

Projekt

**Vorarbeiten für Restaurierungsmaßnahmen am Seeburger See
2008/2009**

- Abschlussbericht -

Bernd Steingrobe

Georg-August-Universität Göttingen
Department für Nutzpflanzenwissenschaften
Abteilung Pflanzenernährung

Carl-Sprengel-Weg 1
37075 Göttingen

Tel: (0551)395548; Fax. (0551)395570: bsteing@gwdg.de

Inhalt

	Abbildungen und Tabellen	3
1	Einleitung und Problemstellung	4
2	Material und Methoden	5
2.1	Probenahme	5
2.2	Gefäßversuche	6
2.3	Analytik	8
2.4	Statistik	9
3	Ergebnisse	9
3.1	Monitoring der P-Konzentrationen im Seeburger See und der Aue im Verlauf des Jahres 2009	9
3.2	P-Fractionen im Seesediment	13
3.3	Phosphordynamik im Sediment	16
3.3.1	Einfluss der Schichtung und Probenahmetiefe auf die P-Konzentration bei drei Sedimenten	16
3.3.2	Einfluss oxidativer und reduktiver Bedingungen auf die P-Dynamik bei drei Sedimenten	19
3.3.3	Einfluss von Zuschlagstoffen (Bentophos, Fe-Chlorid, Al-Chlorid) auf die P-Dynamik im Sediment	21
4	Abschließende Diskussion	23
5	Literatur	26

Abbildungen und Tabellen

Abb. 1:	6
Probenahmestellen entlang der Aue und im Seeburger See	
Abb. 2:	10
Die Orthophosphat- (oben) und Gesamt-P-Konzentrationen (unten) an den einzelnen Probenahmestellen im Seezulauf Aue und Lutteranger (links) sowie im Seeburger See (rechts).	
Abb. 3:	18
Verlauf der Ortho-P-Konzentration im Überstauwasser von drei Sedimenten (Sediment A: Badesteg Seeburg; Sediment B: Steg Lutteranger; Sediment C: Nahe Aueauslauf im See). Die Sedimente wurden in die Gefäße geschichtet und mit Seewasser (0,14 mg P/L) überstaut, ein Teil der Gefäße danach aufgerührt. Wasserproben wurden 2 cm über dem Sediment (unten) und knapp unter der Wasseroberfläche (oben) entnommen.	
Abb. 4:	20
Verlauf der Ortho-P-Konzentration im Überstauwasser von drei Sedimenten (Sediment A: Badesteg Seeburg; Sediment B: Steg Lutteranger; Sediment C: Nahe Aueauslauf im See) unter reduktiven bzw. oxidativen Bedingungen. Nach 7 Tagen wurde die Redoxverhältnisse geändert.	
Abb. 5:	22
Phosphatkonzentration im Überstauwasser nach Zugabe von Bentophos, Fe- und Al-Chlorid in zwei Konzentrationsstufen mit Seewasser (0,125 mg P/L) und destilliertem Wasser (0 mg P/L) als Ausgangslösung.	
Abb. 6:	23
Phosphatkonzentration im Überstauwasser nach Zugabe von Bentophos, Fe- und Al-Chlorid in zwei Konzentrationsstufen mit aufgedüngtem Seewasser (0,6 mg P/L) als Ausgangslösung. Zwischen Tag 11 und 18 wurden die Gefäße beleuchtet.	
Tab. 1:	12
Phosphatfrachten im Zu- und Abfluss des Seeburger Sees, errechnet aus den ermittelten Wasserflüssen und den gemessenen Gesamt-P-Konzentrationen.	
Tab. 2:	14
P-Fractionen nach Tiessen und Moir (1993) in frischen und gefriergetrockneten Sedimentproben vom Seeburger Badesteg	
Tab. 3:	16
Elementgehalte des Sediments vom Seeburger Badesteg und Zielvorgaben laut LAWA (1998a)	

Vorarbeiten für Restaurierungsmaßnahmen am Seeburger See 2008/2009

1. Einleitung und Problemstellung

Die bisherigen Untersuchungen am Seeburger See (Hartmann 2006, 2007 a, b; Coring und Bätke 2007; Bröcker 2008) zeigen eine Eutrophierung des Gewässers. Als Nährstoffquellen kommen die Phosphat- und Stickstoffeinträge durch die Zuflüsse, insbesondere die Aue, in Frage. Darüber hinaus ist auch eine Freisetzung von Phosphaten aus dem Seesediment möglich. Maßnahmen zur Verringerung des Trophiegrades sind deswegen in beide Richtungen notwendig. Über den Zufluss der Aue werden jährlich ca. 750-1000 kg P eingetragen (Hartmann 2007b). Bröcker (2008) konnte zeigen, dass zusätzlich mindestens eine gleiche P-Menge über Erosionsereignisse nach Starkniederschlägen dem See zugeführt wird. Der Eintrag über die Zuflüsse kann nur über landwirtschaftliche Maßnahmen erfolgen. Geeignete Maßnahmen zur Verminderung des P und N-Eintrages wären bspw. entsprechende erosionsmindernde Kulturweisen und Fruchtfolgen.

Bezüglich der Restaurierung des Sees wird der Möglichkeit einer Entschlammung aus Kostengründen keine Chance gegeben. Somit bleibt die Möglichkeit, im Sediment vorhandenes P durch Fällung in schwer lösliche Formen zu überführen. Hierzu müssen im Vorfeld einige Fragen zur Phosphatdynamik im See genauer geklärt werden:

- Wie viel und in welchen Formen ist das Phosphat im Sediment gebunden
- Wie ist die Freisetzungsdynamik bei unterschiedlichen P-Konzentrationen im Seewasser
- Gibt es jahreszeitliche und/oder örtliche Schwankungen in der P-Konzentration im Seewasser
- Kann auf die Freisetzungsdynamik des Phosphates durch reduzierende/oxidierende Bedingungen oder Zugabe von Fällungsmitteln Einfluss genommen werden.

Zur Beantwortung dieser Fragen sind im Laufe des Jahres 2009 Wasserproben an unterschiedlichen Stellen der Aue und im See selber genommen worden. Zusätzlich wurden Sedimentproben entnommen und in Gefäßversuchen die P-Dynamik untersucht.

2. Material und Methoden

2.1 Probenahme

Die Entnahmestellen der Wasserproben im Zulauf und im See zeigt Abb. 1. Die P-Konzentration in der Aue wurde am Zulauf und Auslauf des Seeanger (2a, 2b), an der Auebrücke in Seeburg (5) und an der Graf-Isang-Brücke (3) bestimmt. Letztere gilt als Messwert für den Seezulauf. Zusätzlich wurde an einigen Terminen auch der Zulauf aus dem Lutteranger (6) beprobt. Die Probeentnahme im See war am Badesteg in Seeburg in 30 cm (5a) und 240 cm Wassertiefe (5b), sowie am Steg beim Einlauf aus dem Lutteranger (7) und in der Aue in Bernshausen am Seeauslauf. Die Probenahme erfolgte an einigen Stellen (2a, 2b, 3, 4, 5a) über das gesamte Jahr 2009 in monatlichen Abständen. Die anderen Stellen wurden unregelmäßig beprobt. Es wurde jeweils der Ortho-P- und Gesamt-P-Gehalt gemessen.

Für die Sedimentanalysen wurden Sedimentproben am Badesteg in Seeburg (5), am Steg Lutteranger (7) und vom Boot aus in der Nähe des Aueauslaufes bei Bernshausen genommen. Die Sedimente unterschieden sich deutlich in ihrer Textur. Das Sediment am Badesteg Seeburg war sandig, schluffig mit einem hohen Anteil organischen Materials, am Lutteranger mit einem höheren Feinanteil als in Seeburg und weniger organischer Substanz und am Aueauslauf eher grobsandig mit hohem Anteil an Muschelschalen und ebenfalls wenig organischem Material.

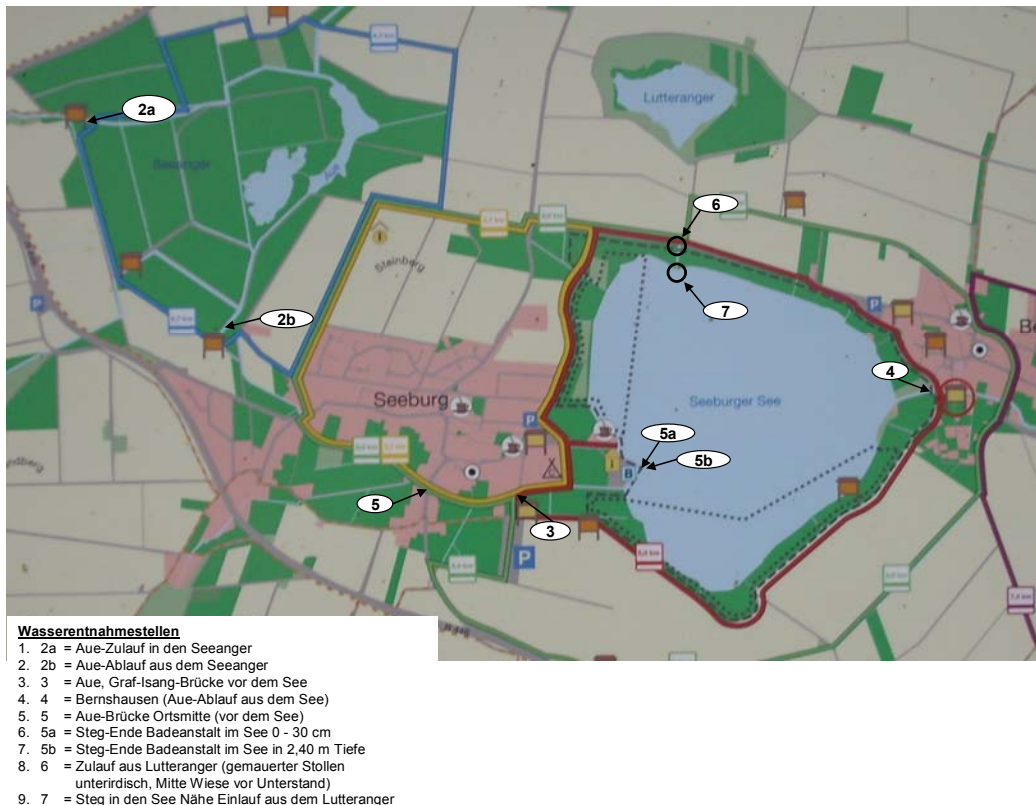


Abb. 1: Probenahmestellen entlang der Aue und im Seeburger See

2.2 Gefäßversuche

Für die Gefäßversuche wurden Acrylglasgefäße mit 10 cm Durchmesser und 50 cm Höhe genutzt. Die Sedimente wurden homogenisiert, grobe Bestandteile entfernt, auf gleiche Feuchte gebracht und 500 g Sediment/Gefäß eingewogen, was einer Füllhöhe von ca. 5 cm entsprach. Die Überstauung geschah je nach Versuchansatz mit ca. 3,5 L Seewasser, dest. Wasser oder mit P angereichertem Seewasser. Die Überstauhöhe betrug 42 cm. Die Gefäße standen meist ohne Beleuchtung in einer Klimakammer bei 20°C. Es wurden insgesamt drei Versuchsreihen durchgeführt.

1. Zunächst wurde an den drei Sedimenten untersucht, welchen Einfluss die Art der Befüllung hat und ob es zu einem Gradienten in der P-Konzentration im Überstauwasser kommt. Die drei Sedimente wurden in je 6 Gefäße eingewogen, mit Seewasser aufgefüllt und je drei Gefäße kräftig durchgerührt

während die restlichen drei Gefäße möglichst ungestört belassen wurden. Nach 1, 2 5, 7 und 12 Tagen wurden ca. 2 cm über dem Sediment (unten) und wenige cm unter dem Wasserspiegel (oben) Wasserproben entnommen und auf ihren Orthophosphatgehalt analysiert.

2. Die Gefäße aus 1) wurden alle kräftig aufgerührt und zwei Tage stehen gelassen, um gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen. Dann wurde je drei Gefäße mit N₂ und je drei Gefäße mit Druckluft begast und abgedeckt, um reduzierende und oxidierende Bedingungen zu schaffen. Nach 1, 3 und 7 Tagen wurde Wasserproben in der Mitte der Gefäße entnommen. Nach der Probenahme am Tag 7 wurden die N₂- und Druckluftschläuche vertauscht um die jeweiligen Redox-Bedingungen zu verändern. Wieder wurden nach 1,3 und 7 Tagen Wasserproben entnommen.

3. Für den dritten Versuch wurde nur Sediment vom Badesteg Seeburg genutzt. Dieser wurde wie oben beschrieben eingefüllt. Nach der Wasserbefüllung wurden einigen Gefäßen Fällungsmittel beigegeben. Es ergaben sich die Behandlungen:

- | | |
|----------------------|---|
| 1-Kontrolle: | ohne weitere Zugabe |
| 2-Bentophos niedrig: | 250 mg Bentophos/Gefäß, dies entspricht der Empfehlung. |
| 3-Bentophos hoch: | 500 mg Bentophos/Gefäß. Doppelte Aufwandmenge |
| 4-Eisen niedrig: | 1,25 mg FeCl ₃ *6H ₂ O pro Gefäß. Diese Menge errechnet sich aus der P-Konzentration im Seewasser im Frühjahr (0,04 mg P/L) und einem stöchiometrischen Fällungsverhältnis von 1. |
| 5-Eisen hoch: | 2,5 mg FeCl ₃ *6H ₂ O pro Gefäß. Doppelte Aufwandmenge |
| 6-Aluminium niedrig: | 1,1 mg AlCl ₃ *6H ₂ O pro Gefäß. Selbe Annahme wie für Eisen |
| 7-Aluminium hoch: | 2,2 mg AlCl ₃ *6H ₂ O pro Gefäß. Doppelte Aufwandmenge |

Folgende Messreihe wurde durchgeführt:

Tag 1:	Überstauen mit frischem Seewasser
Tag 8:	Probenahme und Austausch des Wassers mit dest. Wasser
Tag 17	Probenahme und Erhöhung der P-Konzentration auf 0,6 mg/L
Tag 27:	Probenahme und Einschalten der Kammerbeleuchtung
Tag 34:	Probenahme und Abschalten der Kammerbeleuchtung
Tag 46:	Probenahme
Tag 53:	Probenahme

Die Proben wurden jeweils auf ihre Ortho-P-Konzentrationen untersucht.

2.3 Analytik

Orthophosphat: Die Wasserproben wurden über einen Membranfilter filtriert und mit Ammoniummolybdat angefärbt (Murphy und Riley, 1962). Der Farbkomplex wurde am Spektralphotometer bei 880 nm gemessen.

Gesamt-Phosphat: 20 mL unfiltriertes Wasser wurde mit Schwefelsäure und Kaliumperoxidsulfat auf dem Heizbad aufgeschlossen und mit Molybdat angefärbt. Die Messung erfolgte am Spektralphotometer bei 880 nm (EN ISO 6878).

P-Fraktionierung der Schlammproben: An frischen sowie gefriergetrockneten Schlammproben wurde eine sequentielle P-Extraktion nach Tiessen und Moir (1993) durchgeführt. Die einzelnen Extraktionsschritte und Charakterisierung der Fraktionen sind:

1. Wasser mit Austauschergewebe: gelöstes und leicht verfügbares Phosphat
2. 0,5 M NaHCO_3 : austauschbar gebundenes P an Fe- und Al-Oxiden in der anorganischen Fraktion. Nach Aufschluss des Extraktes die Bestimmung der leicht mineralisierbaren organischen P-Fraktion.
3. 0,1 M NaOH: fester gebundenes Fe-/Al-Phosphat, bzw. in der organischen Fraktion das schwer mineralisierbare organische Phosphat.
4. 1 M HCl: Ca-gebundenes Phosphat

5. HCl conc.: stabiles anorganisches P und organisches P aus größerer partikulärer organischer Substanz.
6. H₂SO₄ conc.: Gesamtaufschluss zur Bestimmung des Rest-P.

Elementanalyse der Schlammproben: Die Schlammproben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in Anwesenheit von Kupfersulfat aufgeschlossen und massenspektrometrisch auf Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cd, Hg, und Pb analysiert. Die Untersuchungen wurden im Institut für Geochemie durchgeführt.

2.4 Statistik

Die Daten wurden ein- bzw. zweifaktoriell varianzanalytisch ausgewertet und gegebenenfalls die Mittelwerte nach Tukey bei 5% Irrtumswahrscheinlichkeit verglichen. Die Berechnungen wurden mit SigmaStat durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1. Monitoring der P-Konzentrationen im Seeburger See und der Aue im Verlauf des Jahres 2009

Die Ortho-P-Konzentrationen in der Aue schwankten im Jahresverlauf, waren aber an den unterschiedlichen Probenahmestellen meist auf demselben Niveau (Abb. 2). Nur zu Jahresbeginn lag die P-Konzentration im Zulauf des Seeangers deutlich unterhalb des Auslaufes. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 0,01 bis 0,1 mg P/L, meist aber unter 0,05 mg P/L. Dies entspricht gemäß der LAWA (1998b) der Güteklasse I-II bzw. II, also einer geringen bis mäßigen Belastung für fließende Gewässer. Die Konzentrationen des Zulaufs aus dem Lutteranger (nur von April bis Juli bestimmt) lagen ca. doppelt so hoch wie in der Aue und waren damit mäßig mit Ortho-P belastet.

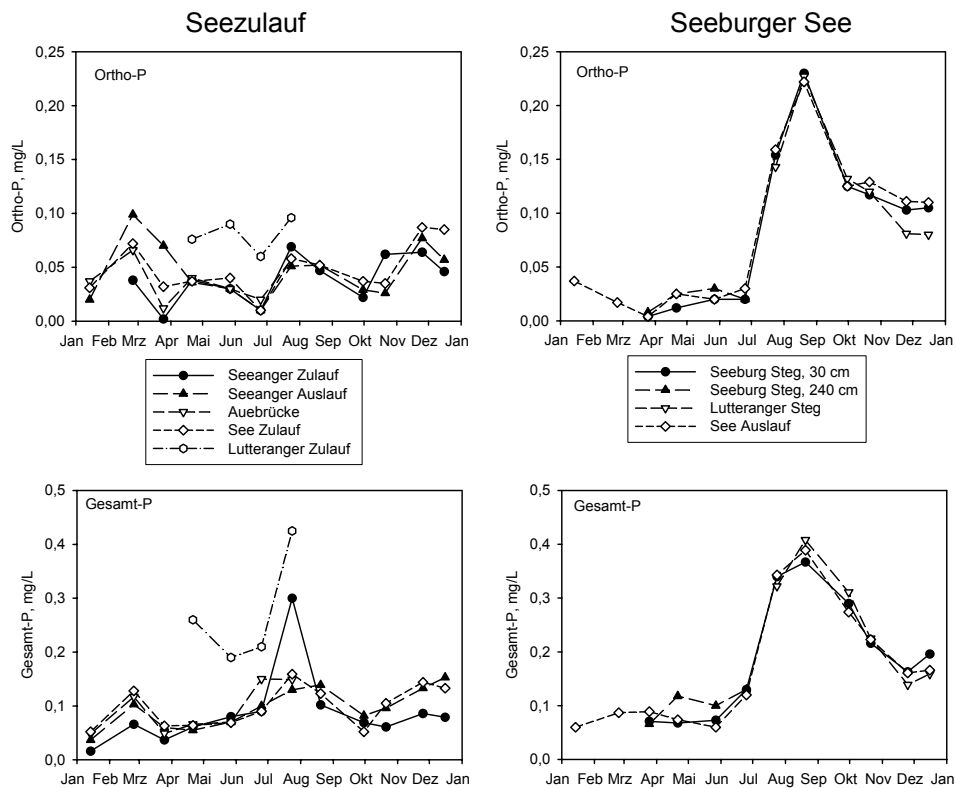


Abb. 2: Die Orthophosphat- (oben) und Gesamt-P-Konzentrationen (unten) an den einzelnen Probenahmestellen im Seezulauf Aue und Lutteranger (links) sowie im Seeburger See (rechts).

Auch die Gesamt-P-Konzentrationen lagen an den unterschiedlichen Probenahmestellen im Aue-Verlauf jeweils auf einem ähnlichen Niveau, allenfalls der Seeanger-Zulauf hatte in den Wintermonaten eine etwas niedrigere Konzentration. Die Gesamt-P-Konzentrationen lagen zwischen 0,02 und 0,15 mg P/L, was ebenfalls einer geringen bis mäßigen Belastung für Fließgewässer entspricht (LAWA 1998b). Der Anteil des Orthophosphates an der Gesamt-P-Konzentration betrug im Mittel 45-50% für die einzelnen Probenahmestellen, allerdings mit starken Schwankungen der Einzelwerte, die keiner sichtbaren jahreszeitlichen oder örtlichen Systematik folgten. Wie schon bei der Ortho-P-Konzentration wies der Lutterangerzulauf auch beim Gesamt-P eine ungefähr doppelt so hohe Konzentration auf wie die Aue. Ende Juli waren die Werte der Messstellen Lutteranger und Seeanger Zulauf deutlich erhöht (0,3 – 0,4 mg/L, III erhöhte Belastung). Diese Probenahme

fand am 24. Juli statt und damit am Ende einer Regenperiode, die für den Raum Göttingen insgesamt ca. 50 mm Niederschlag brachte, davon allein 19 mm am 21. Juli (Wetterstation Göttingen: www.wetterstation-goettingen.de, besucht am 29.04.2010). Die erhöhten Messwerte für das Gesamt-P können deswegen durch eine erhöhte partikuläre P-Fracht in Folge dieser Niederschläge begründet sein. Die große Bedeutung von Starkregen für den Gesamt-P Eintrag in den Seeburger See konnte bereits Bröcker (2008) aufzeigen. Da der Probenahmetermin nicht direkt mit dem Starkregen zusammenfiel, kann über die tatsächliche P-Fracht in dieser Regenperiode keine Aussage getroffen werden.

Innerhalb des Sees sind die Konzentrationen an den einzelnen Messstellen ebenfalls sehr ähnlich, was auf eine gute Durchmischung des Sees hindeutet. Von März bis Juni wurden am Steg in Seeburg in zwei Tiefen Proben entnommen (30 cm und 240 cm). Auch hier zeigten sich nur geringe Konzentrationsunterschiede, allenfalls im April/Mai waren die Gesamt-P- und Ortho-P-Konzentrationen in der tieferen Schicht tendenziell erhöht (nicht statistisch signifikant).

In der ersten Jahreshälfte lagen die Gesamt-P- und Ortho-P-Konzentrationen im See in der gleichen Größenordnung wie in der Aue. Dies bedeutet für ein stehendes Gewässer allerdings bereits einen eutrophen Zustand (LAWA, 1999). Im Juli/August stiegen beide Konzentrationen deutlich an, das Gewässer wurde polytroph. Zum Ende des Jahres sanken die Konzentrationen wieder ab, lagen im Dezember aber noch über den Werten des Januar 2009. Der deutliche Konzentrationsanstieg im Sommer kann theoretisch durch einen erhöhten P-Zufluss, aber auch durch eine verstärkte P-Freisetzung aus dem Sediment begründet sein. Die Wetterstation Göttingen (www.wetterstation-goettingen.de, besucht am 29.04.2010) verzeichnet für die Monate Juli/August eine um drei Grad höhere Durchschnittstemperatur der Luft (~18°C) als im Mai/Juni oder September (13,7 – 14,8°C). Inwieweit eine dadurch bedingte erhöhte Wassertemperatur (nicht gemessen) zu stärker reduzierenden Bedingungen und einer Freisetzung von P aus dem Sediment geführt hat, ist nicht zu quantifizieren.

Der Anstieg der Gesamt-P-Konzentration des Seewassers im August betrug ca. 0,3 mg P/L. Bei einer Seefläche von 86,5 ha und einer mittleren angenommenen Wassertiefe von 2,5 m (d.h. einem Wasservolumen von ca. 2,2 Mio. m³) bedeutet dies eine Zunahme der gelösten P-Menge um ca. 650 kg. Bröcker (2008) hat allein im Auezufluss 'Friesenbeek' eine Erosionsfracht von 180 kg P nach einem Starkregen gemessen. Dies bedeutet, dass der Anstieg in der Gesamt-P-Konzentration des Sees mengenmäßig auch durch eine erhöhte Erosion in der Regenperiode Ende Juli begründet liegen könnte.

Im Spätsommer und Herbst wurden aus den geschätzten Wasserzu- und Abflüssen des Sees und den P-Konzentrationen die P-Frachten abgeschätzt. Die Wasserflüsse wurden ermittelt aus der Breite der Aue am Seezufluss und -ausfluss, der aus jeweils zwei Messungen gemittelten Wassertiefe und der mit Schwimmkörpern abgeschätzten Fließgeschwindigkeit. Die errechneten P-Frachten (Tab. 1) lagen mit 260 bis 960 kg/a im Zulauf und 1115 bis 3236 kg/a im Auslauf in der Größenordnung der von Hartmann (2007a) und Bröcker (2008) errechneten Frachten.

Tab. 1: Phosphatfrachten im Zu- und Abfluss des Seeburger Sees, errechnet aus den ermittelten Wasserflüssen und den gemessenen Gesamt-P-Konzentrationen.

	See-Zufluss		See-Abfluss	
	kg/d	kg/a	kg/d	kg/a
30.09.2009	0,71	260	3,58	1307
21.10.2009	1,52	555	4,10	1496
25.11.2009	2,63	960	3,06	1115
16.12.2009	2,29	835	8,87	3236

Ebenso wie bei Hartmann (2007a) und Bröcker (2008) errechnen sich höhere P-Abflüsse als Zuflüsse. Dies ist maßgeblich durch die erhöhte P-Konzentration im Seewasser in der 2. Jahreshälfte bedingt. Hartmann (2007a) führte

dies auf eine verstärkte P-Freisetzung aus dem Sediment zurück, da er auch einen Anstieg der Wassertemperatur im Spätsommer gemessen hatte. Dies würde langfristig eine Abreicherung an Phosphat im Sediment und eine Verminderung der P-Belastung des Sees bedeuten bis ein Gleichgewicht an Zu- und Abflüssen erreicht ist. Wie aber oben ausgeführt, könnte die Erhöhung der P-Konzentration im Seewasser in der 2. Jahreshälfte auch durch einen erhöhten erosiven Eintrag bedingt sein. Die errechneten höheren Abflüsse wären dann nur ein Artefakt, das sich aus dem Puffervermögen des Seewasservolumens ergibt. Eine korrekte Bilanzierung der P-Frachten ist also nur möglich, wenn die Erosionsfrachten nach Starkregen mit erfasst werden.

Versucht man dennoch eine Bilanzierung über die insgesamt drei gemessenen Zeiträume vom 30. 09. bis zum 16.12. durch Aufsummieren der jeweiligen mittleren täglichen Differenzen zwischen zufließendem und abfließendem Gesamt-P, kommt man zu einem Abfluss von insgesamt ca. 185 kg P. Im gleichen Zeitraum sinkt die Gesamt-P-Konzentration des Sees von ca. 0,3 auf 0,15 mg/L ab. Dies ist unter der obigen Annahme eines Seewasservolumens von 2,2 Mio m³ eine Verminderung der gelösten P-Menge um ca. 325 kg. Dies würde bedeuten, dass der Rückgang der P-Konzentration im Seewasser im Herbst nicht allein durch den Abfluss erklärt werden kann, sondern dass es auch zu einer Sedimentierung partikulären Phosphates oder einer Bindung gelösten Phosphates im Sediment gekommen sein muss.

3.2 P-Fractionen im Seesediment

Im Frühjahr 2009 wurde am Seeburger Steg Sediment entnommen und auf die einzelnen P-Fractionen untersucht. Dies wurde mit zwei Sedimentproben durchgeführt, von denen eine als feuchtes Material, die andere als gefriergetrocknetes Material eingewogen wurde, da es für die korrekte Probenbehandlung keine Erfahrungen gab. Die Unterschiede zwischen beiden Vorgehensweisen waren gering, die Probenvorbehandlung hat für die Bestimmung der P-Fractionen offensichtlich eine untergeordnete Rolle. Es wurden insgesamt ca. 1260 mg P/kg Sedimenttrockenmasse gefunden (Tab. 2, Mittelwert aus beiden Proben). Dies liegt etwas höher als die Ergebnisse von

Hartmann (2006), der Werte zwischen 440 und 1000 mg P/kg ermittelt hatte. Diese P-Menge teilt sich zu jeweils etwa 50% auf die anorganischen und organischen Bindungsformen auf.

Tab. 2: P-Fractionen nach Tiessen und Moir (1993) in frischen und gefriergetrockneten Sedimentproben vom Seeburger Badesteg

Fraktion	frisches Sediment		gefriergetrocknetes Sediment	
	mg P/kg TS	% Gesamt-P	mg P/kg TS	% Gesamt-P
<u>anorganisch</u>				
Austauscher	28	2,4	60	4,4
NaHCO ₃	98	8,4	107	7,8
NaOH	101	8,7	107	7,8
1M HCl	238	20,4	261	19,1
HCl conc.	25	2,1	28	2,0
Rest	96	8,2	99	7,2
<i>Summe anorganisch</i>	<i>584</i>	<i>50,2</i>	<i>661</i>	<i>48,3</i>
<u>organisch</u>				
NaHCO ₃	483	41,3	619	45,3
NaOH	48	4,2	45	3,3
HCl conc.	50	4,3	42	3,1
<i>Summe organisch</i>	<i>581</i>	<i>49,8</i>	<i>707</i>	<i>51,7</i>
<i>Summe</i>	<i>1165</i>	<i>100</i>	<i>1368</i>	<i>100</i>

Die größte Fraktion ist die organische NaHCO₃ extrahierbare mit über 40% des Gesamt-P. Diese Fraktion wird im Allgemeinen als leicht mineralisierbare organische Fraktion interpretiert. Allerdings wurde die Fraktionierungsmethode zur Charakterisierung von durchlüfteten Ackerböden entwickelt. Inwieweit die Interpretation der einzelnen Fraktionen auf aquatische Systeme mit teilweise reduzierenden Bedingungen übertragbar sind, ist nicht bekannt.

Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die organische NaHCO_3 -Fraktion in engerem Austausch mit dem Seewasser steht als die beiden anderen organischen Fraktionen, die als langsam mineralisierbar (NaOH) und stabil (HCl) gelten. Mengenmäßig spielten diese beiden Fraktionen im Sediment nur eine untergeordnete Rolle.

Die zweitgrößte Fraktion ist das anorganische Ca-Phosphat (1M HCl), das ca. 40% des gesamten anorganischen Phosphates ausmacht. Da die sehr leicht wasserlöslichen Ca-P-Formen bereits mit der Austauscherfraktion und teilweise auch mit der NaHCO_3 - und NaOH -Extraktion erfasst wurden, handelt es sich bei der 1M HCl -Extraktion um eher schwerlösliche Ca-Phosphate, die nur sehr langsam an der P-Dynamik teilnehmen. Bei pH-Werten um den im schwach alkalischen Bereich, wie sie im See vorherrschen (Hartmann, 2007a), wird die Lösung dieser Phosphate weiter verzögert. Der relativ hohe Anteil an Ca-Phosphaten deckt sich mit dem hohen Ca-Gehalt im Sediment (Tab. 3).

Das Fe- und Al-assoziierte P hat mit jeweils ca. 8% für die leichter austauschbare Fraktion (NaHCO_3) und die fester gebundene Fraktion (NaOH) nur einen relativ geringen Anteil am Gesamtphosphat. Noch geringer (2-4%) ist der relative Anteil des mit einem Austauschergewebe extrahierbaren Phosphates. Dieses stellt die P-Menge dar, die im schnellen Gleichgewicht mit dem Seewasser steht. Geht man aber davon aus, dass das Sediment des gesamten Sees insgesamt ca. 40000 kg P enthält (Römer, 2009), bedeutet dies, dass ca. 800-1600 kg P am direkten Austausch mit Seewasser teilnimmt. Dazu kommt das NaHCO_3 -extrahierbare P, das ebenfalls in enger Austauschbeziehung zum Seewasser steht, in einer Größenordnung von ca. 3200 kg P. Dies ist im Vergleich zu der gelösten P-Menge (ca. 100-800 kg P) eine relevante Größenordnung.

Die Elementgehalte des Sediments vom Seeburger Badesteg sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Gehalte von Al, Ca, Mg und Fe bewegen sich im für Böden üblichen Bereich. Die Schwermetallgehalte (Zn, Cd, Hg, und Pb) liegen alle unterhalb der Zielwerte der LAWA (1998a).

Tab. 3: Elementgehalte des Sediments vom Seeburger Badesteg und Zielvorgaben laut LAWA (1998a)

	Al	Ca	Mg	Fe	Zn	Cd	Hg	Pb
	mg / g				µg / g			
frisch	43,9	61,7	6,0	34,9	140,5	0,52	< 0,2	21,5
getrocknet	42,4	60,7	5,8	34,3	144,4	0,53	< 0,3	22,4
LAWA					400,0	1,20	0,8	100,0

3.3 Phosphordynamik im Sediment

Es wurden drei Teilversuche zur Charakterisierung der P-Dynamik zwischen Sediment und Überstauwasser durchgeführt:

- 1) Einfluss der Schichtung und Probenahmetiefe auf die P-Konzentration bei drei Sedimenten (Vorversuch)
- 2) Einfluss oxidativer und reduzierender Bedingungen auf die P-Dynamik bei drei Sedimenten
- 3) Einfluss von Zuschlagstoffen (Bentophos, Fe-Chlorid, Al-Chlorid) auf die P-Dynamik in einem Sediment.

3.3.1 Einfluss der Schichtung und Probenahmetiefe auf die P-Konzentration bei drei Sedimenten

Diese Versuche wurden zunächst durchgeführt, um die Methodik der Befüllung und die Relevanz der Probenahmetiefe für die Messergebnisse zu überprüfen. Die Ergebnisse lassen aber auch Rückschlüsse auf die Sorptionskinetik der eingesetzten Sedimente zu. Zunächst wurden alle Sedimente in die Versuchsgefäße eingefüllt und vorsichtig mit Seewasser überstaut. Jeweils die Hälfte der Gefäße wurde dann aufgerührt, um eine starke Durchmischung mit dem Wasser zu erreichen. In den folgenden 12 Tagen wurden Wasserproben in zwei Tiefen entnommen. Die Ortho-P-Konzentration sank in diesem Zeitraum für alle drei Sedimente von 0,14 mg P/L (Konzentration des genutzten Seewassers) auf Werte von < 0,05 bis 0,08 mg P/L

ab. Allerdings unterschied sich die Dynamik dieser Abnahme zwischen den Sedimenten. Sediment A stammt vom Badesteg in Seeburg. Es war deutlich dunkler als die beiden anderen Sedimente und hatte einen höheren Anteil organischer Substanz. Die Konzentrationsabnahme war stetig und unterschied sich nicht zwischen den einzelnen Varianten, weder die Art der Befüllung (geschichtet oder aufgerührt) noch die Tiefe der Probenahme (2 cm über dem Sediment und 5 cm unter der Wasseroberfläche) hatten einen Einfluss auf die Ergebnisse. Sediment B stammte vom Steg nahe dem Zufluss vom Lutteranger. Das Sediment hatte einen hohen Feinanteil, aber anscheinend weniger organische Substanz als Sediment A. Nach Aufrühren des Sediments blieb der Feinanteil länger in Schwebelage als bei den anderen Sedimenten, d.h. die große Kontaktfläche zum Wasser bestand über einen längeren Zeitraum. Dies führte zu einer besseren Sorption, d.h. die Ortho-P-Konzentration im Wasser lag niedriger als in der ungestörten Variante. Die Probenahmetiefe hatte keinen Effekt. Sediment C war vom Boot aus in der Nähe des Seeausflusses entnommen. Es war deutlich sandiger und reich an Muschelschalen mit keiner sichtbaren organischen Substanz. Auch bei Sediment C hatte Schichtung einen geringen, die Probenahmetiefe aber keinen signifikanten Effekt auf die P-Konzentration im Wasser. Die Abnahme der P-Konzentration mit der Zeit war nicht stetig, zunächst sank die Konzentration ab, stieg dann aber wieder auf das Ausgangsniveau an. Erst nach 12 Tagen war wieder eine deutliche Abnahme zu erkennen.

Da die P-Konzentrationen direkt über dem Sediment und im oberen Gefäßbereich nicht unterschiedlich waren, wurden im Folgenden die Wasserproben nur aus der Gefäßmitte genommen.

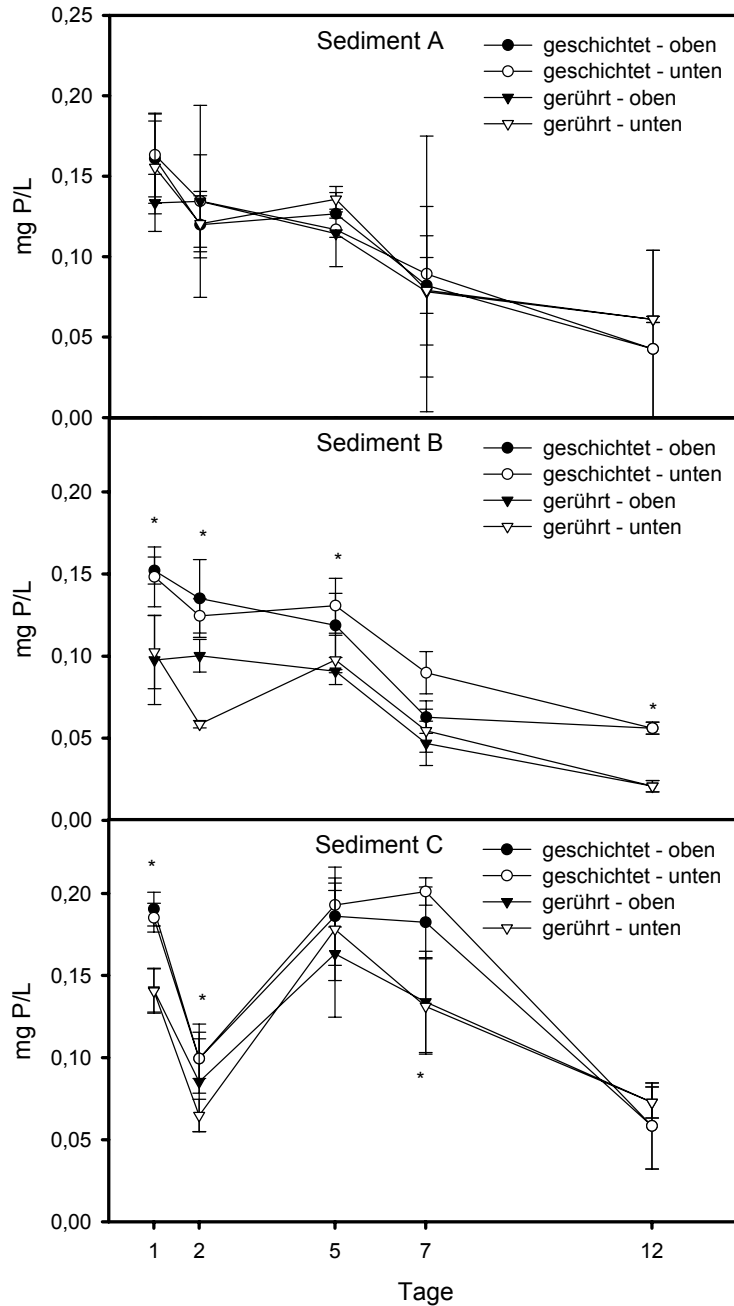


Abb. 3: Verlauf der Ortho-P-Konzentration im Überstauwasser von drei Sedimenten (Sediment A: Badesteg Seeburg; Sediment B: Steg Lutteranger; Sediment C: Nahe Aueauslauf im See). Die Sedimente wurden in die Gefäße geschichtet und mit Seewasser (0,14 mg P/L) überstaut, ein Teil der Gefäße danach aufgerührt. Wasserproben wurden 2 cm über dem Sediment (unten) und knapp unter der Wasseroberfläche (oben) entnommen.

* signifikante Unterschiede zwischen der geschichteten und gerührten Behandlung (Tukey, $p < 0,05$)

3.3.2 Einfluss oxidativer und reduktiver Bedingungen auf die P-Dynamik bei drei Sedimenten

Da die Art der Befüllung der Gefäße einen Einfluss auf die Sorptionsdynamik hatte, wurde nach 12 Tagen das Sediment in allen Gefäßen noch einmal aufgerührt um gleiche Startbedingungen für die Begasungsversuche zu schaffen. Nach zwei Tagen 'Absetzzeit' wurde je die Hälfte der Gefäße mit N₂ und Druckluft begast, um reduktive bzw. oxidative Bedingungen zu schaffen. Die unterschiedliche Begasung hatte keinen deutlichen Effekt auf die P-Dynamik (Abb. 4). Für alle Sedimente stiegen unabhängig von den Redox-Bedingungen die P-Konzentration an und pendelten sich auf einem etwas höheren Konzentrationsniveau ein als zu Beginn der Begasung. Der generelle Anstieg der P-Konzentration war u.U. bedingt durch die Wasserbewegung und Störung des P-Lösungsgleichgewichtes direkt über dem Sediment. In den Sedimenten A und B führten die reduktiven Bedingungen nach 7 Tagen zu leicht erhöhten P-Konzentrationen. Allerdings blieb dieser Unterschied im Sediment A auch erhalten, nachdem die Gaszufuhr getauscht wurde. Es ist also nicht klar, ob die Konzentrationserhöhung tatsächlich auf die Reduktion von Eisen und damit eine Freisetzung von P zurückzuführen ist. Nach Tausch der Begasung kam es zu einem erneuten Anstieg der Konzentration, aber keinem weiteren Behandlungseinfluss. Die Ergebnisse bestätigen teilweise ähnliche Versuche von Römer (2009), der ebenfalls unter reduzierenden Bedingungen eine leichte Erhöhung der P-Konzentration im Überstauwasser gefunden hatte. Die Tatsache, dass im Sediment A das unter reduzierenden Bedingungen freigesetzte P nicht mehr sorbiert wird, wenn oxidierende Bedingungen eingestellt werden, könnte darauf hindeuten, dass die Desorption und Adsorption des Phosphates mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abläuft.

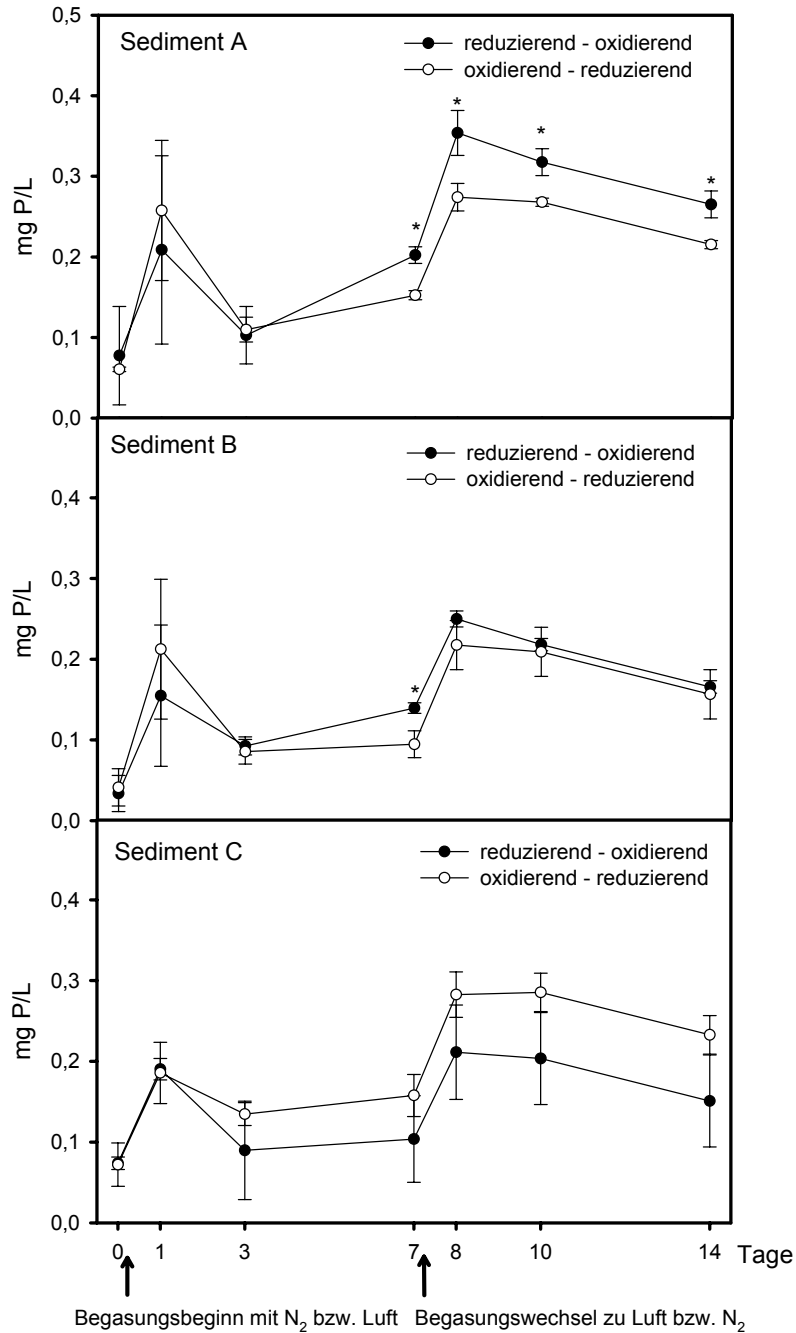


Abb. 4: Verlauf der Ortho-P-Konzentration im Überstauwasser von drei Sedimenten (Sediment A: Badesteg Seeburg; Sediment B: Steg Lutteranger; Sediment C: Nahe Aueauslauf im See) unter reduktiven bzw. oxidativen Bedingungen. Nach 7 Tagen wurde die Redoxverhältnisse geändert.
* signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen (Tukey, $p < 0,05$).

3.3.3 Einfluss von Zuschlagstoffen (Bentophos, Fe-Chlorid, Al-Chlorid) auf die P-Dynamik im Sediment.

Für diese Untersuchungen wurde nur das Sediment A (Seeburg Badesteg) genutzt. Nach Füllen der Gefäße wurden die Fällungsmittel Bentophos, FeCl_3 und AlCl_3 in jeweils zwei Konzentrationen zugegeben und zunächst mit Seewasser (0,125 mg P/L) überstaut. Nach 8 Tagen war nur in den Bentophos-Varianten die P-Konzentration leicht gesenkt, blieb aber je nach Aufwandmenge in den Trophiestufen eutroph e1 und e2 (Abb.5). Eisen und Aluminium hatten keinen Effekt. Dies kann an einer zu geringen Zugabe der Elemente liegen. Die Mengen waren stöchiometrisch an der P-Konzentration im Seewasser orientiert, die aber bei Planung der Versuche deutlich niedriger war als das später tatsächlich genutzte Seewasser.

Nach der Probenahme wurde das Wasser gegen destilliertes Wasser ausgetauscht und weitere 9 Tage inkubiert. Es stellten sich ähnliche Konzentrationen ein wie bei Zugabe von Seewasser, d.h. in diesem Fall gab das Sediment P an das Wasser ab. Auch der Behandlungseffekt war vergleichbar, d.h. Bentophoszugabe führte zu etwas geringeren Konzentrationen als die Kontrolle, während Fe und Al keinen Effekt zeigten.

Um die Pufferkapazität des Sediments zu prüfen wurde im dritten Schritt mit auf 0,6 mg P/L aufgedüngtem Seewasser überstaut (Abb. 6). Nach 10 Tagen war die Konzentration im Mittel über alle Gefäße auf ca. 0,5 mg P/L abgesunken. Allerdings zeigten sich starke Schwankungen innerhalb der Wiederholungen, was zu großen Standardabweichungen führte. Ein klarer Behandlungseffekt wurde deswegen nicht ersichtlich. Auch nach 35 Tagen blieb die P-Konzentration im Wasser mit 0,35 bis 0,6 mg/L relativ hoch. Dies bedeutet, dass die 'P-Aufnahmefähigkeit' des Sedimentes bei erhöhten Konzentrationen relativ schnell erschöpft war und sich deshalb eine Gleichgewichtskonzentration auf hohem Niveau einstellte.

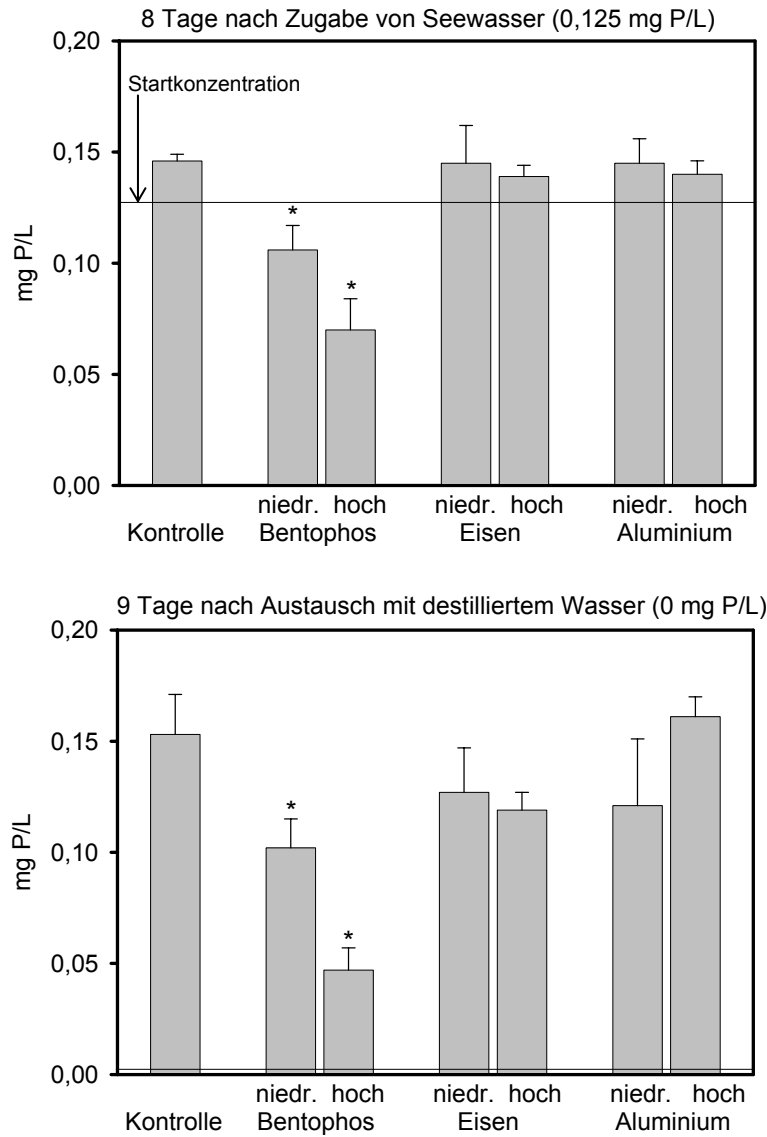


Abb. 5: Phosphatkonzentration im Überstauwasser nach Zugabe von Bentophos, Fe- und Al-Chlorid in zwei Konzentrationsstufen mit Seewasser (0,125 mg P/L) und destilliertem Wasser (0 mg P/L) als Ausgangslösung. * kennzeichnet signifikante Unterschiede zur Kontrolle (Dunnet, $p < 0,05$)

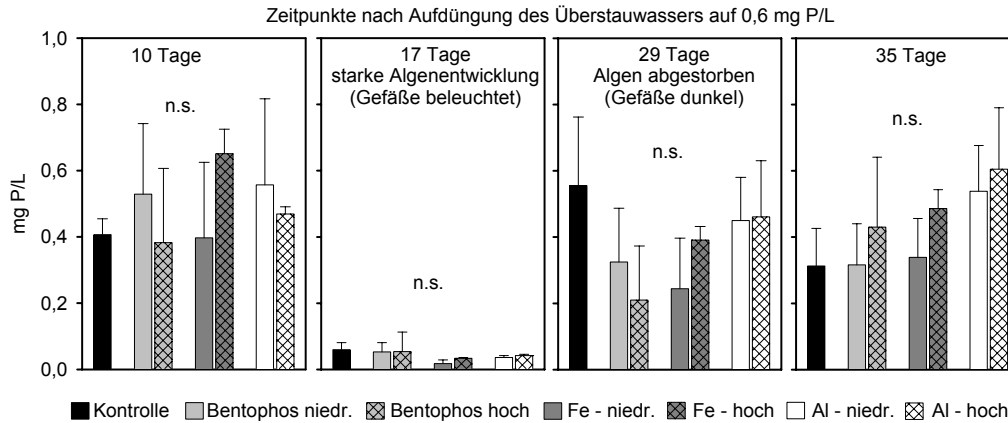


Abb. 6: Phosphatkonzentration im Überstauwasser nach Zugabe von Bentophos, Fe- und Al-Chlorid in zwei Konzentrationsstufen mit aufgedüngtem Seewasser (0,6 mg P/L) als Ausgangslösung. Zwischen Tag 11 und 18 wurden die Gefäße beleuchtet.

Nach 10 Tagen wurden die Gefäße beleuchtet, da sie aus technischen Gründen in eine Klimakammer mit Pflanzenbewuchs gestellt werden mussten. Dies führte zu sichtbarem Algenwuchs und senkte die Ortho-P-Konzentration deutlich auf Werte um 0,05 mg P/L. Nach Abschalten der Beleuchtung und Absterben der Algen wurde dieses Phosphat wieder frei und es stellten sich nach 29 bzw. 35 Tagen ähnliche Bedingungen ein wie zu Beginn des Versuches.

4. Abschließende Diskussion

Die P-Konzentrationen im Seeburger See waren über das gesamte Jahr 2009 sehr homogen, zu den einzelnen Messterminen unterschieden sich die Konzentrationen der einzelnen Messstellen kaum. Aber es kam zu deutlichen jahreszeitlichen Schwankungen. Im Juli/August stiegen sowohl die Gesamt-P- als auch Ortho-P-Konzentration deutlich an und blieben mit fallender Tendenz auf einem hohen Niveau. Es konnte in den vorliegenden Untersuchungen nicht klar ermittelt werden, wodurch dieser Konzentrationsanstieg bedingt war. Im Seezulauf traten zwar ebenfalls Schwankungen auf, aber auf einem

niedrigeren Niveau und ohne ersichtlichen 'Sommerpeak'. Es deuten aber zwei Messwerte Ende Juli darauf hin, dass es durchaus zu punktuell erhöhten P-Frachten durch Erosion gekommen sein kann. Bröcker (2008) konnte zeigen, dass es durch singuläre Erosionsereignisse zu erheblichen Einträgen in den See kommen kann. Die gemessene erhöhte P-Konzentration im Juli/August bedeutet eine Zunahme der gelösten P-Menge in der Größenordnung von ca. 650 kg P. Dies ist vergleichbarer Größenordnung zu den Erosionsfrachten, die Bröcker (2008) gemessen hatte.

Eine weitere mögliche Quelle für die erhöhte Konzentration könnte in einer Freisetzung aus dem Sediment liegen. Die austauschbare P-Fraktion des Sedimentes beträgt ca. 800-1600 kg P, dazu kommt die nicht sehr stark an Fe- und Al-hydroxiden sorbierte NaHCO_3 -extrahierbare Fraktion in einer Größenordnung von ca. 3000 kg P. Zumindest diese beiden Fraktionen stehen im engen Austauschverhältnis mit dem Seewasser. Inwieweit die leicht mineralisierbare organische NaHCO_3 -Fraktion (ca. 17.000 kg P) ebenfalls einer schnellen Dynamik unterliegt, ist nicht bekannt. Allerdings deutet der Gefäßversuch mit dem Algenwachstum (Abb. 6) auf eine schnelle Dynamik hin. Innerhalb von nur 11 Tagen war das von den Algen organisch gebundene P wieder mineralisiert. Der Vergleich der Größenordnungen zeigt, dass bereits eine geringe Störung der Gleichgewichte durch bspw. Erwärmung des Wassers im Sommer oder Veränderung der Redox-Verhältnisse die gemessene P-Konzentrationserhöhung begründen könnte.

Die Untersuchung der P-Dynamik im Gefäßversuch stellte sich als schwierig heraus, die erzielten Ergebnisse sind nicht immer konsistent. Im ersten Versuch adsorbierten die drei untersuchten Sedimente P aus dem Seewasser und senkten die Ortho-P-Konzentration auf ca. 0,05 mg P/L ab, was ungefähr der Seewasserkonzentration in der ersten Jahreshälfte entsprach. Ein sehr ähnlicher Versuchansatz im dritten Versuch (Kontrolle im Versuch mit den Zuschlagstoffen) führte zu einer Gleichgewichtskonzentration von 0,15 mg P/L, was eher der Seewasserkonzentration in der zweiten Jahreshälfte entsprach. Die Sedimente sind zwar an der gleichen Stelle entnommen worden, aber zu unterschiedlichen Zeiten. Dennoch würde eine Interpretation dahingehend,

dass die Erhöhung der Seewasserkonzentration im Sommer durch eine Veränderung der Sedimentcharakteristik begründet ist, bei der Vorläufigkeit der Ergebnisse zu weit führen.

Die Abnahme der P-Konzentration im Überstauwasser im ersten Versuch steht auch im Widerspruch zur Zunahme der Konzentration während der Begasung in denselben Gefäßen. Dies war weitgehend unabhängig von der Art des Gases, also den Redox-Bedingungen. Die Zunahme lässt sich nur durch eine Störung des Lösungsgleichgewichtes durch die Wasserbewegung erklären, die das Gaseinblasen hervorrief. Im ersten Versuch konnte zwar gezeigt werden, dass sich die P-Konzentrationen 2 cm oberhalb des Sediments und nahe der Wasseroberfläche nicht unterschieden, was auf homogene, bereits durchmischte Bedingungen hindeutet. Es kann aber sein, dass direkt über Sediment, also in einem geringeren Abstand als 2 cm, ein P-Konzentrationsgradient existierte, der durch die Wasserbewegung gestört wurde und so eine verstärkte Desorption anregte.

Der Einfluss der unterschiedlichen Redox-Verhältnisse auf die P-Dynamik war relativ gering. Allenfalls in zwei Sedimenten zeigte sich nach 7 Tagen mit Stickstoffbegasung eine leicht erhöhte P-Konzentration gegenüber der luftbegasteten Variante, die aber von ihrer Größenordnung her nicht den sommerlichen Konzentrationsanstieg im See erklären könnte. Zudem ließ sich der Effekt durch Wechsel der Begasung nicht wiederholen. Unter Umständen war der gewählte Zeitraum zu kurz, um deutlichere Effekte zu erzielen.

Auch die Zugabe von Fällungsmitteln erbrachte keine deutlichen Effekte auf die P-Dynamik. Allenfalls Bentophos konnte die P-Konzentration bei geringen Ausgangskonzentrationen (Seewasser mit 0,125 mg P/L und dest. Wasser) leicht senken. Aber auch die doppelte empfohlene Aufwandmenge führte nur zu einer P-Konzentration, wie sie in der ersten Jahreshälfte im See herrschte. Eisen- und Al-Chlorid hatte keine Wirkung auf die P-Dynamik, was u.U. an zu geringen Fe- und Al-Konzentrationen im Versuchsansatz lag. Bei einer stark erhöhten P-Ausgangskonzentration (0,6 mg P/L) war weder das Seesediment alleine, noch die Zuschlagstoffe in der Lage, nennenswerte P-Mengen zu

binden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Pufferkapazität des Sedimentes bereits nahezu abgesättigt ist.

Die dargestellten Versuche haben gezeigt, dass die P-Dynamik zwischen dem Sediment und dem Seewasser des Seeburger Sees relativ komplexe Vorgänge sind. Die vorgestellten Ergebnisse können deswegen nur als Basis für weitere Versuche dienen.

5 Literatur

- Bröcker, J. (2008). Gemessene Phosphatfrachten und potentielle Phosphateinträge (Modelrechnungen) aus dem Einzugsgebiet 'Friesenbeek' in den Seeburger See. Masterarbeit, DNPW-Pflanzenernährung, Universität Göttingen
- Coring, E. und J. Bäche (2007). Abschlussbericht zum Untersuchungsauftrag 'Ökologisch-limnologische Untersuchungen am Seeburger See und ausgewählten Gewässern in seinem Einzugsgebiet, im Auftrag des Landkreises Göttingen (unveröffentlicht).
- Hartmann, R. (2006). Bericht zur Sedimentuntersuchung des Seeburger Sees. Erstellt im Auftrag der Unteren Naturschutzbehörde des Landkreises Göttingen (unveröffentlicht).
- Hartmann, R (2007a). Abschlussbericht der hydrochemischen Untersuchungen im Bereich des Seeburger Sees im Landkreis Göttingen. Erstellt im Auftrag des Landkreises Göttingen, Umweltamt (unveröffentlicht).
- Hartmann, R (2007b). Bericht über die Nährstoffuntersuchungen im Zulaufbereich des Seeburger Sees im Landkreis Göttingen. Erstellt im Auftrag des Landkreises Göttingen, Umweltamt (unveröffentlicht).
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a). Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b). Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation-. Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1999). Gewässerbewertung - stehende Gewässer. Vorläufige Richtlinie für eine Erstbewertung von natürlich entstandenen Seen nach trophischen Kriterien 1998. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Kulturbuch-Verlag, Berlin: 74 S.
- Murphey J. and Riley, J.O. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta 27, 31-36.

- Römer, W. (2009). Diffuse Phosphateinträge in das Stillgewässer Seeburger See – Aktuelle Belastung und Strategien zur Minderung. Vortrag auf dem Niedersächsischen Gewässerforum des NLWKN vom 1. – 3.9. 2009 in Hildesheim.
- Tiessen, H. and Moir, J.O. (1993). Characterization of available P by sequential extraction. In M.R. Carter (ed.) Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science, Lewis, Boca Raton, Fla. Pp 75-86.