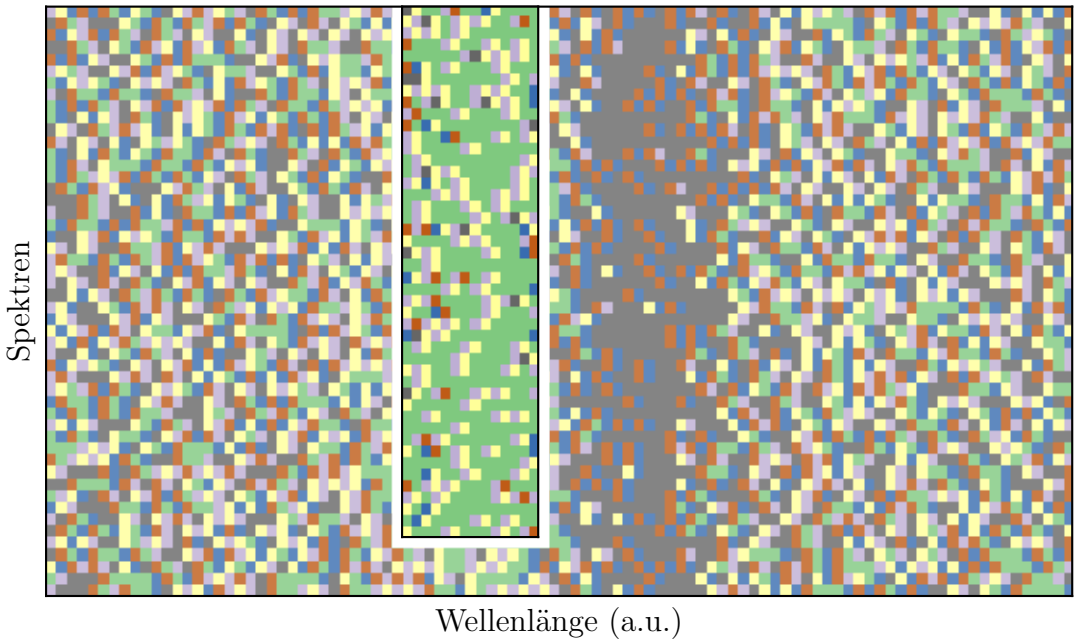


Abbildung 7.3: **Peakfokus der steigenden Flanke.** Optimaler Peakfokus der steigenden Flanke bestimmt mit der Methode der maximalen Fläche und Dichte. Alle Symbole die von der Methode ausgewählt wurden, sind im schwarz umrandeten Kasten zu sehen.

tudeninformation der zugrundeliegenden Intensitätsverteilung nicht berücksichtigt werden. Obwohl dies gleichzeitig ein großer Vorteil der Darstellung ist, weil es erlaubt, verschiedene Spektren ohne vorherige Normalisierung amplitudenunabhängig miteinander zu vergleichen, ist es in diesem Kontext ein Nachteil. Denn obwohl man das Signal in der Intensitätsverteilung deutlich sehen kann, verschwindet die Sichtbarkeit im Symbolraum dadurch, dass zu starkes Rauschen die Monotonie der steigenden Flanke durchbricht. Dieses Problem wird noch weitere Male im Verlauf dieser Arbeit auftauchen und abschließend im Kapitel 7.5 eingeordnet.

7.4 Statistische Signalbestimmung

Die im vorherigen Kapitel vorgestellte Methode basiert auf der Beobachtung, dass sich in der Umgebung steigender und fallender Signalflanken bestimmte Symbole (π_{123} und π_{321}) häufen (vgl. Abbildung 7.1 und Kasten 7.2.1). Daraus wurde eine heuristische Methode entwickelt die im Kern darauf basiert, dass ein Wellenlängenbereich und eine Teilmenge der Spektren so ausgewählt werden (die Auswahl wird auch Peakfokus genannt), dass die Häufigkeitsverteilung der dadurch eingeschlossenen Symbole die Bedingung

$$\left(\frac{\kappa}{n_\pi} - \frac{1}{6}\right) \cdot \kappa$$

maximiert (vlg. Formel 7.3). Der erste Faktor $\left(\frac{\kappa}{n_\pi} - \frac{1}{6}\right)$ soll dabei dafür sorgen, dass die relative Häufigkeit des Symbols, welches gehäuft vorkommt (bspw. π_{123} in der

steigenden Flanke), so hoch und unterschiedlich zum Rauschen ist wie möglich. Der zweite Faktor κ sorgt dafür, dass ein größerer Peakfokus welcher insgesamt mehr Symbole der entsprechenden Art enthält bevorzugt wird.

In diesem Kapitel soll aus der aus Kapitel 7.2 bereits bekannten Grundannahme beziehungsweise

> **Nullhypothese: „Im Rauschen sind die Intensitätswerte zufällig und unabhängig von den Werten an benachbarten Wellenlängen."**

die Häufigkeitsverteilung der Symbole im Rauschen mathematisch exakt hergeleitet und anschließend daraus ein Hypothesentest abgeleitet werden. Dazu wird im folgenden eine Sequenz aus l aufeinanderfolgenden Intensitätswerten $\{s_i(\lambda_j), \ldots, s_i(\lambda_{j+l-1})\}$ eines Spektrums betrachtet. Man beachte, dass sich aus l Intensitätswerten

$$n_\pi = l - r + 1 \tag{7.4}$$

Symbole ergeben, weil sich die Intensitätswerte der Muster X_{ij}^r, aus denen die Symbole bestimmt werden, gegenseitig überlappen (Vergleiche Formel 7.1). Weil unter der Nullhypothese alle Intensitätswerte zufällig und unabhängig sind, ist jede Anordnung der l Werte gleich wahrscheinlich. Das bedeutet, die Wahrscheinlichkeit $P(\kappa_{\pi_i}, n_\pi)$, dass sich κ_{π_i}-mal ein bestimmtes Symbol π_i (zum Beispiel π_{123}) in einer Sequenz aus insgesamt n_π Symbolen befindet, ist gegeben durch

$$P(\kappa_{\pi_i}, n_\pi) = \frac{\text{Anzahl Anordnungen mit genau } \kappa_{\pi_i}\text{-mal dem Symbol } \pi_i}{\text{Anzahl aller möglichen Anordnungen}}. \tag{7.5}$$

Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ vollständig zu erhalten, muss man Formel (7.5) für alle möglichen Werte von $k_{\pi_i} = 0, \ldots, n_\pi$ und alle möglichen $r!$ Symbole π_i auswerten. Da allerdings kein Symbol gegenüber einem anderen ausgezeichnet ist, ist das Ergebnis von Formel (7.5) für alle π_i identisch.

Kasten 7.4.1: Beispiel

Für den Spezialfall $r = 2$ werden alle möglichen Anordnungen von $l = 3$ Intensitätswerten x_1, x_2 und x_3 sowie deren Einbettung in den Symbolraum betrachtet. Man beachte, für $r = 2$ gibt es nur zwei Symbole, nämlich steigend (π_{12}) und fallend (π_{21}) und $n_\pi = l - r + 1 = 2$.

Rangfolge	Symbolfolge
$x_1\ x_2\ x_3$	$\pi_{12}\pi_{12}$
$x_1\ x_3\ x_2$	$\pi_{12}\pi_{21}$
$x_2\ x_1\ x_3$	$\pi_{21}\pi_{12}$
$x_2\ x_3\ x_1$	$\pi_{12}\pi_{21}$
$x_3\ x_1\ x_2$	$\pi_{21}\pi_{12}$
$x_3\ x_2\ x_1$	$\pi_{21}\pi_{21}$

Die Symbolfolgen wurden genauso wie im Beispiel aus Kasten 7.1.2 bestimmt. Nun wertet man die rechte Spalte der Tabelle aus: In der ersten Zeile tritt das Symbol π_{12} zweimal auf. In den Zeilen zwei bis fünf jeweils einmal und in der letzten Zeile keinmal. Das Symbol π_{21} tritt hingegen in der ersten Zeile

keinmal, in den Zeilen zwei bis fünf jeweils einmal und in der letzten Zeile zweimal auf. Die Ergebnisse lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen.

k	0	1	2
π_{12}	1	4	1
π_{21}	1	4	1

Das bedeutet beide Symbole kommen mit der Wahrscheinlichkeit $P(\kappa_{\pi_i} = 0, n_\pi = 2) = 1/6$ keinmal, mit der Wahrscheinlichkeit $P(\kappa_{\pi_i} = 1, n_\pi = 2) = 4/6 = 2/3$ einmal und mit der Wahrscheinlichkeit $P(\kappa_{\pi_i} = 2, n_\pi = 2) = 1/6$ zweimal vor. Man sieht sofort, dass diese Methode der Bestimmung von $P(\kappa_{\pi_i}, n_\pi)$ für größere l und r sehr schnell sehr aufwendig wird.

Im Jahr 1755 hat sich Leonhard Euler mit der Frage beschäftigt, in wie vielen Permutationen von l Werten genau κ Werte größer als ihr Vorgänger sind (original: [103], englische Übersetzung [104]). Die Lösung dieses Problems ist als Euler Zahlen $A(l, \kappa)$ (nicht zu verwechseln mit der Eulerschen Zahl e) bekannt

$$A(l, \kappa) = \sum_{j=0}^{\kappa} (-1)^j \binom{l+1}{j} (\kappa - j + 1)^l \text{ [105]}. \tag{7.6}$$

Sie entsprechen dem Zähler von $P(\kappa_{\pi_i}, n_\pi)$ aus Formel (7.5) für $r = 2$ und $l = n_\pi + r - 1$. Mithilfe dieser Formel kann man auch für größere Werte von l die Wahrscheinlichkeitsverteilung auswerten. Für $r \geq 3$ ist das Problem in der Literatur als *consecutive patterns in permutations* bekannt; siehe etwa [106, 107, 108]. Eine geschlossene Lösung wie Formel (7.6) ist für $r \geq 3$ allgemein nicht bekannt. Für kleine $l \lessapprox 10$ bleibt die Anzahl aller möglichen Anordnungen ($10! = 3628800$) im Zähler von Formel (7.5) noch relativ überschaubar und somit exakt bestimmbar. Für größere l kann man die Häufigkeiten näherungsweise bestimmen, indem man eine ausreichend große Zahl zufälliger Anordnungen zieht und aus diesen die Verteilung von κ_{π_i} approximiert. Die Genauigkeit steigt dabei mit der Anzahl der gezogenen Anordnungen. Darüber hinaus kann man die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa_{pi_i}, n_\pi)$ für $r = 3$ mit der Binomialverteilung B approximieren

$$\text{Falls } r = 3\text{:} \quad P(\kappa_{\pi_i}, n_\pi) \approx B(k, n, p) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}, \tag{7.7}$$

$$\text{mit } k = \kappa_{\pi_i}, n = n_\pi, p = 1/6. \tag{7.8}$$

Ein Vergleich von $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ und $B(k, n, p)$ für $n = 100$ ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Für so große n kann $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ nicht mehr exakt bestimmt werden, daher wurde die Referenz-Verteilung in blau durch 1 000 000 zufällige Permutationen von $l = n_\pi + r - 1 = 102$ Intensitätswerten bestimmt. Dazu bestimmt man von jeder Permutation die Symboldarstellung und zählt anschließend in jeder Permutation, wie häufig das Symbol π_i vorkommt (vgl. Kasten 7.4.1). Das liefert insgesamt 1 000 000 Werte κ_{π_i}, woraus $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ abgeschätzt werden kann. Auch dieses Vorgehen ist sehr aufwändig und die Genauigkeit hängt von der Zahl der Permutation ab, die man zur Abschätzung betrachtet. Daher ist es sehr Vorteilhaft, dass man die Verteilung für $r = 3$ stattdessen mit der Binomialverteilung abschätzen kann.

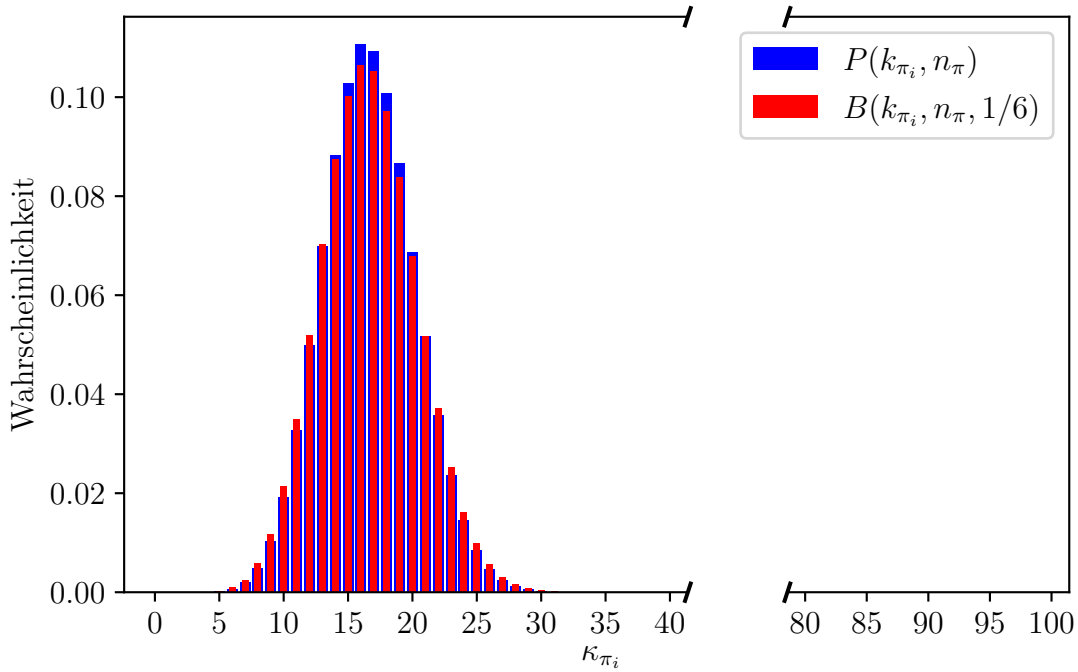


Abbildung 7.4: **Vergleich der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathbf{P(k_{\pi_i}, n_\pi)}$ und Binomialverteilung für $\mathbf{n = 100}$ und $\mathbf{r = 3}$.** In blau sieht man die Näherung von $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ die aus 1 000 000 zufälliger Permutationen von $l = n_\pi + r - 1 = 102$ Werten bestimmt wurde. In rot sieht man die Binomialverteilung für $n = 100$ und $p = 1/r! = 1/6$. Zum Vergleich sieht man im Anhang in Abbildung B.5 auch die Näherung für $r = 2$ und $r = 4$.

Zwischenfazit Unter der Annahme, dass die Intensitätswerte im Rauschen zufällig und unabhängig voneinander sind, wurde in diesem Kapitel die Häufigkeitsverteilung der Symbole hergeleitet. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass man ein bestimmtes Symbol π_i in einer Sequenz aus n_π Symbolen κ_{π_i}-mal vorfindet ist durch $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ gegeben. Für nicht besonders große Werte n_π wird die exakte Bestimmung bereits kombinatorisch zu aufwändig, allerdings kann man $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ für $r = 3$ und beliebige n sehr einfach durch eine Binomialverteilung abschätzen. In den beiden folgenden Kapiteln wird gezeigt, wie sich aus den Ergebnissen dieses Kapitels ein Hypothesentest zur Unterscheidung von Signal und Rauschen ableiten lässt. Weil $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ für $r = 3$ besonders einfach durch die Binomialverteilung abgeschätzt werden kann, wird auch in den folgenden Kapiteln grundsätzlich $r = 3$ verwendet.

7.4.1 Einzel-Spektrum Hypothesentest

Den Beginn macht ein Hypothesentest, der nur ein einzelnes Spektrum auf Signal versus Rauschen testet. Im nächsten Kapitel wird dann ein Hypothesentest diskutiert, der die Symbolverteilung von mehreren Spektren gleichzeitig miteinbezieht. Betrachtet wird das Spektrum $s(\lambda_j)$ und dessen Einbettung in den Symbolraum π_j^r (siehe Formel 7.2). Um zu überprüfen, ob das Spektrum nur Rauschen oder auch Signal enthält, bestimmt man die Häufigkeit der Symbole und berechnet mithilfe der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus Formel (7.5), wie Wahrscheinlich die gemachte Beobachtung unter der Nullhypothese ist. Im Zusammenhang mit Hypothesentests

bezeichnet man diese Wahrscheinlichkeit typischerweise als den p-Wert. Wenn dieser unter ein zuvor festgelegtes Signifikanzniveau α fällt, verwirft man die Nullhypothese *Rauschen* und nimmt stattdessen *Signal* an.

Vorab sei bemerkt, dass die Anwendung des Tests auf die gesamte Länge des Spektrums in der Regel aus folgenden zwei Gründen keinen Sinn ergibt. (1) Bei symmetrischen Signalen gleichen sich die Abweichungen von der Verteilung der Symbole unter der Nullhypothese im Mittel über die steigende und fallende Signalflanke wieder aus (vergleiche die relative Häufigkeit der Symbole in den Zeilen von Abbildung 7.1b) sodass die beobachtete Häufigkeit insgesamt mit der Verteilung unter Rauschen übereinstimmt. (2) Selbst wenn eine lokale Abweichungen zu einer nichtverschwindenden Abweichung in der Gesamtverteilung führt, kann man im Anschluss die Abweichung nicht innerhalb des Spektrums lokalisieren. So kann man zwar vermuten, dass das ausgewertete Spektrum mindestens ein Signal enthält, man kann aber nicht sagen an welcher Stelle. Um das Signal zu lokalisieren, muss man den Test stattdessen auf lokale Teilmengen des gesamten Spektrums anwenden. Dafür unterteilt man die Symbolsequenz des gesamten Spektrums in viele kleinere Abschnitte mit jeweils n_π Symbolen. Dann ermittelt man in jedem Abschnitt die Häufigkeit von π_{123}, um steigende Signalflanken zu erkennen, während für fallende Flanken die Anzahl von π_{321} gezählt wird. Die folgende Diskussion wird, wie auch schon in Kapitel 7.3 auf π_{123} beschränkt, weil sich die gewonnen Erkenntnisse analog auch auf π_{321} und sogar auch auf die anderen vier Symbole übertragen lässt.

Sei also κ die Häufigkeit mit der π_{123} in einem Abschnitt mit n_π Symbolen vorkommt. Dann kann man für diese Beobachtung den p-Wert durch

$$p = \sum_{k=\kappa}^{n_\pi} P(k, n_\pi) \approx \sum_{k=\kappa}^{n_\pi} B(k, n_\pi, 1/6) \tag{7.9}$$

berechnen. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, die beobachtete oder eine noch extremere Häufigkeit zu beobachten, wenn die Nullhypothese tatsächlich zutrifft. Man beachte: Ein kleiner p-Wert spricht gegen die Nullhypothese, erlaubt aber keine direkte Aussage darüber, wie wahrscheinlich die Nullhypothese selbst ist. Dies hat weitreichende Folgen für multiple Hypothesentests, die weiter unten noch im Detail besprochen werden. Obwohl der p-Wert keine direkte Aussage über die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese selbst erlaubt, lehnt man in der Praxis die Nullhypothese ab, wenn der p-Wert ein zuvor festgelegtes Signifikanzniveau α (z.B. 0.05) unterschreitet.

Die praktische Anwendung des Tests ist in Abbildung 7.5 für ein Beispielsignal in vier Schritten dargestellt. Im ersten Schritt (Fenster a) wird die Einbettung des Spektrums in den Symbolraum bestimmt. Im zweiten Schritt (Fenster b) wird die Symbolsequenz in kleinere überlappende Abschnitte mit jeweils $n_\pi = 8$ Symbolen zerlegt. Anschließend bestimmt man für jeden Abschnitt, wie häufig π_{123} darin vorkommt (Fenster c) und im vierten Schritt bestimmt man daraus auf Basis von Formel (7.9) den p-Wert. Dazu benötigt man die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa, n_\pi)$ für $n_\pi = 8$ und $r = 3$. Diese kann man entweder näherungsweise mit der Binomialverteilung oder exakt nach Formel (7.5) bestimmen. Das Ergebnis ist in

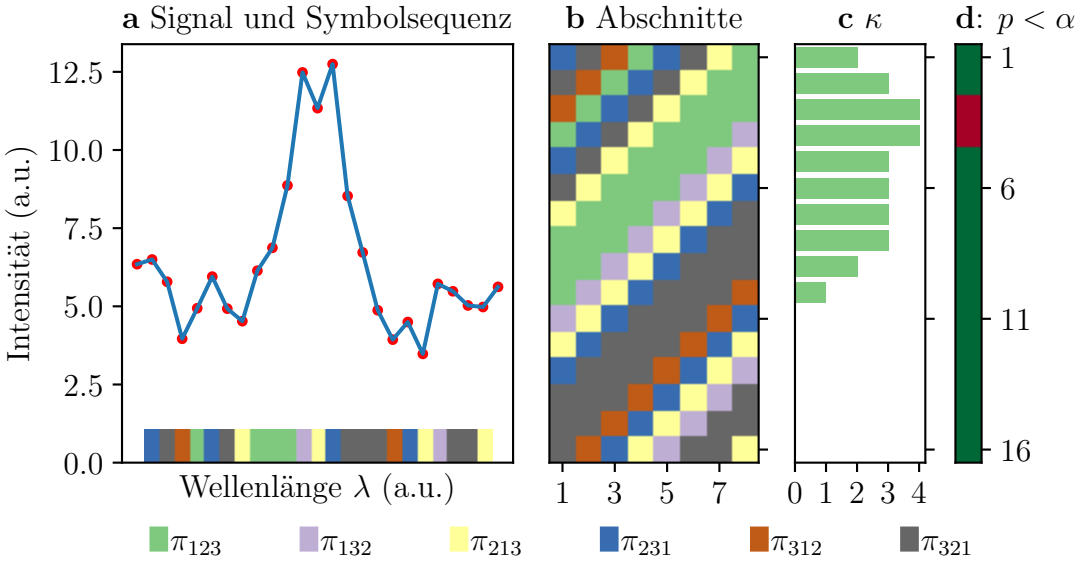


Abbildung 7.5: **Praktische Anwendung des Einzel-Spektrum Hypothesentests. a** Intensitätsverteilung eines Beispielsignals sowie dessen Symbolsequenz für $r = 3$. **b** Unterteilung der Sequenz in überlappende Abschnitte mit $n_\pi = 8$ Symbolen. **c** π_{123}-Häufigkeit in jedem Abschnitt. **d** Indikator in Form einer Ampel, der anzeigt, ob der p-Wert des zugehörigen Abschnitts das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$ unterschreitet

Abbildung 7.6 dargestellt. Aus der Abbildung geht deutlich hervor, dass die Wahrscheinlichkeit, vier gleiche Symbole in einer Sequenz von acht Symbolen im Rauschen zu beobachten, bereits unter 0.05 liegt und für größere Werte von κ rapide abnimmt. Der p-Wert für $\kappa \geq 4$ ist

$$p = P(4,8) + P(5,8) + P(6,8) + P(7,8) + P(8,8) \approx 0.028.$$

Für $\kappa \geq 3$ ist der p-Wert mit 0.131 bereits über dem Signifikanzniveau α, da $P(3,8) \approx 0.103$. Für das in Abbildung 7.5 gezeigte Beispiel bedeutet das, dass alle Abschnitte mit vier oder mehr Symbolen π_{123} unter der Nullhypothese abgelehnt werden. Dies trifft auf die Abschnitte mit den Indizes 3 und 4 zu, wie in Fenster d entsprechend gekennzeichnet wird.

Im gezeigten Beispiel wurde für Illustrationszwecke willkürlich $n_\pi = 8$ gewählt, aber welche Überlegungen sollten die Wahl von n_π beeinflussen? Auf der einen Seite hat n_π einen Einfluss auf den effektiven Wert des Signifikanzniveaus α_{eff}, denn $P(\kappa, n_\pi)$ ist eine diskrete Verteilung, da κ nur ganzzahlige Werte annehmen kann (vgl. Abbildung 7.6). Durch die Auswahl von n_π bestimmt man, wie viele möglichen Werte κ annehmen kann. Das beeinflusst wie groß die Sprünge in der Wahrscheinlichkeit von einem zum nächsten κ sind und dadurch auch die möglichen p-Werte. Beispielsweise lag der p-Wert im oben gezeigten Beispiel für $\kappa \geq 4$ bei ≈ 0.028 und für $\kappa \geq 3$ bei ≈ 0.103. Wählt man ein Signifikanzniveau α zwischen 0.028 und 0.103 (z. B. $\alpha = 0.05$), wird die Nullhypothese trotzdem immer bei $\kappa \geq 4$ verworfen. Das

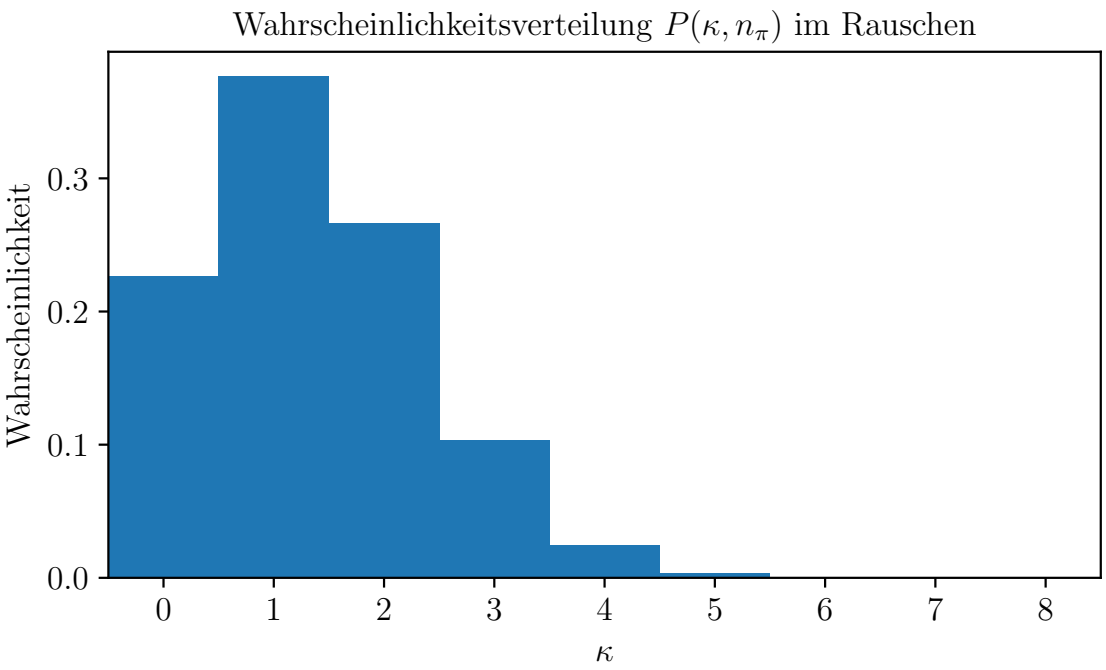


Abbildung 7.6: **Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\mathbf{n_\pi = 8}$ und $\mathbf{r = 3}$.**

effektive Signifikanzniveau α_{eff} beträgt dann 0.028, da dies der Wahrscheinlichkeit entspricht, unter der Nullhypothese $\kappa \geq 4$ zu beobachten. Somit ist α_{eff} in diesem Fall durch die Abstände der p-Werte bestimmt und nicht durch das nominale α. Das bedeutet für größere n_π spricht, dass die Abstände in der Wahrscheinlichkeitsverteilung kleiner werden und dadurch α_{eff} näher an α heranrückt. Auf der anderen Seite sollte n_π auch nicht zu groß werden, weil man dann die Position der steigenden Flanke weniger genau bestimmen kann und weil die Gefahr besteht, dass die Signifikanz einer Symbolhäufung verloren geht (siehe Diskussion am Anfang des Kapitels).

Multiples Hypothesentest Problem Wenn man bei einem Hypothesentest die Nullhypothese ablehnt (weil der p-Wert der Beobachtung unterhalb des Signifikanzniveaus α liegt), obwohl die Nullhypothese eigentlich wahr ist, spricht man von einem Fehler erster Art. Im konkreten Fall bedeutet das, dass man etwas als Signal identifiziert, was in Wirklichkeit nur Rauschen ist (Falsch-Positiv). Die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art beträgt α. Umgekehrt bedeutet dies, dass die Wahrscheinlichkeit dafür keinen Fehler erster Art zu begehen $1 - \alpha$ beträgt. Wenn man allerdings mehrere (z.B. N) Tests hintereinander ausführt, sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass man in keinem der Tests einen Fehler erster Art begeht gemäß $(1-\alpha)^N$ [109]. Im oben gezeigten Beispiel enthält das Spektrum nach Einbettung in den Symbolraum 23 Symbole (vgl. Abbildung 7.5). Im zweiten Schritt des Einzel-Spektrum Hypothesentests wurde diese Symbolsequenz in 16 überlappende Abschnitte mit je 8 Symbolen zerlegt. Anschließend wurde für jeden dieser Abschnitte ein Hypothesentest durchgeführt, in Summe also 16 Testungen. Nun sind die einzelnen Hypothesentests nicht unabhängig voneinander, weil sich die Abschnitte überlappen, was insgesamt die Wahrscheinlichkeit keinen Fehler erster Art zu begehen erhöht. Wenn die Abschnitte jedoch komplett unabhängig voneinander wären, dann betrüge die Wahrscheinlichkeit, dass man keinen Fehler erster Art begeht, nur

noch $(1-0.05)^{16} = 0.44$ (genau genommen $(1-0.028)^{16} = 0.63$, wenn man α_{eff} verwendet). Man kann erkennen, dass diese Wahrscheinlichkeit für Spektren mit mehr Datenpunkten schnell gegen Null tendiert, selbst wenn man berücksichtigt, dass sich die einzelnen Abschnitte überlappen und die einzelnen Testungen daher nicht unabhängig voneinander sind, denn jeder achte Test enthält wieder vollständig neue Daten und ist somit unabhängig. Gerade bei den LIBS-Daten (siehe Kapitel 5) mit mehr als 40 000 Datenpunkten in einem Spektrum ist die Wahrscheinlichkeit für Falsch-Positive Ergebnisse dadurch hoch. Es gibt Möglichkeiten, die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art für multiple Hypothesentest klein zu halten, indem man die p-Werte der Einzeltests entsprechend korrigiert. Die einfachste Methode ist die nach Bonferroni, in der die p-Werte mit der Anzahl der Tests N multipliziert werden [109]. Aus einem p-Wert einer Beobachtung wird somit $p' = N \cdot p$ der korrigierte p-Wert. Effektiv bedeutet dies, dass Beobachtungen die zuvor nur knapp unter das Signifikanzniveau gefallen sind, durch die Korrektur nun darüber liegen. Dies verringert insgesamt die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art, reduziert jedoch gleichzeitig auch die Sensitivität des Tests. Weitere Methoden zur p-Wert Korrektur werden beispielsweise in [109] diskutiert. Insgesamt gibt es für dieses Problem allerdings keine optimale Lösung, weshalb ein entsprechendes Problembewusstsein erforderlich ist.

7.4.2 Ensemble Hypothesentest

Im Unterschied zum Einzel-Spektrum Hypothesentest aus dem vorangegangenen Kapitel wird bei diesem Verfahren die Häufigkeit der Symbole von vielen Spektren gleichzeitig berücksichtigt. Dazu wird, wie auch schon zuvor, die Symbolsequenz von jedem Spektrum in Abschnitte mit n_π Symbolen unterteilt und dann in jedem Abschnitt die Häufigkeit von π_{123} bestimmt. Das Vorgehen lässt sich auch hier wieder auf andere Symbole übertragen. Im Folgenden bezeichnet κ_{ij} wie häufig π_{123} im i-ten Spektrum und j-ten Abschnitt vorkommt. Dann kann man die Häufigkeitsverteilung H von π_{123} in einem festen Abschnitt j durch

$$H(\kappa) = \sum_i \delta_{\kappa,\kappa_{ij}} \tag{7.10}$$

bestimmen, wobei δ_{ij} das Kronecker-Delta bezeichnet, welches Eins ergibt, wenn $i = j$ und ansonsten Null. Das bedeutet $H(\kappa)$ gibt an, in wie vielen Spektren π_{123} insgesamt κ-mal vorkommt. Beispielsweise würde $H(3) = 7$ bedeuten, dass in sieben verschiedenen Spektren π_{123} genau dreimal vorkommt. Abschließend kann man die für jeden Abschnitt beobachtete Verteilung mit der unter Rauschen zu erwartenden Verteilung vergleichen. Diese wiederum ergibt sich durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa, n_\pi)$ aus Formel (7.5) mit der Anzahl der Spektren m. Für den Vergleich der beiden Verteilungen kann man dann zum Beispiel den χ^2-Test verwenden [110]. Dieser prüft die Nullhypothese, dass die beiden zu vergleichenden Verteilungen identisch sind. Die zugrundeliegende Teststatistik ist χ^2-Verteilt mit $(n_\pi - 1)$ Freiheitsgraden [111, Kapitel 12]. Der χ^2-Wert berechnet sich dabei gemäß

$$\chi^2 = \sum_{\kappa=0}^{n_\pi} \frac{[H(\kappa) - mP(\kappa, n_\pi)]^2}{mP(\kappa, n_\pi)} \text{[111, Kapitel 12].} \tag{7.11}$$

Folgende Bedingungen sollten erfüllt sein, damit der χ^2-Wert wirklich χ^2-verteilt ist: (1) $m \geq 30$ und (2) $mP(\kappa, n_\pi) \geq 5\,\forall\kappa$ [111, Kapitel 12]. Falls die zweite Bedingung nicht erfüllt ist, also für bestimmte κ-Werte weniger als fünf Spektren erwartet werden, fasst man benachbarte κ-Werte zu einer gemeinsamen Kategorie zusammen, sodass die Mindestanforderung von fünf erwarteten Beobachtungen pro Kategorie erreicht wird. Um anschließend zu beurteilen, ob die Nullhypothese stimmt, vergleicht man den χ^2-Wert mit einem Grenzwert χ^2_{krit}, welcher von der Anzahl der Freiheitsgrade und dem gewählten Signifikanzniveau α abhängt und einem Tabellenwerken entnommen werden kann. Es ist auch möglich einen p-Wert für den ermittelten χ^2-Wert zu bestimmen, zum Beispiel mit der Python Funktion `chisquare` aus der Bibliothek `scipy`.

Die Anwendung des Ensemble-Hypothesentests wird anhand von Abbildung 7.7 beispielhaft für zwei Abschnitte verdeutlicht. In Abbildung 7.7a sieht man 50 Beispielspektren im Symbolraum. Alle Spektren enthalten Signal in Form eines Signalpeaks, dessen Maximum sich im Zentrum der Wellenlängenachse befindet (vgl. Abbildung 7.1b). Zwei Abschnitte sind jeweils mit roten beziehungsweise orangenen Linien hervorgehoben. In Abbildung 7.7b und 7.7c sieht man jeweils die beobachtete Häufigkeitsverteilung von π_{123} als Balkendiagramm in rot respektive orange sowie zum Vergleich die zu erwartende Verteilung im Rauschen in blau. Man erkennt deutlich, dass sich im Bereich der steigenden Signalflanke (roter Abschnitt) die beobachtete Häufigkeitsverteilung stark von der im Rauschen zu erwartenden Häufigkeitsverteilung unterscheidet. Im Gegensatz dazu stimmt die Verteilung in dem orangen Abschnitt qualitativ gut mit der erwarteten Verteilung im Rauschen überein. Dieser Eindruck lässt sich mit Hilfe des χ^2-Tests auch quantifiziere. Für den roten Abschnitt ergibt sich ein χ^2-Wert von:

$$\chi^2 \approx \underbrace{\frac{(1-11.3)^2}{11.3}}_{k=0} + \underbrace{\frac{(3-18.9)^2}{18.8}}_{k=1} + \underbrace{\frac{(11-13.3)^2}{13.3}}_{k=2} + \underbrace{\frac{(35-6.5)^2}{6.5}}_{k\geq 3} \approx 148.1.$$

Hierbei wurden die Werte für κ von drei bis acht zu einer gemeinsamen Kategorie zusammengefasst, um die Bedingung $mP(\kappa, n_\pi) \geq 5$ zu erfüllen. Für den orangenen Abschnitt ergibt sich im Vergleich

$$\chi^2 \approx \underbrace{\frac{(11-11.3)^2}{11.3}}_{k=0} + \underbrace{\frac{(19-18.9)^2}{18.8}}_{k=1} + \underbrace{\frac{(14-13.3)^2}{13.3}}_{k=2} + \underbrace{\frac{(6-6.5)^2}{6.5}}_{k\geq 3} \approx 0.085.$$

In beiden Fällen wurden für die Berechnung von χ^2 vier verschiedene Kategorien für κ verwendet, sodass der Test insgesamt $4 - 1 = 3$ Freiheitsgrade besitzt. Der kritische Wert für 3 Freiheitsgrade bei einem Signifikanzniveau $\alpha = 0.05$ liegt laut [111] bei $\chi^2_{\text{krit}} = 0.35$. Demnach würde man für den roten Abschnitt die Nullhypothese ablehnen und davon ausgehen, dass dieser Abschnitt Signal enthält. Beim orangenen Abschnitt würde man die Nullhypothese nicht ablehnen und davon ausgehen, dass der Abschnitt nur Rauschen enthält. Mithilfe der Python Funktion `chisquare` aus dem `scipy` Modul kann man nun noch die p-Werte berechnen und erhält für das linke Fenster $p = 6.7 \times 10^{-32}$ und für das rechte Fenster $p = 0.994$. Das Ergebnis des χ^2-Tests für alle Abschnitte ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass

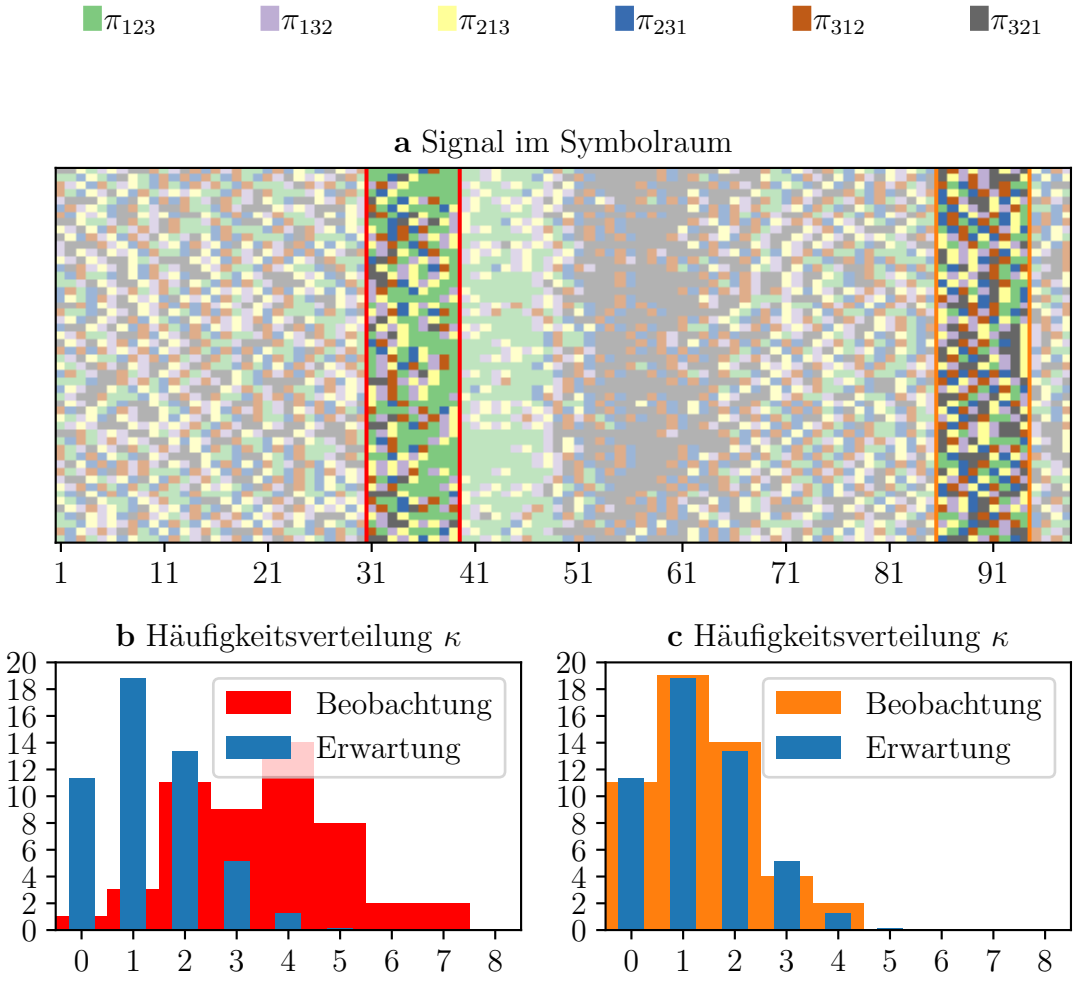


Abbildung 7.7: **Praktische Anwendung des Ensemble Hypothesentests.** **a** Einbettung von $m = 50$ Spektren (eines pro Zeile) in den Symbolraum für $r = 3$. **b** In rot die beobachtete Häufigkeitsverteilung von π_{123} im Abschnitt aus **a** der durch die roten Linien abgegrenzt ist. Außerdem die zu erwartende Häufigkeitsverteilung, wenn alle Spektren in dem Abschnitt nur Rauschen enthielten. **c** Beobachtete und erwartete Häufigkeitsverteilung in orange beziehungsweise blau für den durch orangene Linien gekennzeichneten Abschnitt in **a**.

die Abschnitte mit den Indices 27 bis 45 sowie 47 bis 64 p-Werte unterhalb des Signifikanzniveaus haben. Dabei startet der Abschnitt mit dem Index 27 in Abbildung 7.7 beim 27. Symbol und endet am 35. Symbol und der Abschnitt mit dem Index 45 startet beim 45. Symbol und endet beim 53. und so weiter. Das bedeutet, insgesamt identifiziert der Ensemble Hypothesentest auf Basis der Häufigkeitsverteilung von π_{123} den gesamten Bereich vom 27. bis zum 72. Symbol als Signal. Das schließt sowohl die steigende als auch die Fallende Flanke mit ein. Das liegt daran, dass in der fallenden Flanke die Häufigkeit von π_{123} stark unterdrückt wird, sodass es auch in dieser Region zu einer Abweichung von der unter Rauschen zu erwartenden Verteilung gibt. Darüber hinaus fällt auf, dass der Test insgesamt sehr sensitiv ist, weil der als signifikant identifizierte Bereich weit über den visuellen Eindruck hinaus verläuft. Betrachtet man allerdings das über alle Spektren gemittelte Spektrum (sie-

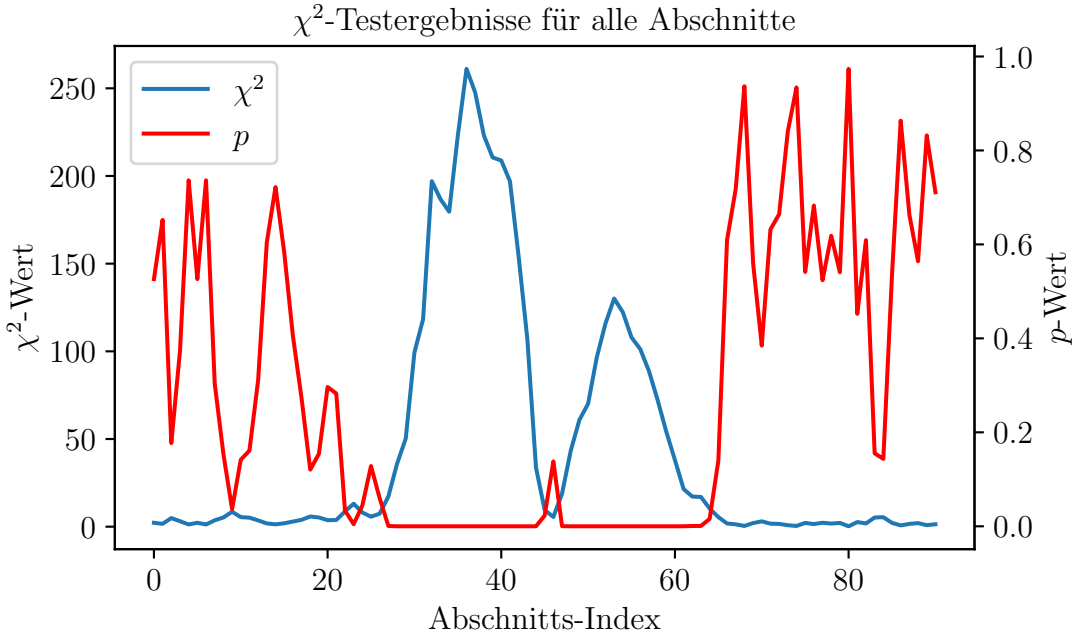


Abbildung 7.8: **Ergebnis des χ^2-Tests für alle Abschnitte aus Abbildung 7.7 a.** In blau erkennt man den χ^2-Wert des jeweiligen Abschnitts und in rot den dazugehörigen p-Wert.

he Abbildung B.3 im Anhang) erkennt man, dass die identifizierten Grenzen sehr gut mit dem Bereich übereinstimmen, in dem die Intensitätsverteilung einen Signalpeak ausbildet.

Vergleich beider Tests Zum Abschluss sollen noch einmal die Stärken und Schwächen beider Tests (Einzel-Spektrum und Ensemble Hypothesentest) miteinander vergleichen werden. Ein offensichtlicher Unterschied ist, dass der Einzel-Spektrum Hypothesentest im Gegensatz zum Ensemble Hypothesentest dazu geeignet ist, spektrumsspezifische Aussagen zu treffen. So kann man mit dem Einzel-Spektrum Hypothesentest gezielt für ein Spektrum bestimmen, ob ein Abschnitt des Spektrums eher Signal oder Rauschen enthält. Auf der anderen Seite wurde in Kapitel 7.4.1 gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler erster Art mit der Anzahl der Tests steigt. Würde man den Einzel-Spektrum Hypothesentest nacheinander auf alle m Spektren eines Datensatzes anwenden, stiege die Zahl der Testungen um den Faktor m und damit auch die Anzahl der Falsch-Positiven Testergebnisse. Für diesen Anwendungsbereich ist der Ensemble Hypothesentest daher besser geeignet, denn er bewertet alle Spektren gleichzeitig, was die Anzahl der nötigen Tests stark reduziert.

Beim Einzel-Spektrum Hypothesentest handelt es sich um einen einseitigen Test. Für die Bestimmung des p-Werts wird ausschließlich der Teil der Wahrscheinlichkeitsverteilung berücksichtigt, der nur in eine Richtung extremer ist, nämlich unter der Nullhypothese gleich viele oder noch mehr Symbole einer Art zu beobachten. Das bedeutet, dieser Test kann nicht detektieren, wenn sich in einer Sequenz aus mehreren Symbolen zu wenig Symbole einer Art befinden. Im Gegensatz dazu berücksichtigt der Ensemble-Hypothesentest die gesamte Wahrscheinlichkeitsvertei-

lung. Dadurch ist er Sensitiv gegenüber jeglicher Abweichung von der Verteilung unter der Nullhypothese. Das hat sich beispielsweise in der Diskussion zu Abbildung 7.7 weiter oben gezeigt, bei der Ensemble-Hypothesentest sowohl in der steigenden als auch in der fallenden Signalflanke eine signifikante Abweichung von der erwarteten Verteilung unter Rauschen identifiziert hat, obwohl π_{123} nur in der steigenden Signalflanke überhäufig vorkommt.

Insgesamt hat der Ensemble-Hypothesentest dadurch, dass er die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung sowie die Informationen von vielen Spektren gleichzeitig berücksichtigt eine höhere Sensitivität als der Einzel-Spektrum Hypothesentest. Das zeigt auch die folgender Überlegung: Im Falle eines Signalpeaks, der sich nur über einen schmalen Wellenlängenbereich erstreckt oder stark von Rauschen überlagert wird, kann es vorkommen, dass selbst im Abschnitt, in dem das Signal im Symbolraum im Idealfall am deutlichsten hervortreten sollte, die beobachtete Häufigkeit noch zu gering ist, um im Rahmen des Einzel-Spektrum Hypothesentests statistisch signifikant nachgewiesen zu werden. Im Beispiel welches in Kapitel 7.4.1 diskutiert wurde, wurde gezeigt, dass in einer Sequenz aus $n_\pi = 8$ Symbolen eine Häufung aus drei Symbolen noch nicht ausreicht um als statistisch signifikant bewertet zu werden. Das bedeutet, Signale deren steigende Flanke sich nur über fünf oder weniger Intensitätswerte erstreckt,[5] können mit dem Einzel-Spektrum Hypothesentest prinzipiell nicht detektiert werden. Wenn das Signal allerdings in mehreren Spektren vorkommt, wäre dies mit dem Ensemble-Hypothesentest zumindest in der Theorie trotzdem nachweisbar, weil in diesem Fall die Häufigkeitsverteilung dann trotzdem in Vergleich zur erwarteten Verteilung unter Rauschen in Richtung höherer κ verschoben wäre. Beispielsweise würde man in deutlich mehr Spektren π_{123} genau dreimal messen und vermutlich würde man in weniger Spektren kein oder nur ein π_{123} beobachten. Dadurch hat der Ensemble-Hypothesentest insgesamt eine höhere Sensitivität.

7.5 Anwendung: LIBS-Spektren

Abschließend sollen beide Hypothesentests auf die in Kapitel 5 vorgestellten LIBS-Spektren angewendet werden. Die gemessenen Spektren ($m = 460$) sind sehr hochaufgelöst ($n > 40000$ Wellenlängen), weshalb eine übersichtliche Darstellung des vollständigen Datensatzes nicht möglich ist. Daher wird in dieser Diskussion exemplarisch nur ein Teilbereich der Daten von 645 nm bis 670 nm untersucht. Zunächst wird der Ensemble Hypothesentest auf die LIBS-Spektren angewendet. Dazu werden alle Spektren in den Symbolraum mit $r = 3$ eingebettet und anschließend in Abschnitte mit $n_\pi = 8$ Symbole unterteilt. Dann wird für jeden Abschnitt die Häufigkeitsverteilung von π_{123} ermittelt und mithilfe des χ^2-Tests geprüft, in welchem Abschnitt eine signifikante Abweichung von der im Rauschen zu erwartenden Verteilung vorliegt. Als Signifikanzniveau wird $\alpha = 0.05$ gewählt. Das Ergebnis kann man in Abbildung 7.9 sehen. Im obersten Fenster der Abbildung ist zur Übersicht das über alle Spektren gemittelte Spektrum dargestellt und es wurde farblich markiert, welche Bereiche des Spektrums vom Test als signifikante Abweichungen vom

[5] Zur Erinnerung: Im Fall $r = 3$ werden drei Symbole aus fünf Intensitätswerten gebildet (vgl. Formel 7.1).

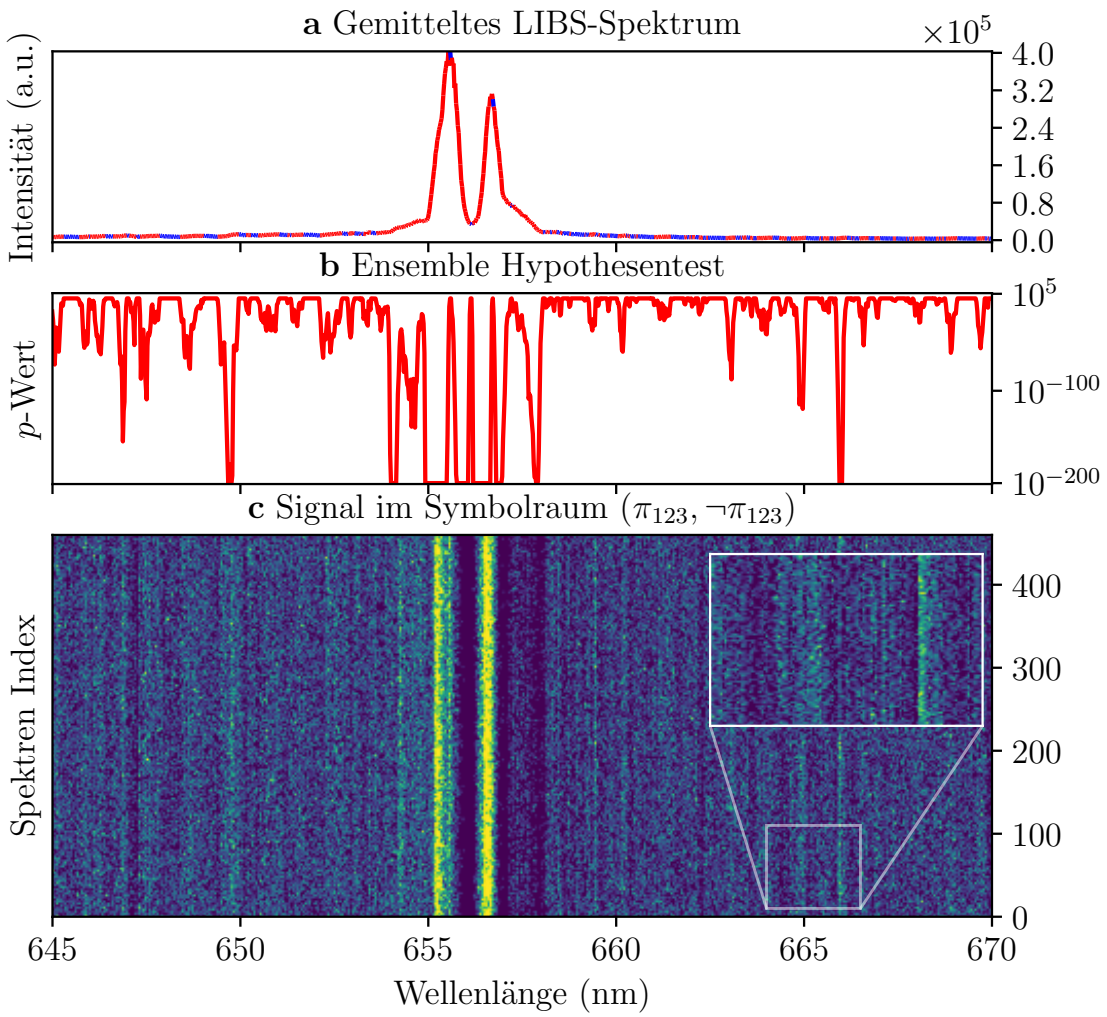


Abbildung 7.9: **Ensemble Hypothesentest angewandt auf LIBS-Plastikspektren.** Für den Test wurden alle Spektren in den Symbolraum mit $r = 3$ eingebettet. Wie in Kapitel 7.4.2 wird anschließend die Häufigkeitsverteilung von π_{123} in Abschnitten mit jeweils $n_\pi = 8$ Symbolen bestimmt. **a** Intensitätsverteilung des gemittelten Spektrums im Wellenlängenbereich von 645 nm bis 670 nm. Segmente in rot wurden vom Test als signifikante Abweichung von Rauschen identifiziert. **b** Bonferronie-Korrigierte p-Wert je nach Abschnitt. **c** Einbettung aller Spektren in den binären Symbolraum (π_{123}, $\neg\pi_{123} = \{\pi_{132}, \pi_{312}, \pi_{213}, \pi_{231}, \pi_{321}\}$). Dabei wird π_{123} durch gelbe und $\neg\pi_{123}$ durch blaue Punkte markiert.

Rauschen bewertet werden. Man beachte, dass das gemittelte Spektrum nur zu Darstellungszwecken gezeigt wird, um zu veranschaulichen, wie die LIBS-Spektren der untersuchten Proben im Mittel aussehen, sodass die Testergebnisse visuell bewertet werden können. Der Ensemble Hypothesentest selbst verwendet die einzelnen Spektren des Datensatzes, beziehungsweise deren Einbettung in den Symbolraum (wie in Fenster c gezeigt) als Testgrundlage. Betrachtet man nun die Ergebnisse im Detail, kann man erkennen, dass der überwiegende Teil des Spektrums vom Ensemble Hypothesentest als signifikant abweichend vom Rauschen bewertet wird. Dieses Ergebnis entspricht damit nicht dem gewünschten Ergebnis, bei dem nur die beiden prominenten Signalpeaks detektiert werden würden. Dieser Eindruck verfestigt sich mit einem

Blick auf die Testergebnisse (Fenster b). Hier sieht man, dass die p-Werte im Bereich der beiden prominenten Signalpeaks zwar besonders niedrig sind, aber gleichzeitig liegen viele weitere Bereiche ebenfalls deutlich (viele Größenordnungen) unter dem gewählten Signifikanzniveau von 0,05, und das obwohl die p-Werte bereits mit der sehr konservativen Bonferroni-Korrektur angepasst wurden (siehe Kapitel 7.4.1, Abschnitt *Multiples Hypothesentest Problem*).

Warum schneidet der Test so schlecht ab? Schaut man sich in Fenster c die Einbettung der Spektren in den Symbolraum genau an, kann man mit dem bloßen Auge einige Auffälligkeiten wahrnehmen: Es sind deutliche vertikale Streifen über den gesamten gezeigten Wellenlängenbereich erkennbar, in denen die Häufigkeit von π_{123} stark erhöht oder teilweise auch deutlich unterdrückt ist. Zur Erinnerung: Normalerweise erwartet man im Rauschen im Mittel in jeder Spalte jedes der sechs Symbol mit einer relativen Häufigkeit von 1/6. Man erkennt jedoch deutlich, dass in manchen Spalten die relative Häufigkeit von π_{123} deutlich über der Erwartung liegt, was sich in Abbildung 7.9c als helle vertikale Streifen bemerkbar macht. Zum Beispiel erkennt man in der Vergrößerungsansicht in Abbildung 7.9c deutlich eine scharfe vertikale Kante, bei der nahezu alle Spektren ein steigendes Symbol aufweisen. Auch wenn man dazu in Abbildung 7.9a kein Signal erkennen kann, ist ein derart koordiniertes Verhalten mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht durch Zufall erklärbar. In Abschnitten, die mit solchen vertikalen Streifen überlappen, kommt es in der Folge zu signifikanten Abweichungen von der erwarteten Häufigkeitsverteilung von π_{123}, zum Beispiel weil Abschnitte mit keinem π_{123} ($\kappa = 0$) stark unterrepräsentiert sind (vgl. dazu Abbildung B.6 im Anhang). Aus dieser Argumentation folgt, dass der Ensemble Hypothesentest hier richtigerweise eine signifikante Abweichung von der Nullhypothese anzeigt, auch wenn diese Abweichungen im Spektrum zumindest bei dieser Vergrößerung nicht sichtbar sind. Dies betrifft auch die anderen Wellenlängenbereiche in Abbildung 7.9, denn auch hier sind vergleichbare vertikale Streifen erkennbar.

Insgesamt zeigt dieses Beispiel, dass der Ensemble Hypothesentest in dieser Form zu sensitiv für die Anwendung als Werkzeug zur Bestimmung von Signalgrenzen bei einer Peak-Detektion ist. Es gibt dabei zwei Gründe für die hohe Sensitivität: (1) Wie im vorherigen Kapitel erklärt (siehe Kapitel 7.4.2), berücksichtigt der Ensemble Hypothesentest bei seiner Bewertung im Gegensatz zum Einzel-Spektrum Hypothesentest die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung. Das bedeutet, dass die Nullhypothese nicht nur in Abschnitten verworfen wird, in denen die Häufigkeit von π_{123} zu hoch ist, sondern auch in solchen, in denen π_{123} insgesamt zu selten vorkommt sowie in solchen in denen die Verteilung zu schmal oder zu breit ist. Obwohl dies bei der Detektion von sehr schmalen Signalen ein Vorteil sein kann (siehe Kapitel 7.4.2, Abschnitt *Vergleich beider Tests*), führt dies bei den LIBS-Daten dazu, dass fast kein Abschnitt mit der Nullhypothese vereinbar ist, weil die Daten offensichtlich zu viele Mikrostrukturen enthalten. (2) Der zweite Grund für diese hohe Sensitivität ist die Invarianz gegenüber Amplitudenunterschieden. Das ist zwar ein Vorteil, weil es den Vergleich von unterschiedlichen Spektren ohne vorherige Offset-Korrektur oder Normalisierung – selbst bei verschiedenartigen Intensitätseinheiten – erlaubt (vgl. Kapitel 7.1 und 7.2). Gleichzeitig führt diese Eigenschaft jedoch dazu, dass sämtliche spektralen Merkmale mit höherer Ordnung als unter zufälligem Rauschen

zu erwarten wäre, erkannt werden, unabhängig davon, ob sie nur geringe oder große Amplitudenunterschiede aufweisen. Deshalb werden sowohl der deutlich sichtbare Doppel-Peak als auch zahlreiche Mikrostrukturen, deren Amplituden im Vergleich zum Doppel-Peak sehr klein sind, detektiert.

Als nächstes wird der Einzel-Spektrum Hypothesentest auf die LIBS-Daten angewendet. Weil man den Einzel-Spektrum Hypothesentest per Konstruktion immer nur auf ein Spektrum anwenden kann, wird er hier auf das über alle 460 Spektren gemittelte Spektrum angewendet. Dazu wird das gemittelte Spektrum in den Symbolraum mit $r = 3$ eingebettet und in Abschnitte mit jeweils acht Symbolen unterteilt. Anschließend wird die Häufigkeit von π_{123} in jedem Abschnitt gezählt und der entsprechende p-Wert bestimmt (vgl. Formel 7.9). Die Testergebnisse sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Man kann erkennen, dass die steigenden Flanken der

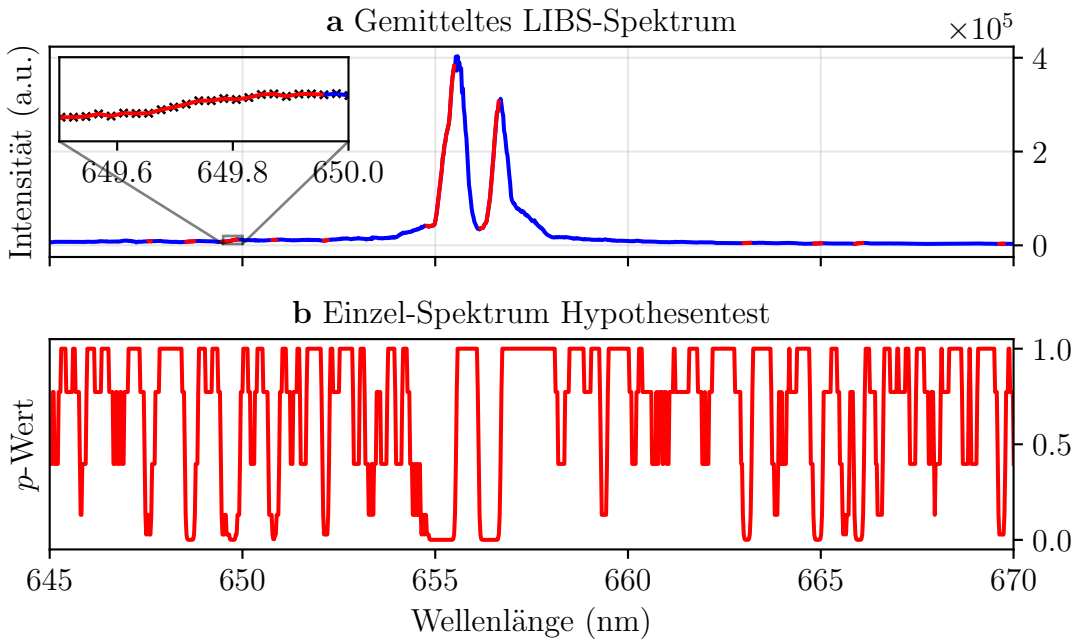


Abbildung 7.10: **Einzel-Spektrum Hypothesentest angewandt auf LIBS-Plastikspektren.** Für den Test wurde das über alles individuellen Spektren der LIBS-Daten gemittelte Spektrum in den Symbolraum mit $r = 3$ eingebettet. Anschließend wurde die Symbolsequenz in Abschnitte mit jeweils $n_\pi = 8$ Symbolen unterteilt und in jedem Abschnitt die Häufigkeit von π_{123} bestimmt. Das Vorgehen gleicht exakt dem aus Kapitel 7.4.1. **a** Intensitätsverteilung des gemittelten Spektrums im Wellenlängenbereich von 645 nm bis 670 nm. Segmente in rot wurden vom Test als signifikante Abweichung von Rauschen identifiziert. **b** p-Wert je Abschnitt. Jeder Abschnitt besteht aus 8 Symbolen und repräsentiert damit 10 Intensitätswerte. Für jeden Abschnitt wurde die über alle zugehörigen Intensitätswerte gemittelte Wellenlänge aufgetragen.

beiden größten Signalpeaks als signifikant identifiziert werden. Es ist jedoch auch erkennbar, dass genau wie beim Ensemble Hypothesentest weitere Abschnitte im eher flachen Bereich des Spektrums als signifikant identifiziert werden. Allerdings zeigt

sich hier die bereits besprochene geringere Sensitivität des Einzel-Spektrum Hypothesentests, denn im direkten Vergleich von Abbildung 7.9 mit Abbildung 7.10 wird in deutlich weniger Abschnitten des Spektrums die Nullhypothese abgelehnt. Für einen dieser Abschnitte ist in der Abbildung 7.10 auch eine Vergrößerung gezeigt. Darin kann man erkennen, dass fast alle Intensitätswerte in diesem Abschnitt monoton steigen. In der Folge hat der Einzel-Spektrum Hypothesentest diesen Bereich richtigerweise als signifikante Abweichung vom Rauschen gewertet.

Genauso wie beim Ensemble Hypothesentest ist auch hier die Invarianz gegenüber Amplitudenunterschieden für die sehr hohe Sensitivität des Tests verantwortlich, denn jeder Abschnitt in den Spektren, der monoton steigende Sequenzen enthält, wird unabhängig davon welche Intensität dabei überwunden wird, vom Test als Abweichung von der Nullhypothese gewertet. Im Gegensatz zum Ensemble Hypothesentest ist die Art der Abweichung beim Einzel-Spektrum Hypothesentest jedoch eindeutig definiert: Die Nullhypothese wird nur dann verworfen, wenn ein zu hoher Anteil von π_{123} vorliegt, also bei steigenden Flanken. Aus diesem Grund ist die hohe Sensitivität des Einzel-Spektrum Hypothesentests zwar sehr spezifisch, aber nicht zwangsläufig ein Nachteil. Es ist durchaus denkbar, dass selbst Peaks mit sehr geringer Amplitude, die von rein amplitudenbasierten Detektionsverfahren übersehen werden würden, ein wichtiges Merkmal zum Beispiel für die Unterscheidung der Plastikart darstellen. Dennoch kann die Amplituden-Invarianz je nach Anwendungsfall zu einer zu hohen Sensitivität führen. Darüber hinaus ist bislang nicht abschließend geklärt, wie aus den präsentierten Ergebnissen eindeutige Signalgrenzen für die Peak-Detektion abgeleitet werden können. Beide Aspekte werden daher im folgenden Kapitel besprochen.

7.5.1 Kombination mit Amplitudeninformationen

In diesem Kapitel wird der in dieser Arbeit vorgestellte ordnungsbasierte Ansatz mit der Wasserscheidentransformation kombiniert. Die Wasserscheidentransformation ist eigentlich eine Methode, die in der Segmentierung von Bildern zum Einsatz kommt [112, 113], sie lässt sich hier jedoch sehr gut zur Bestimmung der Signalgrenzen verwenden. Die Idee der Methode ist simpel. Zunächst stellt man sich die LIBS-Spektren invertiert vor, sodass die Signalpeaks zu Tälern beziehungsweise Wasserbecken werden. Dann wird an jedem lokalen Minimum eine Wasserquelle platziert, und alle Becken gleichzeitig Schritt für Schritt mit Wasser gefüllt. Immer dann, wenn durch den steigenden Wasserstand das Wasser aus einem Becken in ein anderes überlaufen würde, wird eine Trennwand an der Stelle gezogen, wo sich die beiden Becken berühren. Sobald alle Becken vollständig geflutet sind, terminiert der Algorithmus. Die Schwierigkeit besteht darin, die lokalen Minima zu bestimmen, an denen die Wasserquellen platziert werden, denn in von Rauschen überlagerten Daten gibt es sehr viele lokale Minima und Maxima, die einfach nur durch Rauschen verursacht werden (vgl. Abbildung B.7 im Anhang). Hier kommt der Einzel-Spektrum Hypothesentest zum Einsatz. Zunächst identifiziert man alle steigenden und anschließend alle fallenden Flanken. Unter der Annahme, dass jeder Signalpeak mit einer steigenden Flanke beginnt und mit einer fallenden Flanke endet, sucht man anschließend zwischen jeweils einer aufeinanderfolgenden steigenden und fallenden Flanke nach dem lokalen Maximum (Peakspitze) bzw. nach dem lokalen Minimum,

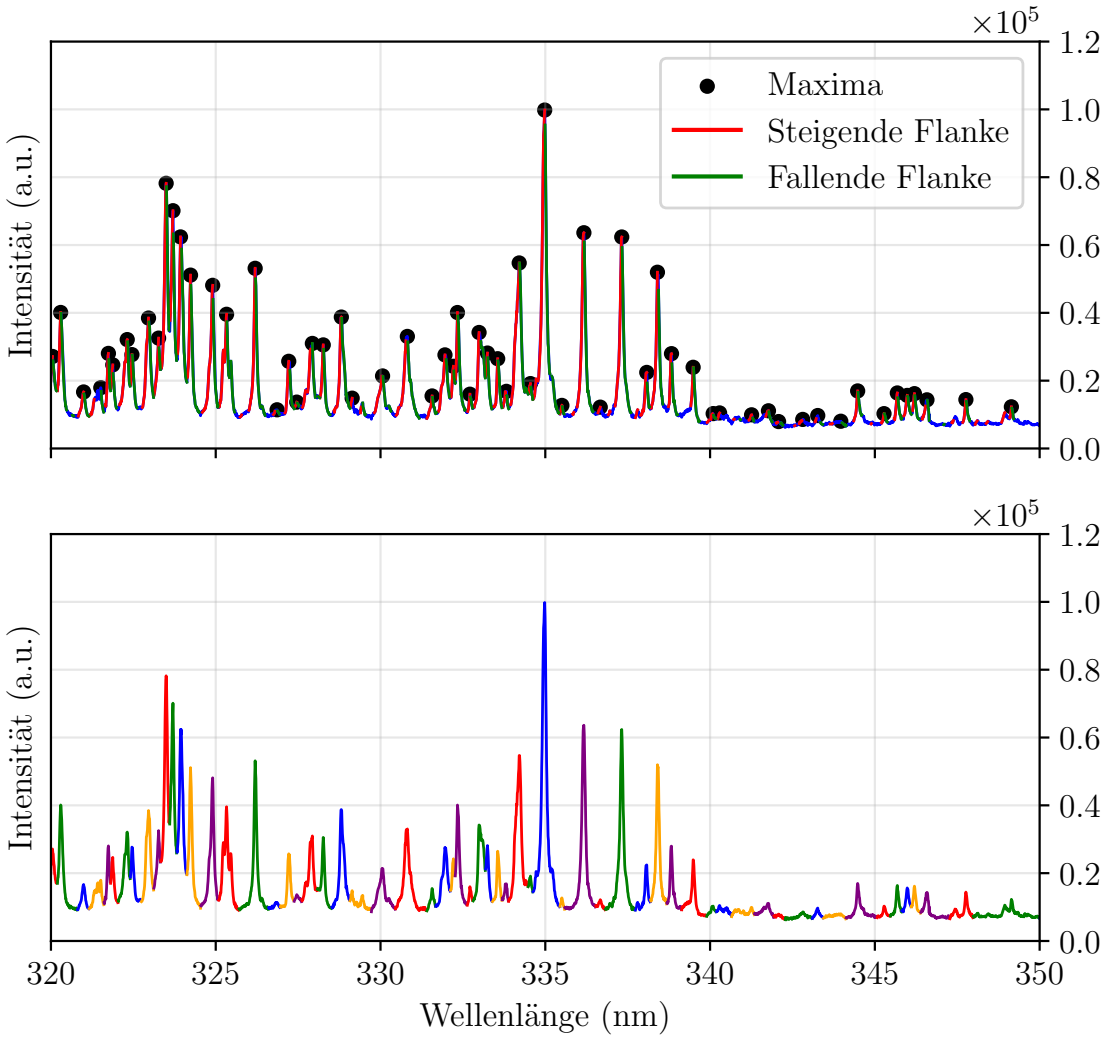


Abbildung 7.11: **Peak-Detektion mithilfe des Einzel-Spektrum Hypothesentests und der Wasserscheidentransformation.** Im oberen Fenster sieht man das über alle LIBS-Spektren gemittelte Spektren (in blau), sowie die vom Einzel-Spektrum Hypothesentest identifizierten steigenden und fallenden Signalflanken in rot beziehungsweise grün überdeckt. Anschließend wurden die lokalen Maxima zwischen jeweils einer steigenden und fallenden Flanke bestimmt und durch schwarze Punkte markiert. Das untere Fenster zeigt die farblich hervorgehobene Segmentierung des Spektrums als Ergebnis der Wasserscheidentransformation, wenn man Wasserquellen an jedem im oberen Fenster markierten lokalen Maximum platziert.

wenn die Daten invertiert sind. Durch dieses Verfahren erhält man eine Liste von allen Positionen an denen eine Wasserquelle platziert werden muss. Für die LIBS-Daten ist dieses Verfahren sehr effektiv, wie Abbildung 7.11 verdeutlicht wird.

Die Abbildung zeigt einen anderen Abschnitt der LIBS-Daten, nämlich zwischen 320 nm und 350 nm, weil dieser Bereich durch vielen Signalpeaks mit sehr unterschiedlichen Amplituden deutlich spannender ist. Folgende Punkte sind für das Verständnis der Abbildung wichtig: Das gezeigte Spektrum entspricht wieder dem Mittelwert über alle Spektren zwischen 320 nm und 350 nm. Wie bereits zuvor wur-

de dieses Spektrum in den Symbolraum mit $r = 3$ eingebettet und anschließend in überlappende Abschnitte mit jeweils $n_\pi = 8$ Symbolen unterteilt. Anschließend wird für jeden Abschnitt der Einzel-Spektrum Hypothesentest durchgeführt, das bedeutet alle Abschnitte mit mehr als drei steigenden (fallenden) Symbolen werden als signifikante Abweichung vom Rauschen betrachtet und in der Folge als steigende (fallende) Signalflanke erkannt (vgl. Kapitel 7.4.1). Jedem Abschnitt wird außerdem der Median der Wellenlängen der von ihm eingeschlossenen Intensitätswerte zugeordnet. Ein Abschnitt mit acht Symbolen umfasst im Fall $r = 3$ zehn Intensitätswerte (vgl. Kasten 7.1.3) von zehn aufeinanderfolgenden Wellenlängen $\lambda_j, \lambda_{j+1}, \ldots, \lambda_{j+9}$. Das bedeutet ihm wird die Wellenlänge $(\lambda_{j+4} + \lambda_{j+5})/2$ zugeordnet. Der folgende Abschnitt umfasst die Wellenlängen $\lambda_{j+1}, \lambda_{j+2}, \ldots, \lambda_{j+10}$, sodass ihm die Wellenlänge $(\lambda_{j+5} + \lambda_{j+6})/2$ zugeordnet wird.[6] In der Abbildung wurden schließlich alle Intensitätswerte in der Umgebung von Abschnitten mit mehr als drei steigenden Symbolen rot und mit mehr als drei fallenden Symbolen grün gekennzeichnet. Auf diese Weise werden im oberen Fenster der Abbildung alle steigenden Flanken in rot und alle fallenden Flanken in grün markiert, welche mithilfe des Einzel-Spektrum Hypothesentests identifiziert wurden.

Anschließend wird zwischen je einem rot und einem grün markierten Bereich das lokale Maximum lokalisiert und durch einen schwarzen Punkt gekennzeichnet. Weil die roten oder grünen Signalabschnitte durch Rauschen teilweise unterbrochen werden, wird das lokale Maximum immer zwischen dem ersten roten und dem letzten grünen zweier jeweils aufeinander folgender roter und grüner Abschnitte gesucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.11 im oberen Fenster zu sehen. Im Gegensatz zu simulierten Daten, für die Referenzwerte vorliegen, handelt es sich hier um reale Daten, sodass die Güte der Detektion nicht quantifiziert werden kann. Das Ergebnis sieht qualitativ jedoch sehr gut aus; besonders positiv ist, dass sowohl kleine als auch große Maxima identifiziert werden. Noch deutlicher wird dies, wenn man sich das Ergebnis der Wasserscheidentransformation im unteren Fenster der Abbildung 7.11 anschaut. Wie oben beschrieben, wird das Spektrum dazu invertiert und anschließend an jedem Ort an dem im oberen Fenster ein schwarzer Punkt vorliegt, eine Wasserquelle platziert. Dann werden die Becken nacheinander mit Wasser gefüllt und jedes Mal, wenn der steigende Wasserstand ein Überlaufen von einem Becken ins andere ermöglichen würde, wird an der Berührungsstelle eine Trennwand gezogen. Das Ergebnis ist ein durch die Trennwände segmentiertes Spektrum, wobei die einzelnen Abschnitte im unteren Fenster der Abbildung 7.11 farblich voneinander getrennt dargestellt werden.

Da es sich weiterhin um reale und nicht um simulierte Daten handelt, stehen auch hier keine Referenzwerte zur Verfügung, anhand derer die Qualität der Segmentierung quantitativ beurteilt werden könnte. Dennoch lässt sich insgesamt erkennen, dass die Segmentierung sehr gut funktioniert hat. Man beachte zum Beispiel, dass die Methode die sehr eng aneinander gereihten Signalpeaks bei etwa 324 nm (roter, gründer, blauer und gelber Peak) sehr gut voneinander getrennt hat, obwohl sie sehr

[6] Der Vollständigkeit halber: Weil in der Abbildung nur ein Teilbereich des Spektrums betrachtet wird, muss man sich um Randeffekte keine Gedanken machen, das bedeutet der erste Abschnitt enthält die fünf Intensitätswerte von Wellenlängen kurz vor 320 nm und der letzte Abschnitt enthält Intensitätswerte von fünf Wellenlängen direkt nach 350 nm.

wenig Abstand zueinander haben. Ebenfalls positiv ist, dass die Methode auch sehr kleine Signalpeaks detektieren kann, selbst wenn diese von sehr großen Signalpeaks umgeben sind. Das sieht man zum Beispiel an dem sehr kleinen gelben Signalpeak kurz hinter 335 nm, welcher von den im Vergleich sehr großen Signalpeaks in blau und lila umgeben ist. Es lassen sich jedoch ebenfalls ein paar Fehler erkennen, beispielsweise im gelben Segment bei etwa 330 nm, in dem zwei lokale Maxima sichtbar sind, welche jedoch in einem einzelnen Segment zusammengefasst wurden. Das liegt daran, dass hier das kleinere der beiden Maxima nicht erkannt wurde (vergleiche oberes Fenster von Abbildung 7.11), was die Sensibilität der Methode gegenüber der Wahl der Wasserquellen verdeutlicht. Bis auf wenige Ausnahmen, hat dies jedoch sehr gut funktioniert, sodass das Ergebnis insgesamt sehr vielversprechend ist.

Es gibt jedoch auch kritische Punkte die noch angesprochen werden müssen. Zum einen wurde für die in diesem Kapitel vorgestellte Methode nur der Einzel-Spektrum und nicht der Ensemble Hypothesentest verwendet. Der ursprüngliche Gedanke war, dass man die Informationen von vielen Spektren benutzt, um durch erkennbare Gemeinsamkeiten (Konsistenz) Signal und Rauschen noch besser trennen zu können. Bei der Verwendung des Einzel-Spektrum Hypothesentest wird diese Möglichkeit nicht genutzt. Zum anderen wurde in Kapitel 6 die Schwierigkeit der Trennung überlappender Signale beschrieben. Die hier vorgestellte Segmentierung ist dafür nur eine erste Näherung, weil sie keine Überlappungen zulässt; stattdessen werden überlappende Signale am lokalen Minimum zwischen ihnen getrennt. Diese vereinfachte Sichtweise ignoriert, dass jedes Signal auch Anteile an der Intensität im jeweils anderen Segment besitzen kann, falls sie einander überlappen. In den LIBS-Daten aus Abbildung 7.11 zeigt sich dies beispielhaft an den roten, grünen, blauen und gelben Peaks bei 324 nm, die einander überlappen. Das bedeutet: Die Intensität am lokalen Maximum des grünen Peaks stammt nicht nur vom zugrunde liegenden grünen Signal, sondern auch von den Signalen des roten und blauen Peaks. Folglich entspricht die Intensität des lokalen Maximums des grünen Peaks nicht dessen tatsächlicher Signalamplitude. Ein Spezialfall tritt auf, wenn der Abstand zwischen zwei überlappenden Signale so gering ist, dass die gemeinsame Intensitätsverteilung nur einen Sattelpunkt oder ein einziges Maximum ausbildet. In diesem Fall wird nur ein lokales Maximum detektiert, sodass bei der Wasserscheidentransformation nur eine Wasserquelle positioniert wird. Folglich landen beide Signale in einem gemeinsamen Segment und werden somit nicht getrennt.

Insgesamt muss man jedoch festhalten, dass die Bedeutung der genannten Einschränkungen von der jeweiligen Perspektive abhängen. Beispielsweise haben Vahid Dastjerdi et al. [70] und Gajarska et al. [64] gezeigt, dass bereits ohne Berücksichtigung überlappender Signale eine zuverlässige Klassifikation der Plastikart allein anhand der Peakhöhen ausgewählter chemischer Spezies möglich ist (siehe Einleitung, Kapitel 1). Auch der erste Kritikpunkt – dass der Einzel-Spektrum Hypothesentest nur ein einzelnes Spektrum berücksichtigt – wird durch die guten Ergebnisse in Abbildung 7.11 relativiert. Dennoch sollten die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse als vorgezogener Ausblick betrachtet werden, denn weitere Forschung an simulierten Daten ist nötig, um die Fähigkeiten und Beschränkungen der vorgestellten Methode quantitativ beurteilen zu können. Auf Basis der vorangegangenen qualitativen Diskussion erscheinen die vorgestellten Ergebnisse dennoch vielversprechend, vor al-

lem mit Blick auf das ursprüngliche Vorhaben einer Dimensionsreduktion und der Extraktion von geeigneten Merkmalen für eine Klassifikation nach dem Vorbild von Vahid Dastjerdi et al. [70] und Gajarska et al. [64]. Denn insgesamt lässt sich der in Abbildung 7.11 gezeigte Abschnitt des Spektrums mit 2666 Intensitätswerten nun stattdessen durch nur noch 62 Signalpeaks und deren Eigenschaften beschreiben. Hiervon ausgehend, kann man dann beispielsweise die Höhe, Breite oder Fläche der einzelnen Peaks bestimmen und als Merkmale für eine Klassifikation verwenden. Durch diese Merkmale lässt sich außerdem eine Priorisierung der Signalpeaks vornehmen. So ist es je nach Anwendungsfall zum Beispiel denkbar, dass man alle Signalpeaks mit einer Höhe, Breite oder Fläche unterhalb eines Schwellenwerts verwirft, um sich auf die relevantesten Peaks zu konzentrieren. Trotz der genannten Beschränkungen zeigt dieses Kapitel somit insgesamt, dass der in dieser Arbeit vorgestellte ordnungsbasierter Ansatz zur Peak-Detektion eine gute Alternative zu rein amplitudenbasierten Verfahren bietet.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Fazit

Die Klassifikation der Plastikart von Mikroplastik ist ein wichtiger Schritt in der Erforschung des Ursprungs von Mikroplastik in Flüssen und überall sonst auf der Welt. Meistens kommen dabei spektroskopische Methoden wie Raman oder FTIR-Spektroskopie zum Einsatz, aber auch andere Spektroskopie-Arten sind denkbar. Eine mögliche Alternative ist zum Beispiel Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), hauptsächlich deshalb, weil die Methode schnell ist, potenziell tragbar für Feldmessungen und die Proben vor der Messung nicht aufwendig aufbereitet werden müssen. Allerdings hat sich die Klassifikation der Plastikart auf Basis von LIBS-Spektren als besonders herausfordernd herausgestellt, weil die Spektren verschiedener Plastikarten sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden und die Daten sehr hochdimensional sind. Dennoch waren andere Forschende, die vor denselben Schwierigkeiten standen, erfolgreich, indem sie die Amplituden weniger Spektrallinien von händisch ausgewählten chemischen Spezies für die Klassifikation der Plastikart ausgewählt und extrahiert haben. Dies zeigt, dass die Amplituden individueller Signalpeaks vielversprechende Merkmale für eine Klassifikation darstellen. Allerdings ist die manuelle Auswahl weniger Signalpeaks aus dem Spektrum ineffizient und verwirft dabei einen Großteil der im restlichen Spektrum enthaltenen Informationen, die ebenfalls für eine genauere und robustere Klassifikation von Bedeutung sein können. Mit dem Ziel die Klassifikation zu verbessern, wurde daher im zweiten Teil dieser Arbeit eine Methode zur automatisierten Detektion von Signalpeaks in LIBS-Spektren entwickelt.

Zwei Ideen standen dabei im Vordergrund:

(1) **Ensemble Ansatz**: Spektrale Merkmale wie beispielsweise Signalpeaks (Spektrallinien endlicher Breite), die unabhängig voneinander in mehreren Spektren beobachtbar sind, lassen sich nicht durch Rauschen, sondern nur durch Signal erklären. Zudem besitzen Spektren von Proben derselben Plastikart die gleichen Spektrallinien, sodass einige Signalpeaks in mehreren Spektren beobachtbar sein sollten.

(2) **Ordnungsansatz**: Abschnitte in einem Spektrum, in denen die Intensitätswerte einer inhärenten Ordnung folgen, sind nicht durch reinen Zufall erklärbar und daher wahrscheinlich ein Signal.

Basierend auf dem Ensemble-Ansatz wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das den LIBS-Datensatz (bestehend aus mehreren Spektren) als Summe von Ensemble-

Peaks repräsentiert. Jeder Ensemble-Peak erfasst dabei den spezifischen Beitrag eines einzelnen Signalpeaks zur Intensitätsverteilung von allen Spektren im Datensatz. Mit Hilfe des mathematischen Modells konnte allerdings gezeigt werden, dass keine eindeutige Zerlegung der Spektren in Signalpeaks bzw. Ensemble-Peaks existiert: Stattdessen gibt es mehrere Möglichkeiten die Spektren als Summe von Ensemble-Peaks darzustellen, ohne dass eine der Möglichkeiten gegenüber der anderen mathematisch ausgezeichnet wäre. Um diese Mehrdeutigkeit einzuschränken, müssen daher externe Eigenschaften definiert werden, die den Ensemble-Peaks auferlegt werden. Diese leiten sich unmittelbar aus ihrer vorgesehenen Funktion ab, nämlich der Beschreibung des spezifischen Beitrags einzelner Signalpeaks. Konkret erfordert dies die zwei zentralen Eigenschaften Konsistenz (gleiche Signalform in alle Spektren) und Kompaktheit (begrenzte spektrale Ausdehnung).

Vor diesem Hintergrund ist die Peak-Detektion gleichbedeutend mit der Suche nach Ensemble-Peaks, die Konsistenz und Kompaktheit aufweisen. Die Vorgehensweise wurde dabei in zwei Schritte unterteilt, wobei der erste Schritt darin besteht einheitliche Signalgrenzen für Signalpeaks zu bestimmen. Im zweiten Schritt wird dann der Beitrag des durch den Ensemble-Peak beschriebenen Signalpeaks an der Intensitätsverteilung der Spektren innerhalb der zuvor festgelegten Signalgrenzen bestimmt. Dabei wird zunächst die Signalform konsistent für alle Spektren festgelegt und anschließend werden die spektrumsspezifischen Signalamplituden bestimmt; beides unter Berücksichtigung dessen, dass auch andere überlappende Signalpeaks einen Beitrag zur lokalen Intensitätsverteilung leisten können. In Kapitel 6.3 wurden diesbezüglich Kriterien hergeleitet, unter denen eine eindeutige Trennung überlappender Signalpeaks möglich ist. Eines der zentralen Ergebnisse ist dabei, dass sich die Signalform nur dann eindeutig bestimmen lässt, wenn das zugehörige Signal in mindestens einem Spektrum isolierbar ist, also entweder keine überlappenden Signalanteile existieren oder diese abgezogen werden können. Die Bestimmung der Signalamplitude setzt wiederum die Kenntnis der Signalform voraus.

Anschließend wurde die Bestimmung der Signalgrenzen (erster Schritt bei der Identifikation von Ensemble-Peaks) thematisiert. Dazu wurde auf Basis des Ordnungsansatzes eine Methode zur Trennung von Signal und Rauschen entwickelt. Zur Untersuchung der Ordnung wurde eine Transformation der Daten angewendet, die auf der Permutationsentropie-Analyse von Zeitreihen basiert. Dabei werden die Spektraldaten in einen Symbolraum eingebettet, indem jeweils drei (im Allgemeinen r) aufeinanderfolgende Intensitätswerte auf ein Symbol abgebildet werden, wobei jedes Symbol einem von sechs (im Allgemeinen $r!$) möglichen Anordnungen der Intensitätswerte entspricht. Zu den wichtigsten Vorteilen dieser Darstellung gehört, dass sie einen amplitudenunabhängigen Vergleich der Spektren sowie die Entwicklung einer Statistik erlaubt, mit deren Hilfe die Wahrscheinlichkeit berechnet werden kann, dass eine beobachtete Intensitätsverteilung durch Zufall verursacht wurde.

Unter Annahme der Nullhypothese „Im Rauschen sind die Intensitätswerte zufällig und unabhängig von benachbarten Werten“ wurden anschließend zwei Hypothesentests entwickelt. Diese Tests bestimmen auf Basis der sich aus den Symbolen ergebenden Statistik die Wahrscheinlichkeit, dass eine beobachtete Intensitätsverteilung

zufällig entstanden ist. Fällt diese Wahrscheinlichkeit unter ein vorgegebenes Signifikanzniveau, wird die Nullhypothese abgelehnt und stattdessen angenommen, dass die Verteilung durch ein Signal verursacht wurde. Der erste Test (Einzel-Spektrum Hypothesentest) bestimmt dazu die Häufigkeit eines Symbols in einem Abschnitt eines Spektrums und berechnet anschließend die Wahrscheinlichkeit, unter Gültigkeit der Nullhypothese mindestens diese beobachtete Symbolanzahl zu erhalten. Der zweite Test (Ensemble Hypothesentest) hingegen bestimmt die Häufigkeitsverteilung der Symbole von mehreren Spektren in einem Signalabschnitt und vergleicht sie mit der unter der Nullhypothese erwarteten Verteilung. Dadurch, dass der Ensemble Hypothesentest mehrere Spektren gleichzeitig sowie jede Form der Abweichung von der erwarteten Häufigkeitsverteilung berücksichtigt, ist er insgesamt sensitiver als der Einzel-Spektrum Hypothesentest. Dafür ist der Einzel-Spektrum Hypothesentest auch auf einzelne Spektren anwendbar und spezifischer als der Ensemble Hypothesentest, denn es werden nur Abweichungen, die mit der Überhäufigkeit eines Symbols verbunden sind (einseitiger Hypothesentest), berücksichtigt.

Angewendet auf die LIBS-Daten ergab sich zunächst allerdings nicht das gewünschte Ergebnis. Beide Tests identifizierten zwar die gesuchten Signal-Peaks als signifikante Abweichungen von der Nullhypothese, jedoch auch zahlreiche weitere Merkmale im Spektrum, deren Intensität relativ zur Gesamtsignalintensität verschwindend gering ist. Weitere Untersuchungen ergaben allerdings, dass beide Tests auf Basis der Nullhypothese die richtige Entscheidung getroffen haben. Hieraus kann man folgern, dass es offensichtlich viele nicht zufällige Merkmale in den LIBS-Spektren gibt, die allerdings nur mit sehr wenig Intensitätsänderungen verbunden sind. Durch die Invarianz der Tests gegenüber Amplituden, werden diese Merkmale dann ebenso wie Merkmale mit deutlich sichtbaren Amplituden detektiert.

Aus dieser Beobachtung ergab sich die Idee, den Einzel-Spektrum Hypothesentest mit der Wasserscheidentransformation zu kombinieren. Die Wasserscheidentransformation wird dabei zur Segmentierung des Spektrums angewendet, wobei das Ergebnis maßgeblich von der Auswahl der Position der Wasserquellen abhängt. Damit man ein optimales Ergebnis erhält, muss in der Spitze von jedem Signalpeak genau eine Wasserquelle platziert werden. Die Schwierigkeit besteht also darin, aus allen lokalen Maxima, von denen einige durch Rauschen verursacht werden, genau diejenigen auszuwählen, welche die Spitze eines Signalpeaks bilden. Dazu bestimmt man mithilfe des Einzel-Spektrum Hypothesentest alle steigenden und fallenden Signalflanken eines Spektrums und sucht anschließend nach dem größten lokalen Maximum zwischen je einer steigenden und fallenden Flanke. Dann werden an diesen lokalen Maxima Quellen für die Wasserscheidentransformation platziert.

Dieses Verfahren wurde anschließend auf die LIBS-Mikroplastikdaten angewendet. Da es sich dabei um reale und nicht um simulierte Daten handelt, gibt es keine Referenz, anhand derer die Güte der Ergebnisse quantifiziert werden könnte. Qualitativ erscheinen die Resultate jedoch sehr vielversprechend: Rein nach dem visuellen Eindruck zu urteilen, scheinen die Spitzen der Signalpeaks – bis auf wenige Ausnahmen – korrekt identifiziert worden zu sein, sodass die Wasserscheidentransformation die einzelnen Signalpeaks sehr gut trennen konnte. Besonders positiv ist, dass die Methode sowohl sehr kleine als auch sehr große Signalpeaks sowie nah beieinander

liegende Signalpeaks getrennt voneinander identifiziert hat. Insgesamt eignet sich das Verfahren somit auch für eine Dimensionsreduktion, indem man statt der 2666 einzelner Intensitätswerte, Merkmale wie Höhe, Breite oder Fläche der 66 identifizierten Signalpeaks für eine Klassifikation verwendet.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die vorliegenden Ergebnisse eher als Ausblick auf die Möglichkeiten der Methode zu verstehen sind. Zum einen sind in Zukunft weitere Tests mit simulierten Daten erforderlich, um die Qualität der Ergebnisse durch den Vergleich mit einer Referenz quantifizieren zu können. Zum anderen ist eine Segmentierung der Daten, wie durch die Wasserscheidentransformation, nur eine erste Näherung für die Trennung überlappender Signale. Im aktuellen Verfahren wird zudem der Einzel-Spektrum Hypothesentest eingesetzt, sodass der zuvor erwähnte Ensemble-Ansatz bislang ungenutzt bleibt. Es erscheint daher vielversprechend, den Ensemble Hypothesentest weiterzuentwickeln, sodass er gezielt nach steigenden und fallenden Flanken suchen kann, anstatt nach beliebigen Abweichungen von der Nullhypothese. Auf diese Weise kann die Identifikation lokaler Maxima und damit von Signalpeaks in Zukunft noch robuster gestaltet werden. Darüber hinaus dient die hier vorgestellte Methode als Werkzeug zur Extraktion von Merkmalen, die für die Klassifikation der Plastikart genutzt werden sollen. Im nächsten Schritt sollte daher die Klassifikation der Plastikart in den Fokus genommen werden, um zu prüfen, ob diese Merkmale tatsächlich wirksame Prädiktoren für die Plastikart darstellen. Dazu könnte man zum Beispiel mit dem Algorithmus *Signal Dissection by Correlation Maximization* (SDCM, [102]) nach Korrelationen in den Merkmalen suchen, die mit der Plastikart assoziiert werden können. SDCM kann außerdem dabei helfen, Gemeinsamkeiten in den Merkmalen zu identifizieren und anteilig aus den Daten zu entfernen, sodass am Ende vor allem die Unterschiede übrigbleiben. Dies könnte die Vorhersagekraft weiter verbessern. Auch andere klassische Verfahren des maschinellen Lernens, wie Random-Forests oder Support-Vector-Machines, sind für eine Klassifikation denkbar und sollten in Zukunft getestet werden.

Summary

The contamination of the oceans with microplastics is a global problem with immense ecological consequences. Aiming to implement effective mitigation policies to stop further microplastic emissions into the oceans, it is crucial to understand the primary pathways of microplastic transportation. Since most of the plastic debris is produced on land, rivers are seen as the main pathways for transportation of microplastics from land to the oceans. Although research on microplastics in riverine systems already began over ten years ago in 2014, there are still no standardized methods for measuring them, leading to poor comparability and limited reproducibility of results. Two main concerns related to this are addressed within this thesis. First, when reviewing the results of multiple studies, a recurring error appears, leading to an underestimation of the true measurement uncertainties of reported results. This problem arises because important sources of noise have not been considered properly. Second, it was shown that the distribution of microplastics in rivers strongly varies both spatially and temporarily but only few sampling studies address this complex distribution with an adequate sampling design.

To address the first issue, this thesis introduced and discussed two distinct sources of noise that affect microplastic measurements: intrinsic noise and extrinsic noise. While intrinsic noise is caused by statistical fluctuations originating from sampling a larger population, extrinsic noise results from spatially and temporarily varying environmental factors affecting the microplastics distribution. It was shown, that both types of noise have a strong impact on the measured microplastic distribution in solution and sediment. While the effects of intrinsic noise can be estimated with a formula and reduced by increasing the sample size, extrinsic noise has to be measured explicitly through independent sampling and laboratory processing. For a correct estimation of the true measurement uncertainties, always both types of noise have to be taken into account.

Next, the second issue regarding the complex distribution of microplastics in rivers has been analyzed qualitatively using two complementary modeling frameworks. It was shown that the microplastic distribution varies strongly in all three spatial directions (longitudinal, transversal and vertical with respect to the flow direction). A comparison of particle numbers in solution and sediment showed, that the particle numbers in the sediment are highly dependent on sedimentation and erosion rate coefficients. Since these rate coefficients are complex functions of environmental factors and other physical properties, particle numbers in the sediment are especially sensitive to extrinsic noise. For example, it was shown that spatial differences in the microplastic numbers within the sediment can be caused solely by a spatially varying riverbed friction or an inhomogeneous flow velocity field (i.e. varying flow

speeds). For this reason, particle numbers in the sediment can differ between two measurement locations even without an external particle source or sink, simply because environmental factors affecting sedimentation and erosion rates have changed. Consequently the differences of microplastic particle numbers in the sediment provide little to no information regarding microplastic sources or sinks. This means that even if one measures, more microplastic particles in the sediment downstream of a wastewater-treatment plant or a road bridge than upstream, this does not automatically indicate that these facilities are a source of microplastics. Furthermore, it was shown that if the river is in a transient state, particle numbers in solution and sediment are coupled. Therefore, a spatially or temporally varying distribution in both compartments (water and sediment) cannot be attributed solely to an external source. Instead, it could also be caused by an exchange of particles between the two compartments through processes such as erosion and sedimentation. Only when both compartments are in steady state - something that can be demonstrated by showing that particle numbers in both compartments remain constant over time - are the particle numbers in solution and in the sediment effectively decoupled from each other. Overall, the following recommendations are derived from this:

(1) Multiple samples should always be taken from all three spatial directions within a river section and processed independently (no mixing) in the laboratory. From this, microplastic concentrations in the study area and even more importantly, accurate measurement uncertainties can be properly estimated.

(2) When it is uncertain whether the studied river section is in steady state, samples should always be taken from the water and sediment to account for the coupling between the compartments. Spatial and temporal changes in the total concentration (the sum of both compartments) provide evidence of external sources and sinks.

(3) Changes of the microplastic concentration in the sediment cannot be used as the only evidence for external microplastic source or sinks because particle numbers in the sediment are highly dependent on environmental factors (and their spatial and temporal distribution) that have an influence on the sedimentation and erosion of particles.

In the second part of this thesis, the classification of the plastic type of microplastics was addressed, since this information can help identifying important microplastic sources. For the determination of the plastic type, researches typically use spectroscopic methods like Raman or Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, but other methods are conceivable as well. One potential alternative is laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), mainly because it is fast, potentially portable for field measurements, and samples do not need to be extensively prepared prior to measuring. However, the classification task has proven to be difficult because of two reasons. First, LIBS spectra of different plastic types look very similar to each other and second, the data are high-dimensional, which can cause overfitting, increase computational complexity, and overall lead to poorer results. Other researchers facing the same difficulties have been successful by selecting and extracting the amplitudes of few spectral lines from manually selected chemical species for their classification task. This indicates that the amplitude of individual spectral peaks is

a key feature for successful classification. However, selecting only a few peaks manually is inefficient and discards much of the information contained in the rest of the spectrum, which could be valuable for a more accurate and robust classification.

To address this, a method has been developed to automatically detect signal peaks in spectral data. The method is based on the assumption that regions in a spectrum in which intensity values follow an inherent ordering are not explainable by pure randomness caused by noise but rather are the consequence of a signal. To analyze the inherent ordering within regions of a spectrum, a method which is typically used to determine the permutation entropy of time series data was used. Therefore spectral data are embedded into a symbol space by assigning each set of three consecutive intensity values (generally r values) to a single symbol, with each symbol representing one of six (generally $r!$) possible orderings of its three (r) values. The most important advantages of this representation include that (1) since it is a categorical representation of the data (each symbol is one category), it allows an amplitude-invariant comparison of two or more different spectra without the need for prior normalization or baseline corrections, and (2) it allows deriving a statistic from which the probability that an observed intensity distribution is caused by random noise can be estimated. This statistic is based on the null hypothesis that in pure noise intensity values are random and independent from each other. Building up on this, a hypothesis test was then developed, which determines how many times a specific symbol (for example, the symbol representing monotonic increasing ordering, if one is particularly interested in detecting rising edges in the data) occurs in a region of the spectrum and then calculates the probability of observing it at least that often under the null hypothesis. When this probability falls below a predefined significance threshold, the null hypothesis is rejected and it is instead assumed that an underlying signal caused this observation.

The hypothesis test was then applied to identify signal regions in a microplastic LIBS spectrum. The initial results were disappointing, because the above mentioned property of amplitude invariance resulted in the detection of many features in the spectrum with very small amplitudes compared to the most prominent peaks (which were also detected). However, when coupled with the watershed algorithm, the developed hypothesis test proved to be a valuable tool for accurate and robust peak-maximum detection, which is the most important and difficult step in setting up the watershed algorithm. Therefore the test was first applied to detect all rising and falling edges in a spectrum and then the peak maxima were identified by locating the local maximum between each rising edge and its subsequent falling edge. Finally the spectrum was segmented into individual peaks by applying the watershed algorithm, with a water source placed at each local maximum. The resulting segmentation looked very promising, but since these are real and not simulated data, there exists no reference to quantify the quality of the results. However, based purely on visual impressions, the method was able to identify nearly all peak maxima, regardless of their amplitude or distance to each other, resulting in an overall very good segmentation and separation of individual peaks. Overall, these results demonstrate the method's potential, and the next step should be a systematic benchmark using simulated spectra to quantify its accuracy, robustness, and limitations.

Wissenschaftlicher Werdegang

Literaturverzeichnis

[1] R. C. Thompson, W. Courtene-Jones, J. Boucher, S. Pahl, K. Raubenheimer, and A. A. Koelmans, "Twenty years of microplastic pollution research—what have we learned?," *Science*, vol. 386, p. eadl2746, Sept. 2024.

[2] G. Suaria, V. Perold, J. R. Lee, F. Lebouard, S. Aliani, and P. G. Ryan, "Floating macro- and microplastics around the Southern Ocean: Results from the Antarctic Circumnavigation Expedition," *Environment International*, vol. 136, p. 105494, Mar. 2020.

[3] GESAMP, "Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (Part 1)," *Journal Series GESAMP Reports and Studies, IMO*, 2015.

[4] P. C. Harper and J. Fowler, "Plastic pellets in New Zealand storm-killed prions (Pachyptila spp.) 1958-1977," *Notornis*, vol. 34, p. 65, Mar. 1987.

[5] Y. Zhang, S. Pu, X. Lv, Y. Gao, and L. Ge, "Global trends and prospects in microplastics research: A bibliometric analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 400, p. 123110, Dec. 2020.

[6] Z. Xing, W. Fu, L. Li, and S. Wu, "Bibliometric analysis of microplastics research: Advances and future directions (2020–2024)," *Continental Shelf Research*, vol. 285, p. 105371, Feb. 2025.

[7] M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz, N. Brennholt, X. Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeier, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A. D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, and G. Reifferscheid, "Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know," *Environmental Sciences Europe*, vol. 26, p. 12, July 2014.

[8] Y. Wang, G. Liu, Y. Wang, H. Mu, X. Shi, C. Wang, and N. Wu, "The Global Trend of Microplastic Research in Freshwater Ecosystems," *Toxics*, vol. 11, p. 539, June 2023.

[9] J. Lofty, P. Ouro, and C. A. M. E. Wilson, "Microplastics in the riverine environment: Meta-analysis and quality criteria for developing robust field sampling procedures," *Science of The Total Environment*, vol. 863, p. 160893, Mar. 2023.

[10] D. Range, C. Scherer, F. Stock, T. A. Ternes, and T. O. Hoffmann, "Hydrogeomorphic perspectives on microplastic distribution in freshwater river systems: A critical review," *Water Research*, vol. 245, p. 120567, Oct. 2023.

[11] N. Razeghi, A. H. Hamidian, C. Wu, Y. Zhang, and M. Yang, "Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: A review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 4225–4252, Dec. 2021.

[12] W. Cowger, A. M. Booth, B. M. Hamilton, C. Thaysen, S. Primpke, K. Munno, A. L. Lusher, A. Dehaut, V. P. Vaz, M. Liboiron, L. I. Devriese, L. Hermabessiere, C. Rochman, S. N. Athey, J. M. Lynch, H. De Frond, A. Gray, O. A. Jones, S. Brander, C. Steele, S. Moore, A. Sanchez, and H. Nel, "Reporting Guidelines to Increase the Reproducibility and Comparability of Research on Microplastics," *Applied Spectroscopy*, vol. 74, pp. 1066–1077, Sept. 2020.

[13] A. A. Koelmans, N. H. Mohamed Nor, E. Hermsen, M. Kooi, S. M. Mintenig, and J. De France, "Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality," *Water Research*, vol. 155, pp. 410–422, May 2019.

[14] R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore, and F. S. Vom Saal, "Our plastic age," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, pp. 1973–1976, July 2009.

[15] P. Nayanathara Thathsarani Pilapitiya and A. S. Ratnayake, "The world of plastic waste: A review," *Cleaner Materials*, vol. 11, p. 100220, Mar. 2024.

[16] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advances*, vol. 3, p. e1700782, July 2017.

[17] OECD, *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060.* OECD, June 2022.

[18] K. K. Khoaele, O. J. Gbadeyan, V. Chunilall, and B. Sithole, "The Devastation of Waste Plastic on the Environment and Remediation Processes: A Critical Review," *Sustainability*, vol. 15, p. 5233, Mar. 2023.

[19] R. C. Hale, M. E. Seeley, M. J. La Guardia, L. Mai, and E. Y. Zeng, "A Global Perspective on Microplastics," *Journal of Geophysical Research: Oceans*, vol. 125, p. e2018JC014719, Jan. 2020.

[20] F. Gallo, C. Fossi, R. Weber, D. Santillo, J. Sousa, I. Ingram, A. Nadal, and D. Romano, "Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: The need for urgent preventive measures," *Environmental Sciences Europe*, vol. 30, p. 13, Dec. 2018.

[21] M. G. Kibria, N. I. Masuk, R. Safayet, H. Q. Nguyen, and M. Mourshed, "Plastic Waste: Challenges and Opportunities to Mitigate Pollution and Effective Management," *International Journal of Environmental Research*, vol. 17, p. 20, Feb. 2023.

[22] Y. Wang and H. Qian, "Phthalates and Their Impacts on Human Health," *Healthcare*, vol. 9, p. 603, May 2021.

[23] V. M. Azevedo-Santos, M. F. G. Brito, P. S. Manoel, J. F. Perroca, J. L. Rodrigues-Filho, L. R. P. Paschoal, G. R. L. Gonçalves, M. R. Wolf, M. C. M. Blettler, M. C. Andrade, A. B. Nobile, F. P. Lima, A. M. C. Ruocco, C. V.

Silva, G. Perbiche-Neves, J. L. Portinho, T. Giarrizzo, M. S. Arcifa, and F. M. Pelicice, "Plastic pollution: A focus on freshwater biodiversity," *Ambio*, vol. 50, pp. 1313–1324, July 2021.

[24] L. Lebreton and A. Andrady, "Future scenarios of global plastic waste generation and disposal," *Palgrave Communications*, vol. 5, pp. 1–11, Jan. 2019.

[25] J. Li, H. Liu, and J. Paul Chen, "Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection," *Water Research*, vol. 137, pp. 362–374, June 2018.

[26] M. Van Daele, B. Van Bastelaere, J. De Clercq, I. Meyer, M. Vercauteren, and J. Asselman, "Mud and organic content are strongly correlated with microplastic contamination in a meandering riverbed," *Communications Earth & Environment*, vol. 5, pp. 1–10, Aug. 2024.

[27] S. Pessenlehner, P. Gmeiner, H. Habersack, and M. Liedermann, "Understanding the spatio-temporal behaviour of riverine plastic transport and its significance for flux determination: Insights from direct measurements in the Austrian Danube River," *Frontiers in Earth Science*, vol. 12, Aug. 2024.

[28] G. Erni-Cassola, R. Dolf, and P. Burkhardt-Holm, "Microplastics in the Water Column of the Rhine River Near Basel: 22 Months of Sampling," *Environmental Science & Technology*, vol. 58, pp. 5491–5499, Mar. 2024.

[29] P. Chifflard, T. Nather, and C. J. Weber, "Transport of (Micro)plastic Within a River Cross-Section—Spatio-Temporal Variations and Loads," *Microplastics*, vol. 3, pp. 755–770, Dec. 2024.

[30] T. Kataoka, M. Tanaka, A. Mukotaka, and Y. Nihei, "Experimental uncertainty assessment of meso- and microplastic concentrations in rivers based on net sampling," *Science of The Total Environment*, vol. 870, p. 161942, Apr. 2023.

[31] M. R. J. Rakib, S. Al Nahian, R. Madadi, S. M. B. Haider, G. E. De-la-Torre, T. R. Walker, M. P. Jonathan, W. Cowger, M. U. Khandaker, and A. M. Idris, "Spatiotemporal trends and characteristics of microplastic contamination in a large river-dominated estuary," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 25, no. 5, pp. 929–940, 2023.

[32] R. Talbot and H. Chang, "Microplastics in freshwater: A global review of factors affecting spatial and temporal variations," *Environmental Pollution*, vol. 292, p. 118393, Jan. 2022.

[33] H. L. Chen, C. N. Gibbins, S. B. Selvam, and K. N. Ting, "Spatio-temporal variation of microplastic along a rural to urban transition in a tropical river," *Environmental Pollution*, vol. 289, p. 117895, Nov. 2021.

[34] K. Skalska, A. Ockelford, J. E. Ebdon, and A. B. Cundy, "Riverine microplastics: Behaviour, spatio-temporal variability, and recommendations for standardised sampling and monitoring," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, p. 101600, Dec. 2020.

[35] P. L. Lenaker, A. K. Baldwin, S. R. Corsi, S. A. Mason, P. C. Reneau, and J. W. Scott, "Vertical Distribution of Microplastics in the Water Column and Surficial Sediment from the Milwaukee River Basin to Lake Michigan," *Environmental Science & Technology*, vol. 53, pp. 12227–12237, Nov. 2019.

[36] V. N. De Ruijter, P. E. Redondo-Hasselerharm, T. Gouin, and A. A. Koelmans, "Quality Criteria for Microplastic Effect Studies in the Context of Risk Assessment: A Critical Review," *Environmental Science & Technology*, vol. 54, pp. 11692–11705, Oct. 2020.

[37] T. Moodley, T. Abunama, S. Kumari, D. Amoah, and M. Seyam, "Applications of mathematical modelling for assessing microplastic transport and fate in water environments: A comparative review," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 196, p. 667, June 2024.

[38] E. C. Atwood, F. M. Falcieri, S. Piehl, M. Bochow, M. Matthies, J. Franke, S. Carniel, M. Sclavo, C. Laforsch, and F. Siegert, "Coastal accumulation of microplastic particles emitted from the Po River, Northern Italy: Comparing remote sensing and hydrodynamic modelling with in situ sample collections," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 138, pp. 561–574, Jan. 2019.

[39] M. Siegfried, A. A. Koelmans, E. Besseling, and C. Kroeze, "Export of microplastics from land to sea. A modelling approach," *Water Research*, vol. 127, pp. 249–257, Dec. 2017.

[40] G. Babajamaaty, A. Mohammadian, and A. Pilechi, "Numerical Modeling of Microplastics Fate and Transport in a Stretch of the Fraser River," in *Proceedings of the Canadian Society of Civil Engineering Annual Conference 2021* (S. Walbridge, M. Nik-Bakht, K. T. W. Ng, M. Shome, M. S. Alam, A. el Damatty, and G. Lovegrove, eds.), (Singapore), pp. 99–107, Springer Nature, 2023.

[41] E. Besseling, J. T. K. Quik, M. Sun, and A. A. Koelmans, "Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study," *Environmental Pollution*, vol. 220, pp. 540–548, Jan. 2017.

[42] M. Bondelind, E. Sokolova, A. Nguyen, D. Karlsson, A. Karlsson, and K. Björklund, "Hydrodynamic modelling of traffic-related microplastics discharged with stormwater into the Göta River in Sweden," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 24218–24230, July 2020.

[43] J. T. K. Quik, J. J. M. de Klein, and A. A. Koelmans, "Spatially explicit fate modelling of nanomaterials in natural waters," *Water Research*, vol. 80, pp. 200–208, Sept. 2015.

[44] B. He, M. Smith, P. Egodawatta, G. A. Ayoko, L. Rintoul, and A. Goonetilleke, "Dispersal and transport of microplastics in river sediments," *Environmental Pollution*, vol. 279, p. 116884, June 2021.

[45] P. Domercq, A. Praetorius, and M. MacLeod, "The Full Multi: An open-source framework for modelling the transport and fate of nano- and microplastics in

aquatic systems," *Environmental Modelling & Software*, vol. 148, p. 105291, Feb. 2022.

[46] L. Nizzetto, G. Bussi, M. N. Futter, D. Butterfield, and P. G. Whitehead, "A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 18, no. 8, pp. 1050–1059, 2016.

[47] P. G. Whitehead, G. Bussi, J. M. R. Hughes, A. T. Castro-Castellon, M. D. Norling, E. S. Jeffers, C. P. N. Rampley, D. S. Read, and A. A. Horton, "Modelling Microplastics in the River Thames: Sources, Sinks and Policy Implications," *Water*, vol. 13, p. 861, Mar. 2021.

[48] L. Nizzetto, D. Butterfield, M. Futter, Y. Lin, I. Allan, and T. Larssen, "Assessment of contaminant fate in catchments using a novel integrated hydrobiogeochemical-multimedia fate model," *Science of The Total Environment*, vol. 544, pp. 553–563, Feb. 2016.

[49] I. A. Ololade, A. Apata, N. A. Oladoja, B. A. Alabi, and O. O. Ololade, "Microplastic particles in river sediments and water of southwestern Nigeria: Insights on the occurrence, seasonal distribution, composition, and source apportionment," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, pp. 1314–1330, Jan. 2024.

[50] Z. Akdogan, B. Guven, and A. E. Kideys, "Microplastic distribution in the surface water and sediment of the Ergene River," *Environmental Research*, vol. 234, p. 116500, Oct. 2023.

[51] B. He, A. Goonetilleke, G. A. Ayoko, and L. Rintoul, "Abundance, distribution patterns, and identification of microplastics in Brisbane River sediments, Australia," *Science of The Total Environment*, vol. 700, p. 134467, Jan. 2020.

[52] C. Jiang, L. Yin, Z. Li, X. Wen, X. Luo, S. Hu, H. Yang, Y. Long, B. Deng, L. Huang, and Y. Liu, "Microplastic pollution in the rivers of the Tibet Plateau," *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 91–98, June 2019.

[53] Y. Adomat and T. Grischek, "Sampling and processing methods of microplastics in river sediments - A review," *Science of The Total Environment*, vol. 758, p. 143691, Mar. 2021.

[54] J. N. Möller, M. G. J. Löder, and C. Laforsch, "Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods," *Environmental Science & Technology*, vol. 54, pp. 2078–2090, Feb. 2020.

[55] A. J. Underwood, M. G. Chapman, and M. A. Browne, "Some problems and practicalities in design and interpretation of samples of microplastic waste," *Analytical Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1332–1345, 2017.

[56] L. Watkins, P. J. Sullivan, and M. T. Walter, "What You Net Depends on if You Grab: A Meta-analysis of Sampling Method's Impact on Measured Aquatic Microplastic Concentration," *Environmental Science & Technology*, p. acs.est.1c03019, Sept. 2021.

[57] A. Bellasi, G. Binda, A. Pozzi, G. Boldrocchi, and R. Bettinetti, "The extraction of microplastics from sediments: An overview of existing methods and the proposal of a new and green alternative," *Chemosphere*, vol. 278, p. 130357, Sept. 2021.

[58] J. C. Prata, J. Padrão, M. T. Khan, and T. R. Walker, "Do's and don'ts of microplastic research: A comprehensive guide," *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, vol. 3, pp. N/A–N/A, Mar. 2024.

[59] A. L. Lusher, N. A. Welden, P. Sobral, and M. Cole, "Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates," *Analytical Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1346–1360, 2017.

[60] W. J. Shim, S. H. Hong, and S. E. Eo, "Identification methods in microplastic analysis: A review," *Analytical Methods*, vol. 9, no. 9, pp. 1384–1391, 2017.

[61] M. G. J. Löder and G. Gerdts, "Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal," in *Marine Anthropogenic Litter* (M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, eds.), pp. 201–227, Cham: Springer International Publishing, 2015.

[62] A. Foetisch, A. Grunder, B. Kuster, T. Stalder, and M. Bigalke, "All black: A microplastic extraction combined with colour-based analysis allows identification and characterisation of tire wear particles (TWP) in soils," *Microplastics and Nanoplastics*, vol. 4, no. 1, p. 25, 2024.

[63] C. Sommer, L. M. Schneider, J. Nguyen, J. A. Prume, K. Lautze, and M. Koch, "Identifying microplastic litter with Laser Induced Breakdown Spectroscopy: A first approach," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 171, p. 112789, Oct. 2021.

[64] Z. Gajarska, L. Brunnbauer, H. Lohninger, and A. Limbeck, "Identification of 20 polymer types by means of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometrics," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 413, pp. 6581–6594, Nov. 2021.

[65] R. E. Bellman, *Adaptive Control Processes: A Guided Tour*. Princeton University Press, Dec. 1961.

[66] I. Guyon and A. Elisseeff, "An introduction to variable and feature selection," *Journal of Machine Learning Research*, vol. 3, pp. 1157–1182, Mar. 2003.

[67] N. Altman and M. Krzywinski, "The curse(s) of dimensionality," *Nature Methods*, vol. 15, pp. 399–400, June 2018.

[68] T. Hastie, R. Tibshirani, and J. Friedman, *The Elements of Statistical Learning*. Springer Series in Statistics, New York, NY: Springer, 2009.

[69] V. K. Unnikrishnan, K. S. Choudhari, S. D. Kulkarni, R. Nayak, V. B. Kartha, and C. Santhosh, "Analytical predictive capabilities of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Principal Component Analysis (PCA) for plastic classification," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 25872–25880, Nov. 2013.

[70] M. Vahid Dastjerdi, S. J. Mousavi, M. Soltanolkotabi, and A. Nezarati Zadeh, "Identification and Sorting of PVC Polymer in Recycling Process by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Combined with Support Vector Machine (SVM) Model," *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, vol. 42, pp. 959–965, June 2018.

[71] M. B. Elowitz, A. J. Levine, E. D. Siggia, and P. S. Swain, "Stochastic Gene Expression in a Single Cell," *Science*, vol. 297, pp. 1183–1186, Aug. 2002.

[72] Z. Yu, W. Yao, M. Loewen, X. Li, and W. Zhang, "Incipient Motion of Exposed Microplastics in an Open-Channel Flow," *Environmental Science & Technology*, vol. 56, pp. 14498–14506, Oct. 2022.

[73] M. Guo, R. Noori, and S. Abolfathi, "Microplastics in freshwater systems: Dynamic behaviour and transport processes," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 205, p. 107578, June 2024.

[74] M. C. Thoms, "Variability in riverine ecosystems," *River Research and Applications*, vol. 22, pp. 115–121, Feb. 2006.

[75] P. S. Iliev, F. K. Wittel, and H. J. Herrmann, "Evolution of fragment size distributions from the crushing of granular materials," *Physical Review E*, vol. 99, p. 012904, Jan. 2019.

[76] M. Kooi and A. A. Koelmans, "Simplifying Microplastic via Continuous Probability Distributions for Size, Shape, and Density," *Environmental Science & Technology Letters*, vol. 6, pp. 551–557, Sept. 2019.

[77] A. Clauset, C. R. Shalizi, and M. E. J. Newman, "Power-Law Distributions in Empirical Data," *SIAM Review*, vol. 51, pp. 661–703, Nov. 2009.

[78] G. Pickering, J. M. Bull, and D. J. Sanderson, "Sampling power-law distributions," *Tectonophysics*, 1995.

[79] A. International Atomic Energy, "Soil Sampling for Environmental Contaminants," text, International Atomic Energy Agency, 2004.

[80] A. Lane and D. Prandle, "Random-walk particle modelling for estimating bathymetric evolution of an estuary," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 68, pp. 175–187, June 2006.

[81] X.-f. Wu and D. Liang, "Study of pollutant transport in depth-averaged flows using random walk method," *Journal of Hydrodynamics*, vol. 31, pp. 303–316, Apr. 2019.

[82] Nays2d+ in iRic Verion 4, "Example 3: Flow in a sine-generated curve channel."

[83] M. Lee, Y. S. Park, M. Lee, Y.-S. Song, and C. Park, "Estimation of friction factor and bed shear stress considering bedform effect in rivers," *Earth Surface Processes and Landforms*, vol. 49, no. 13, pp. 4154–4167, 2024.

[84] M. L. A. Kaandorp, H. A. Dijkstra, and E. van Sebille, "Modelling size distributions of marine plastics under the influence of continuous cascading fragmentation," *Environmental Research Letters*, vol. 16, p. 054075, May 2021.

[85] T. Mani, A. Hauk, U. Walter, and P. Burkhardt-Holm, "Microplastics profile along the Rhine River," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 17988, Dec. 2015.

[86] M. G. Kleinhans and L. C. Van Rijn, "Stochastic Prediction of Sediment Transport in Sand-Gravel Bed Rivers," *Journal of Hydraulic Engineering*, vol. 128, pp. 412–425, Apr. 2002.

[87] T. D. Ho, Q. Y. Nguyen, and X. L. Luu, "Study of Secondary Flow and Sediment Transport in a Laboratory-scale Model of a Meandering River," *Advanced Experimental Mechanics*, vol. 2, pp. 65–70, 2017.

[88] "[Example 3] Flow in a Sine-Generated Curve Channel — Nays2d+ example manual 1.0.0 documentation - abgerufen am 5.9.25." https://nays2dp-documents.readthedocs.io/en/v4_en/03_Examples/03_sg_curve.html.

[89] "Introduction — Nays2d+ example manual 1.0.0 documentation - abgerufen am 5.9.25." https://nays2dp-documents.readthedocs.io/en/v4_en/01_Introduction.html.

[90] J. Nguyen and C. Sommer, "LIBS Mikroplasltik Daten aus privater Kommunikatioin," 18.11.22.

[91] M. M. Dokumentation, "Prominence - MATLAB & Simulink (abgerufen am 16.9.25)." https://de.mathworks.com/help/signal/ug/prominence.html.

[92] J. van Brakel, "Robust peak detection algorithm using z-scores - abgerufen am 5.9.25." https://stackoverflow.com/questions/22583391/peak-signal-detection-in-realtime-timeseries-data/22640362#22640362, 2014.

[93] E. Kreyszig, H. Kreyszig, and E. J. Norminton, *Advanced Engineering Mathematics*. Hoboken, NJ: John Wiley, 10th ed ed., 2011.

[94] C. Buchanan, G. Karunanithy, O. Tkachenko, M. Barber, M. T. Marty, T. J. Nott, C. Redfield, and A. J. Baldwin, "UnidecNMR: Automatic peak detection for NMR spectra in 1-4 dimensions," *Nature Communications*, vol. 16, p. 449, Jan. 2025.

[95] P. Du, W. A. Kibbe, and S. M. Lin, "Improved peak detection in mass spectrum by incorporating continuous wavelet transform-based pattern matching," *Bioinformatics*, vol. 22, pp. 2059–2065, Sept. 2006.

[96] P. Atkins, J. D. Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 12 ed., Dec. 2022.

[97] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Annalen der Physik*, vol. 322, pp. 132–148, Jan. 1905.

[98] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*. Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.

[99] C. Karpfinger and H. Stachel, *Lineare Algebra*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020.

[100] C. Bandt and B. Pompe, "Permutation Entropy: A Natural Complexity Measure for Time Series," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 174102, Apr. 2002.

[101] B. Fadlallah, B. Chen, A. Keil, and J. Príncipe, "Weighted-permutation entropy: A complexity measure for time series incorporating amplitude information," *Physical Review E*, vol. 87, p. 022911, Feb. 2013.

[102] M. Grau, G. Lenz, and P. Lenz, "Dissection of gene expression datasets into clinically relevant interaction signatures via high-dimensional correlation maximization," *Nature Communications*, vol. 10, p. 5417, Nov. 2019.

[103] L. Euler, *Institutiones Calculi Differentialis Cum Eius Vsu In Analysi Finitorum Ac Doctrina Serierum*. Academiae Imperialis Scientiarum Petropolitanae; Ex Officina Michaelis, 1755.

[104] L. Euler and A. Aycock, "Institutiones calculi differentialis cum eius usu in analysi finitorum ac doctrina serierum," 2019.

[105] L. Comtet, *Advanced Combinatorics: The Art of Finite and Infinite Expansions*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1974.

[106] B. C. Johnson, "Distribution of Increasing ℓ-sequences in a Random Permutation," *Methodology And Computing In Applied Probability*, vol. 3, pp. 35–49, Mar. 2001.

[107] S. Elizalde and M. Noy, "Consecutive patterns in permutations," *Advances in Applied Mathematics*, vol. 30, pp. 110–125, Feb. 2003.

[108] S. Elizalde and M. Noy, "Consecutive patterns in permutations: Clusters and generating functions," *Discrete Mathematics & Theoretical Computer Science*, vol. DMTCS Proceedings vol. AR,..., p. 3036, Jan. 2012.

[109] M. Jafari and N. Ansari-Pour, "Why, When and How to Adjust Your P Values?," *Cell Journal (Yakhteh)*, vol. 20, no. 4, pp. 604–607, 2019.

[110] K. Pearson, "X. *On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling*," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 50, pp. 157–175, July 1900.

[111] J. Senger, "12 Testverfahren: Verteilungstests," in *Induktive Statistik: Wahrscheinlichkeitstheorie, Schätz- und Testverfahren*, pp. 307–315, München: Oldenbourg, 2011.

[112] H. Digabel and C. Lantuéjoul, "Iterative algorithms," in *Proc. 2nd European Symp. Quantitative Analysis of Microstructures in Material Science, Biology and Medicine*, vol. 19, p. 8, Riederer Verlag, 1978.

[113] J. B. Roerdink and A. Meijster, "The watershed transform: Definitions, algorithms and parallelization strategies," *Fundamenta informaticae*, vol. 41, pp. 187–228, 2000.

Verwendete Hilfsmittel

In dieser Arbeit wurden die folgenden Hilfsmittel verwendet:

Werkzeug	Art der Verwendung	Betroffene Stellen	Link
DeepL	Übersetzung von englischen Fachbegriffen und Phrasen	Gesamte Arbeit	`https://www.deepl.com/de/translator`
Google Scholar	Manuelle Literaturrecherche	Gesamte Arbeit	`https://scholar.google.de`
Perplexity	Ergänzende Literaturrecherche	Einleitung	`https://www.perplexity.ai`
Research Rabbit	Ergänzende Literaturrecherche	Gesamte Arbeit	`https://researchrabbitapp.com`
Google Gemini	Recherche zum Vergleich zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit dem χ^2-Test	Kapitel 7.4	`https://gemini.google.com/app`
OpenAI ChatGPT	Recherche zu Eulerschen Zahlen	Kapitel 7.4	`https://chatgpt.com`
Meta Llama	Grammatik, Formulierungshilfe und Zeichensetzung	Gesamte Arbeit	`https://chat-ai.academiccloud.de`
OpenAI GPT OSS	Grammatik, Formulierungshilfe und Zeichensetzung	Gesamte Arbeit	`https://chat-ai.academiccloud.de`
Overleaf	Online LaTeX Editor zur Erstellung dieser Arbeit	Gesamte Arbeit	`https://www.overleaf.com`

Anhang A

Transiente Lösung des Boxmodells

Das Boxmodell wird durch ein System aus folgenden Ratengleichugen beschrieben:

$$\frac{dn_\mathrm{w}}{dt} = j_\mathrm{in} + \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s} - \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \frac{u}{l} n_\mathrm{w} \tag{A.1}$$

$$\frac{dn_\mathrm{s}}{dt} = \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}. \tag{A.2}$$

Im folgenden wird die Ableitung einer Funktion nach der Zeit durch Punkte gekennzeichnet, also beispielsweise $\frac{dn_\mathrm{w}}{dt} = \dot{n}_\mathrm{w}$. Die doppelte Ableitung nach der Zeit wird entsprechend durch zwei Punkte dargestellt. In dieser Notation lesen sich die Gleichungen (A.1) und (A.2) wie folgt:

$$\dot{n}_\mathrm{w} = j_\mathrm{in} + \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s} - \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \frac{u}{l} n_\mathrm{w}$$

$$\dot{n}_\mathrm{s} = \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}.$$

Im Folgenden wird die transiente Lösung des Boxmodells für den Spezialfall hergeleitet, dass die Parameter j_in, u, l, λ_eros und λ_sed zeitlich konstant sind. Unter dieser Annahme lässt sich eine geschlossene Lösung bestimmen, mit der für gegebene Parameter abgeschätzt werden kann, wie lange das System benötigt, um seinen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Entkoppeln der DGL Zunächst werden neue Konstanten

$$a = -\left(\lambda_\mathrm{sed} + \frac{u}{l}\right) \tag{A.3}$$

$$b = \lambda_\mathrm{eros} \tag{A.4}$$

$$c = \lambda_\mathrm{sed} \tag{A.5}$$

definiert, um die Lesbarkeit zu verbessern. Einsetzen in die Gleichungen A.1 und A.2 liefert

$$\dot{n}_\mathrm{w} = a n_\mathrm{w} + b n_\mathrm{s} + j_\mathrm{in} \tag{A.6}$$

$$\dot{n}_\mathrm{s} = c n_\mathrm{w} - b n_\mathrm{s}. \tag{A.7}$$

Weiteres Ableiten nach der Zeit liefert

$$\ddot{n}_\mathrm{w} = a \dot{n}_\mathrm{w} + b \dot{n}_\mathrm{s} \tag{A.8}$$

$$\ddot{n}_\mathrm{s} = c \dot{n}_\mathrm{w} - b \dot{n}_\mathrm{s}. \tag{A.9}$$

Außerdem wird Gleichung A.6 nach n_s aufgelöst

$$n_\mathrm{s} = \frac{\dot{n}_\mathrm{w} - j_\mathrm{in} - a n_\mathrm{w}}{b}. \tag{A.10}$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.7 in Gleichung A.8 erhält man

$$\begin{aligned}
\ddot{n}_\mathrm{w} &= a\dot{n}_\mathrm{w} + b\left(c n_\mathrm{w} - b n_\mathrm{s}\right) && \text{(A.11)}\\
&\overset{(A.10)}{=} a\dot{n}_\mathrm{w} + b\left(c n_\mathrm{w} - b\left[\frac{\dot{n}_\mathrm{w} - j_\mathrm{in} - a n_\mathrm{w}}{b}\right]\right) && \text{(A.12)}\\
&= (a-b)\dot{n}_\mathrm{w} + (ab+bc)n_\mathrm{w} + b j_\mathrm{in} && \text{(A.13)}
\end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\ddot{n}_\mathrm{w} + (b-a)\dot{n}_\mathrm{w} - (ab+bc)n_\mathrm{w} = b j_\mathrm{in}}. \tag{A.14}$$

Diese Gleichung ist vollständig entkoppelt von n_s, hat dafür aber eine höhere Ordnung in der Zeitableitung als Gleichung (A.1). Um die äquivalente Gleichung für n_s zu erhalten, stellen man zunächst Gleichung (A.2) nach n_w um:

$$n_\mathrm{w} = \frac{\dot{n}_\mathrm{s} + b n_\mathrm{s}}{c}. \tag{A.15}$$

Anschließend setzen man Gleichung A.6 in Gleichung A.9 ein:

$$\begin{aligned}
\ddot{n}_\mathrm{s} &= c\left(a n_\mathrm{w} + b n_\mathrm{s} + j_\mathrm{in}\right) - b\dot{n}_\mathrm{s} && \text{(A.16)}\\
&= a c n_\mathrm{w} + b c n_\mathrm{s} + c j_\mathrm{in} - b\dot{n}_\mathrm{s} && \text{(A.17)}\\
&\overset{(A.15)}{=} a c\left(\frac{\dot{n}_\mathrm{s} + b n_\mathrm{s}}{c}\right) + b c n_\mathrm{s} + c j_\mathrm{in} - b\dot{n}_\mathrm{s} && \text{(A.18)}\\
&= (ab+bc)n_\mathrm{s} - (b-a)\dot{n}_\mathrm{s} + c j_\mathrm{in} && \text{(A.19)}
\end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\ddot{n}_\mathrm{s} + (b-a)\dot{n}_\mathrm{s} - (ab+bc)n_\mathrm{s} = c j_\mathrm{in}}. \tag{A.20}$$

Vergleichen man Gleichung A.14 mit Gleichung A.20 kann man erkennen, dass beide Gleichungen bis auf den inhomogenen Term $b j_\mathrm{in}$ respektive $c j_\mathrm{in}$ auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens identisch sind. Abschließend ersetzen man die neu eingeführten Konstanten a, b und c wieder durch die ursprünglichen und fasst zusammen:

$$\text{Gekoppelt:} \left|\begin{aligned}
\dot{n}_\mathrm{w} &= j_\mathrm{in} + \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s} - \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \tfrac{u}{l} n_\mathrm{w}\\
\dot{n}_\mathrm{s} &= \lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w} - \lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}.
\end{aligned}\right. \tag{A.21}$$

$$\Leftrightarrow \tag{A.22}$$

$$\text{Entkoppelt:} \left|\begin{aligned}
&\ddot{n}_\mathrm{w} + \left(\lambda_\mathrm{eros} + \lambda_\mathrm{sed} + \tfrac{u}{l}\right)\dot{n}_\mathrm{w} + \left(\tfrac{u}{l}\lambda_\mathrm{eros}\right) n_\mathrm{w} = \lambda_\mathrm{eros} j_\mathrm{in}\\
&\ddot{n}_\mathrm{s} + \left(\lambda_\mathrm{eros} + \lambda_\mathrm{sed} + \tfrac{u}{l}\right)\dot{n}_\mathrm{s} + \left(\tfrac{u}{l}\lambda_\mathrm{eros}\right) n_\mathrm{s} = \lambda_\mathrm{sed} j_\mathrm{in}
\end{aligned}\right. \tag{A.23}$$

Lösen der Entkoppelten Gleichungen Zur Übersichtlichkeit werden neue Konstanten definiert

$$p = \lambda_\mathrm{eros} + \lambda_\mathrm{sed} + \frac{u}{l} \tag{A.24}$$

$$q = \frac{u}{l}\lambda_\mathrm{eros} \tag{A.25}$$

$$r = \begin{cases} \lambda_\mathrm{eros} j_\mathrm{in}, & \text{Wasser}\\ \lambda_\mathrm{sed} j_\mathrm{in}, & \text{Sediment} \end{cases} \tag{A.26}$$

sodass sich beide Differentialgleichungen zu

$$\ddot{n}(t) + p\dot{n}(t) + qn(t) = r, \tag{A.27}$$

vereinfachen. Diese Gleichung wird durch folgende allgemeine Lösung gelöst:

$$n(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} + \frac{r}{q} \tag{A.28}$$

mit

$$\lambda_{1,2} = \frac{-p \pm \sqrt{p - 4q}}{2} \tag{A.29}$$

wie man durch Ableiten

$$\dot{n}(t) = \lambda_1 c_1 e^{\lambda_1 t} + \lambda_2 c_2 e^{\lambda_2 t} \tag{A.30}$$

$$\ddot{n}(t) = \lambda_1^2 c_1 e^{\lambda_1 t} + \lambda_2^2 c_2 e^{\lambda_2 t} \tag{A.31}$$

und einsetzen

$$\lambda_1^2 c_1 e^{\lambda_1 t} + \lambda_2^2 c_2 e^{\lambda_2 t} + p\big(\lambda_1 c_1 e^{\lambda_1 t} + \lambda_2 c_2 e^{\lambda_2 t}\big) + q\big(c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} + \frac{r}{q}\big) \tag{A.32}$$

$$= c_1 \underbrace{\big(\lambda_1^2 + p\lambda_1 + q\big)}_{=0} e^{\lambda_1 t} + c_2 \underbrace{\big(\lambda_2^2 + p\lambda_2 + q\big)}_{=0} e^{\lambda_2 t} + r \tag{A.33}$$

$$= r \tag{A.34}$$

sofort sieht. Dabei verschwinden die λ-Polynome in den Termen, weil λ_1 und λ_2 die Nullstellen dieses Polynoms sind (siehe Gleichung A.29).

Randbedingungen Um die spezifische Lösung für die Teilchenzahl im Wasser und Sediment zu bestimmen, müssen jeweils zwei Randbedingungen angeben werden

$$n_\mathrm{w}(t = 0) = 0, \tag{A.35}$$

$$\dot{n}_\mathrm{w}(t = 0) = j_\mathrm{in}, \tag{A.36}$$

$$n_\mathrm{s}(t = 0) = 0 \text{ und} \tag{A.37}$$

$$\dot{n}_\mathrm{s}(t = 0) = 0. \tag{A.38}$$

Das bedeutet, zum Zeitpunkt $t = 0$ befinden sich keine Teilchen, weder im Wasser noch im Sediment. Durch den Teilcheneinstrom von außen j_in fließen ab der Zeit $t = 0$ Teilchen in das Wasser ein. Dies ist durch die zweite Randbedingung $\dot{n}_\mathrm{w}(t = 0) = j_\mathrm{in}$ berücksichtigen. Weil zur Zeit $t = 0$ noch keine Teilchen im Wasser und Sediment sind, verschwinden die Austauschströme $\lambda_\mathrm{sed} n_\mathrm{w}$ sowie $\lambda_\mathrm{eros} n_\mathrm{s}$ ebenfalls und somit ist $\dot{n}_\mathrm{s}(t = 0) = 0$. Unter diesen Randbedingungen lässt sich eine eindeutige Lösung finden. Zunächst wird eine Lösung für n_w gesucht. Dazu setzt man die Randbedingungen in Gleichung A.28 ein:

$$n_\mathrm{w}(t = 0) = c_1 + c_2 + \frac{r}{1} \overset{!}{=} 0 \tag{A.39}$$

$$\dot{n}_\mathrm{w}(t = 0) = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 \overset{!}{=} j_\mathrm{in}. \tag{A.40}$$

Durch umstellen und einsetzen erhält man

$$c_1 = \frac{j_{\text{in}} + \frac{r}{q}\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \tag{A.41}$$

$$c_2 = \frac{j_{\text{in}} + \frac{r}{q}\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}. \tag{A.42}$$

Damit sind die Gleichungen vollständig gelöst und man erhält die transiente Lösung für die Teilchenzahl im Wasser

$$n_{\text{w}}(t) = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[\left(j_{\text{in}} + \frac{r}{q}\lambda_2\right)e^{\lambda_1 t} - \left(j_{\text{in}} + \frac{r}{q}\lambda_1\right)e^{\lambda_2 t}\right] + \frac{r}{q} \tag{A.43}$$

und im Sediment

$$n_{\text{s}}(t) = \frac{r}{q}\left(1 - \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right) \tag{A.44}$$

mit

$$\lambda_1, \lambda_2 = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \tag{A.45}$$

$$p = \lambda_{\text{eros}} + \lambda_{\text{sed}} + \frac{u}{l} \tag{A.46}$$

$$q = \frac{u}{l}\lambda_{\text{eros}} \tag{A.47}$$

$$r = \begin{cases} \lambda_{\text{eros}} j_{\text{in}}, & \text{Wasser} \\ \lambda_{\text{sed}} j_{\text{in}}, & \text{Sediment} \end{cases}. \tag{A.48}$$

Die Funktionen $n_{\text{w}}(t)$ und $n_{\text{s}}(t)$ sind in Abbildung A.1 dargestellt. Man kann erkennen, dass beide Teilchenzahlen am Anfang stark ansteigen, dann jedoch gegen einen Gleichgewichtszustand konvergieren.

Wichtige Eigenschaften Als nächstes soll gezeigt werden, dass $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$. Dazu muss man zeigen, dass $p^2/4 - q > 0 \Leftrightarrow p^2/4 \geq q$:

$$\begin{aligned}
\frac{p^2}{4} &= \frac{\left(\lambda_{\text{eros}} + \lambda_{\text{sed}} + \frac{u}{l}\right)^2}{4} \\
&\geq \frac{\left(\lambda_{\text{eros}} + \frac{u}{l}\right)^2}{4}, \text{ denn } \lambda_{\text{sed}} \geq 0 \\
&= \frac{\left(\lambda_{\text{eros}}^2 + \frac{u^2}{l^2} + 2\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l}\right)}{4} \\
&= \frac{\left(\lambda_{\text{eros}}^2 + \frac{u^2}{l^2} + 2\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l} + 2\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l} - 2\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l}\right)}{4} \\
&= \frac{\left(\lambda_{\text{eros}}^2 + \frac{u^2}{l^2} - 2\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l}\right)}{4} + \underbrace{\lambda_{\text{eros}}\frac{u}{l}}_{=q} \\
&= \frac{\left(\lambda_{\text{eros}} - \frac{u}{l}\right)^2}{4} + q \\
&\geq q, \text{ denn } \left(\lambda_{\text{eros}} - \frac{u}{l}\right)^2 \geq 0 \quad \text{q.e.d..}
\end{aligned}$$

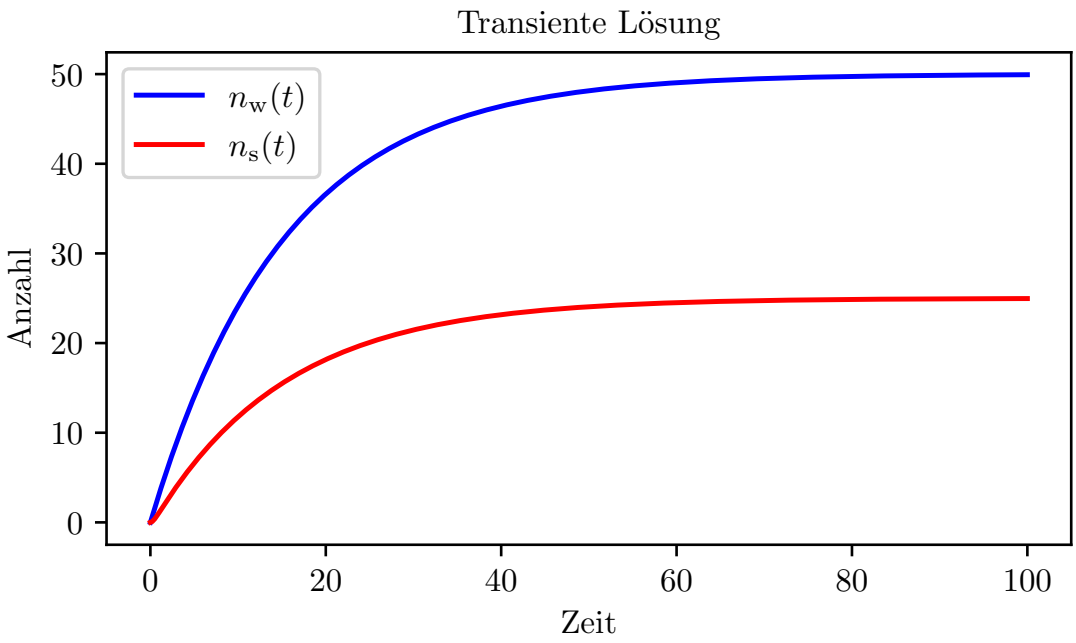


Abbildung A.1: **Teilchenzahl im Wasser und Sediment aufgetragen gegen die Zeit.** Die in der Abbildung gezeigten Kurven zeigen den Verlauf der Formeln A.43 und A.44. Folgende Parameter wurden verwendet: $\lambda_\mathrm{sed} = 1$ Zeit^{-1}, $\lambda_\mathrm{eros} = 2$ Zeit^{-1}, $j_\mathrm{in} = 5$ Zeit^{-1}, $u = 1$ Strecke/Zeit und $l = 10$ Strecke.

Diese Eigenschaft ist wichtig, damit die Exponentialfunktionen in den transienten Lösungen reell sind und nicht oszillieren. Außerdem folgt aus $p^2/4 \geq q$ und $q > 0$ (siehe Definition A.47), dass $\lambda_1, \lambda_2 < 0$:

$$\text{Aus } 0 < q \leq \frac{p^2}{4} \Rightarrow \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} < \sqrt{\frac{p^2}{4}} = \frac{p}{2}, \tag{A.49}$$

$$\text{sodass } \lambda_1, \lambda_2 = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \leq -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} < -\frac{p}{2} + \frac{p}{2} = 0 \quad \text{q.e.d..} \tag{A.50}$$

Dies ist wichtig dafür, dass die Exponentialfunktionen für $t \to \infty$ verschwinden und das System einen Gleichgewichtszustand annimmt.

Zeit bis zum Gleichgewichtszustand Zuletzt soll formal bewiesen werden, dass sich die Zeit bis zum erreichen des Gleichgewichtszustand verlängert, wenn λ_eros sinkt. Die Teilchenzahl im Sediment ist nach Gleichung A.44 gegeben durch

$$n_\mathrm{s}(t) = \frac{r}{q}\left(1 - \frac{\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}\right).$$

Es wurde außerdem gezeigt, dass $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ und $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$. Damit $n_\mathrm{s}(t)$ stationär wird, müssen die zeitabhängigen Terme, also die Terme mit den Exponentialfunktionen verschwinden. Die Halbwertszeit von $e^{\lambda_1 t}$ ist dabei $\tau_1 = 1/\lambda_1$ und die von $e^{\lambda_2 t}$ ist $\tau_1 = 1/\lambda_1$ (analog zum Zerfallsgesetz). Wählt man

$$\lambda_1 = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

und

$$\lambda_2 = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q},$$

ist $\tau_1 = 1/\lambda_1$ größer als $\tau_2 = 1/\lambda_2$. Das bedeutet, dass der Term $e^{\lambda_1 t}$ langsamer verschwindet als $e^{\lambda_2 t}$, oder anders gesagt $e^{\lambda_1 t}$ bestimmt maßgeblich, wie lang das System braucht um seinen stationären Zustand zu erreichen. Wenn $\lambda_{\text{eros}} \to 0$, folgt aus Definition (3.10) sofort $q \to 0$. Damit konvergiert

$$\sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \longrightarrow \frac{p}{2},$$

sodass $\lambda_1 \to 0$ und damit $\tau_1 = 1/\lambda_1 \to \infty$. Damit ist bewiesen, dass sich die Zeit bis zum erreichen des Gleichgewichtszustand verlängert, wenn λ_{eros} sinkt. Zuletzt sei noch angemerkt, dass τ_1 besonders stark von q abhängt, denn je kleiner q, desto schneller konvergiert $\lambda_1 \to 0$. Da q eine Funktion von λ_{eros} ist, hat λ_{eros} einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Zeit bis zum erreichen des Gleichgewichtszustandes als λ_{sed}.

Anhang B

Weitere Abbildungen

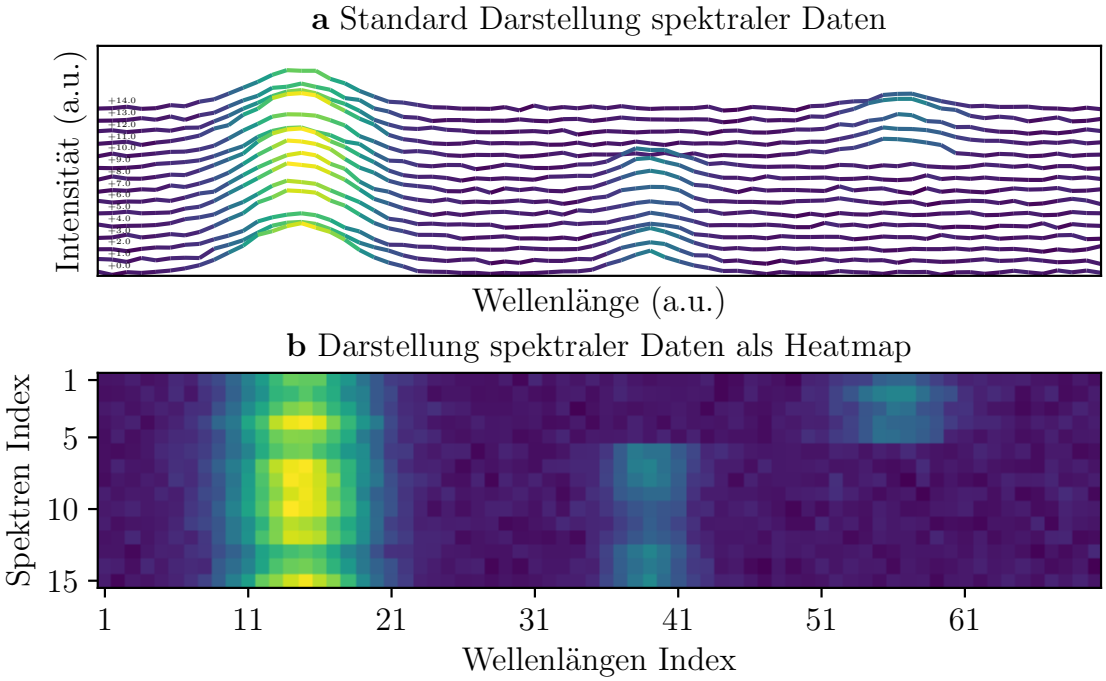


Abbildung B.1: **Darstellung von Spektraldaten in einer Heatmap.** Das obere Fenster (**a**) zeigt die klassische Darstellung von Spektren in einem x-y-Plot. Das untere Fenster (**b**) zeigt die gleichen Daten nur als Heatmap.

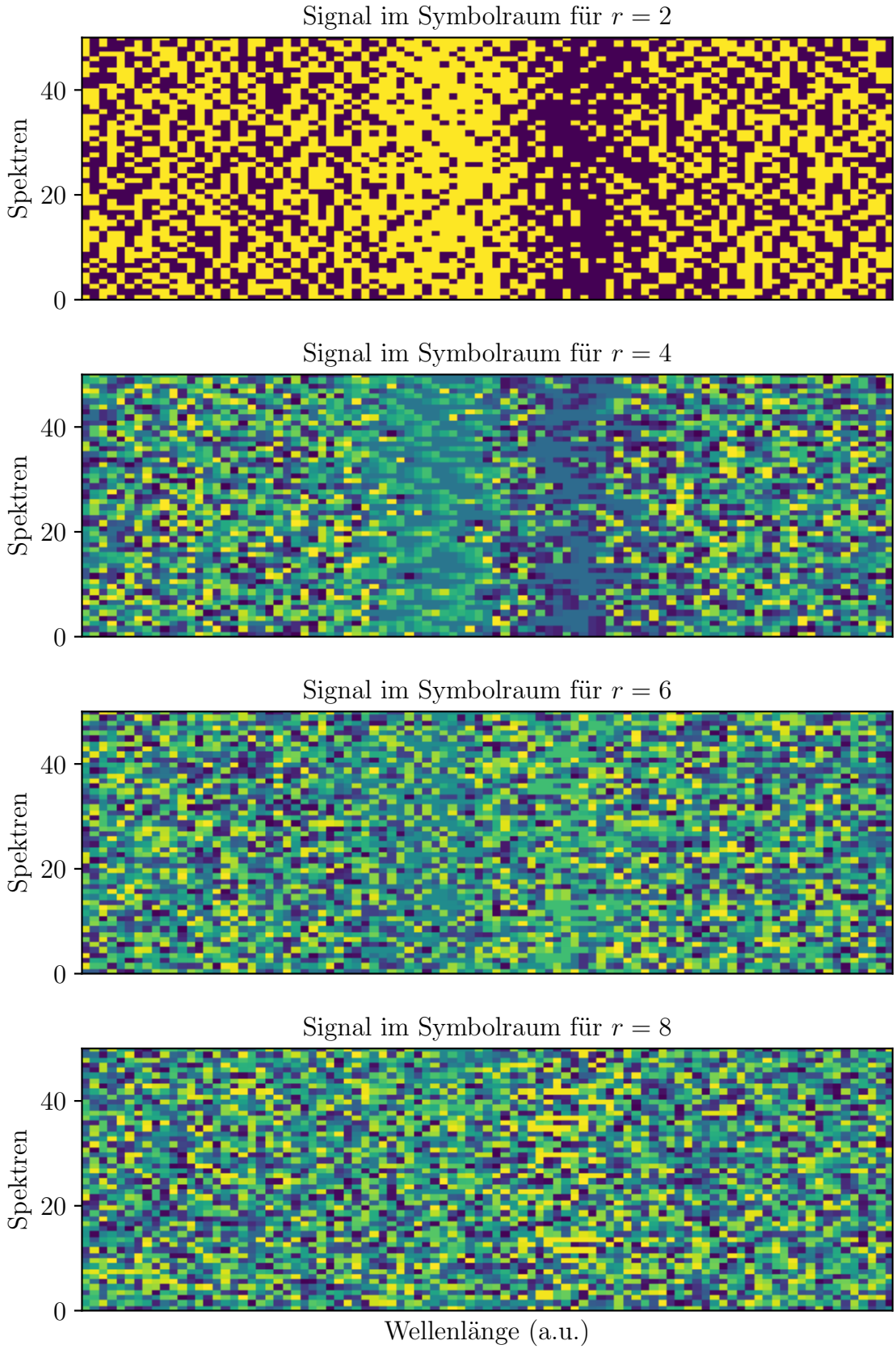


Abbildung B.2: **Signal im Symbolraum für verschiedene r.** Jede Farbe stellt ein anderes Symbol dar. Es wurde eine andere Farbkarte als in Abbildung 7.1 verwendet, weil die dort verwendete Farbkarte nur 8 verschiedene Farben enthält.

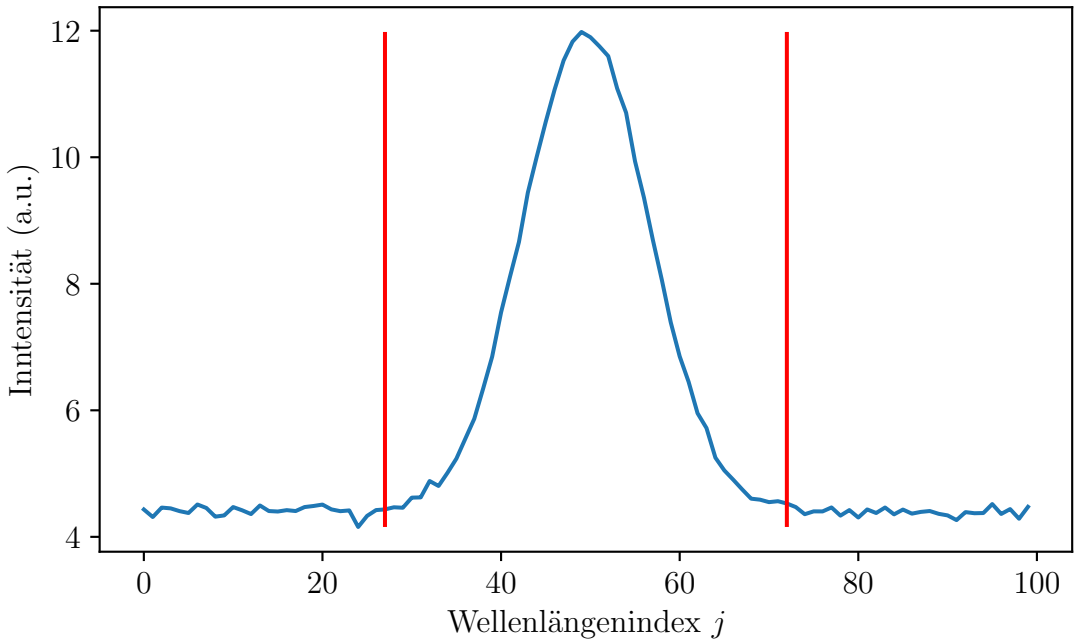


Abbildung B.3: **Identifizierte Signalgrenzen mit Hilfe des Ensemble Hypothesentests.** Die blaue Kurve zeigt die mittlere Intensitätsverteilung der Spektren aus Abbildung 7.7 **a**. In rot sind die Grenzen eingezeichnet, innerhalb derer der Ensemble-Hypothesentest die Nullhypothese *Rauschen* signifikant ablehnt.

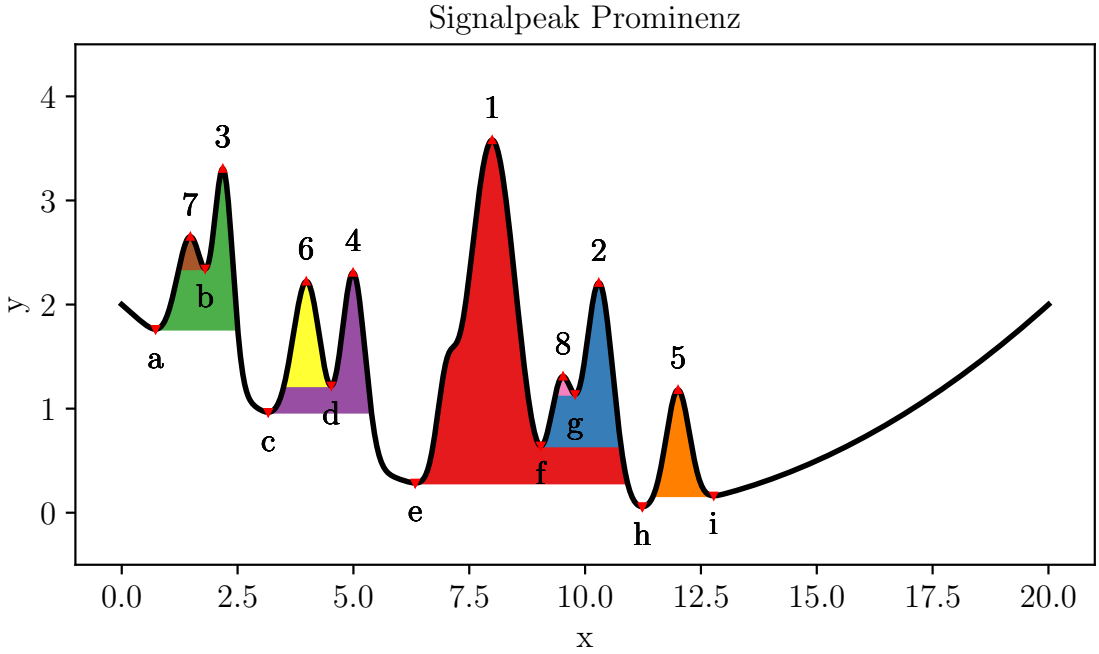
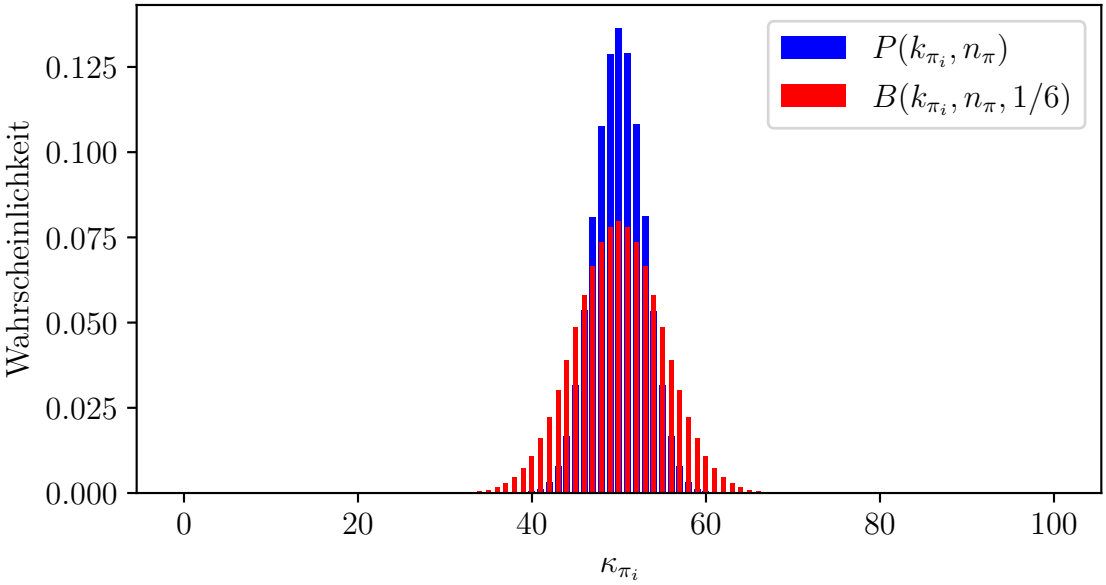


Abbildung B.4: **Schaubild Prominenz von Signalpeaks.** Maxima sind mit Zahlen, Minima mit Buchstaben markiert. Die Prominenz des vierten Maximums ergibt sich beispielsweise, indem von dessen Maximum eine horizontale Linie zieht. Anschließend bestimmt man im Bereich links vom Maximum 4 bis zum Schnittpunkt das absolute Minimum (c) und dann im Bereich rechts vom Maximum 4 das absolute Minimum bis zum Schnittpunkt (e). Dann wählt man das größere der beiden absoluten Minima c und e aus, also c. Die Prominenz bestimmt sich nun aus der Differenz des Maximums (4) und des Minimums (c). Abbildung nach Vorlage [91] nachgestellt.

Wahrscheinlichkeitsverteilung für r=2 und n=100.



Wahrscheinlichkeitsverteilung für r=4 und n=100.

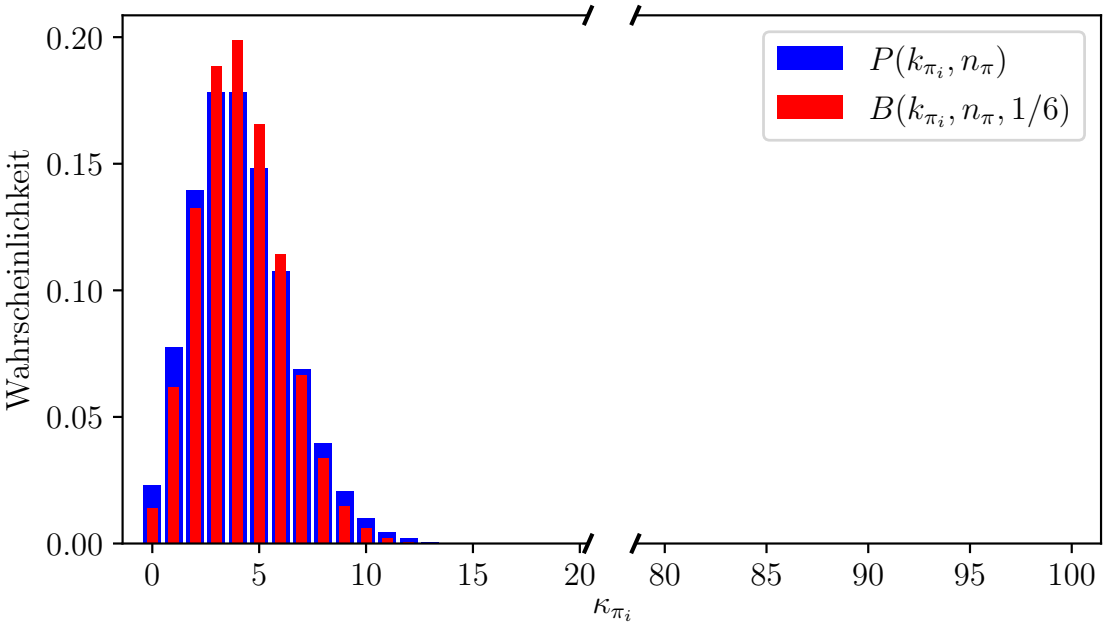


Abbildung B.5: **Vergleich der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathbf{P}(\mathbf{k}_{\pi_\mathbf{i}}, \mathbf{n}_\pi)$ und Binomialverteilung für $\mathbf{n} = \mathbf{100}$ und $\mathbf{r} = \mathbf{2}$ und** $\mathrm{r} = 4$**.** In blau sieht man die Näherung von $P(k_{\pi_i}, n_\pi)$ die aus 1 000 000 zufälliger Permutationen von $l = n_\pi + r - 1 = 102$ Werten bestimmt wurde. In rot sieht man die Binomialverteilung für $n = 100$ und $p = 1/r! = 1/2$ (oben) sowie $p = 1/r! = 1/24$ (unten).

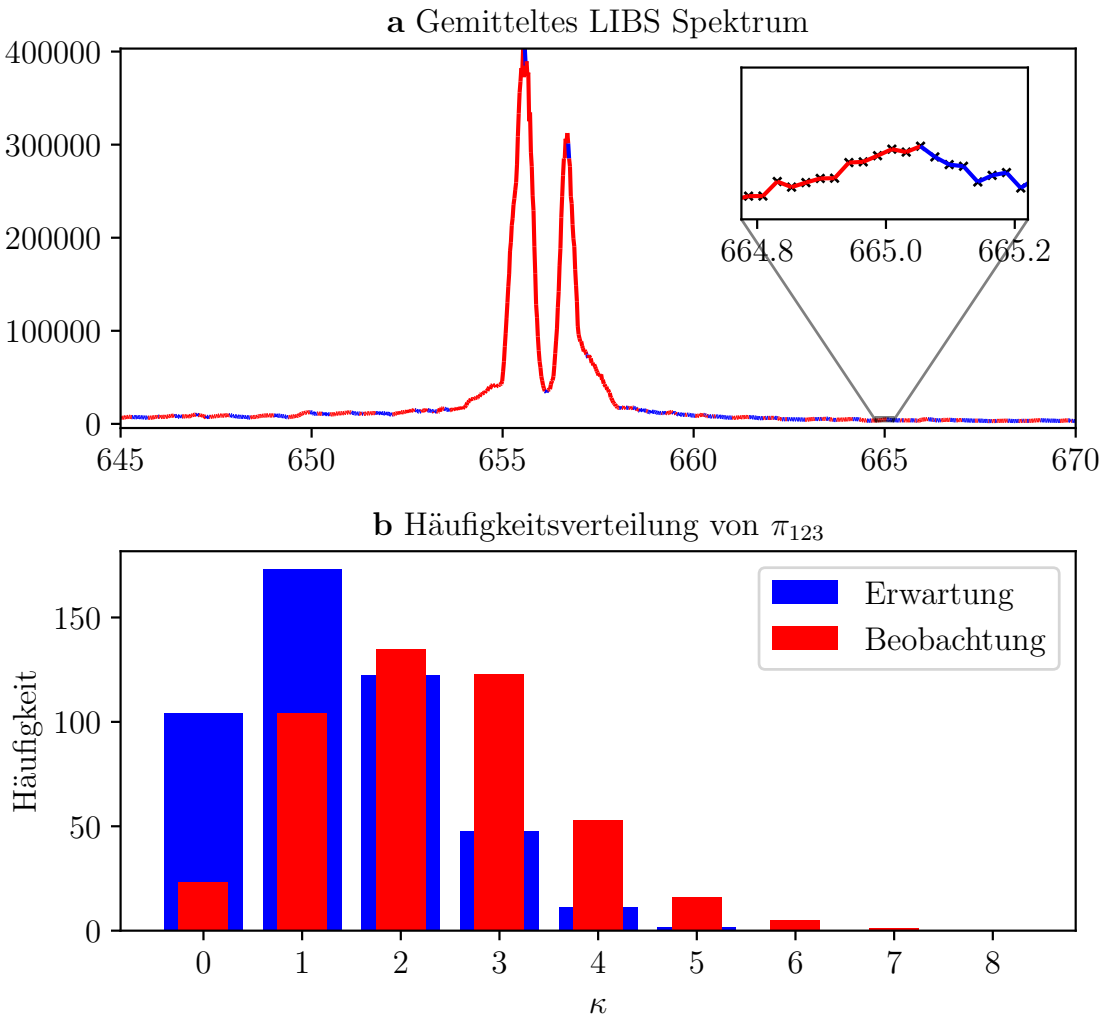


Abbildung B.6: **Häufigkeitsverteilung von π_{123} bei 665 nm. a** Intensitätsverteilung des gemittelten Spektrums im Wellenlängenbereich von 645 nm bis 670 nm. Segmente in rot wurden vom Ensemble Hypothesentest als signifikante Abweichung von Rauschen identifiziert. **b** Erwartete und Beobachtete Häufigkeitsverteilung von π_{123} in der Umgebung von 665 nm im Detail.

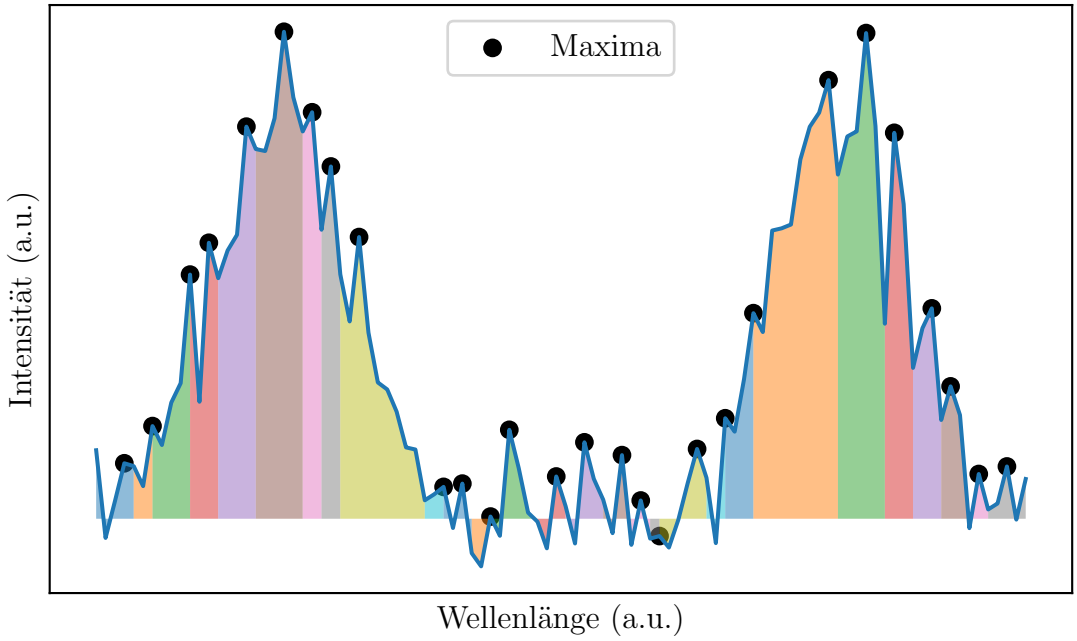


Abbildung B.7: **Wasserscheidentransformation mit schlecht positionierten Quellen.** Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Wasserscheidentransformation, wenn man an jedem lokalen Maximum eine Wasserquelle positioniert. Das Spektrum ist deutlich übersegmentiert. Dies verdeutlicht, wie wichtig eine robuste Auswahl der lokalen Maxima ist.