

# P-Dynamik und Abschätzung des P-Rückhaltes in Sedimenten von Seen im Einzugsgebiet der Warnow, einem norddeutschen Tieflandfluss

Barbara Deutsch, Tim G. Hoffmann und Dietmar Mehl (Bützow)

## Zusammenfassung

Fünf Seen im Einzugsgebiet der Warnow in Mecklenburg-Vorpommern wurden einmal pro Saison auf die Verteilung verschiedener Phosphor-Spezies in den Sedimenten und der Wassersäule hin untersucht, um abzuschätzen, bei welchen Seen noch ein Phosphorrückhalt in den Sedimenten stattfindet und welche Seen als Phosphor-Emitter fungieren. Dazu wurden DRP-Freisetzungsraten bestimmt und zu abgeschätzten P-Sedimentationsraten in Beziehung gesetzt. Zusätzlich wurde versucht, die physikalischen Parameter zu identifizieren, die die P-Dynamik in den Sedimenten kontrollieren. Als wichtigste physikalische Einflussgrößen konnten die bodennahe Wassertemperatur und der bodennahe Sauerstoffgehalt ermittelt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass von drei untersuchten Seen vermutlich nur noch ein See in der Lage ist, in seinen Sedimenten Phosphor zurückzuhalten.

**Schlagwörter:** Phosphor, Phosphordynamik, Mecklenburg-Vorpommern, Warnow, Phosphorrückhalt, Sedimente, Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt

DOI: 10.3243/kwe2019.03.002

## Abstract

### P dynamics and estimation of P reserves in lake sediment in the basin of the Warnow, a lowland river in northern Germany

Five lakes in the Warnow basin in Mecklenburg-West Pomerania were analysed once each season to look at the distribution of different phosphorous species in sediment and the water column in order to assess which lakes still have phosphorous reserves in sediment and which lakes emit phosphorous. To this end, rates of release were determined for DRP and correlated with estimated P sedimentation rates. Moreover, an attempt was made to identify physical parameters that control P dynamics in sediment. Water temperature and oxygen content near the surface were identified as the most important physical parameters. Moreover, research found that just one of the three reviewed lakes is likely in a position to store phosphorous in its sediment.

**Key words:** phosphorous, phosphorous dynamics, Mecklenburg-West Pomerania, Warnow, phosphorous reserves, sediment, water temperature, oxygen content

## Einleitung

In Seen sind Austauschprozesse von Phosphor zwischen den Sedimenten und der Wassersäule ein wichtiger Faktor, der die Konzentrationen von Phosphor in der Wassersäule und somit die Intensität von Phytoplanktonblüten und, bei durchflossenen Seen, die Höhe des Phosphor-Exportes in nachfolgende Gewässer mitbestimmen [1, 2]. Dabei gibt es verschiedene Faktoren, die diese Austauschprozesse kontrollieren, wie zum Beispiel die Redox-Bedingungen, die Konzentrationen von P-bindenden Substanzen im Sediment, die Temperatur, der pH-Wert, aber auch im Sediment lebende Organismen [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Für lange Zeit galt die Konzentration von Sauerstoff an der Sediment-Wasser-Grenzschicht als der kontrollierende Faktor

für die Freisetzung von Phosphor aus dem Sediment, wobei es während anoxischer Bedingungen zu einer Freisetzung von DRP (dissolved reactive phosphorus, gelöster reaktiver Phosphor) kommt, welcher unter oxidischen Verhältnissen an Eisenhydroxid gebunden ist und dadurch im Sediment gespeichert wird [3, 4, 8].

Neuere Untersuchungen zeigen, dass auch das Vorhandensein von natürlich hohen Konzentrationen P-bindender Substanzen, wie z. B. Aluminiumhydroxide in den Sedimenten, die P-Freisetzung aus dem Sediment auch bei anoxischen Bedingungen minimieren kann [9, 10]. Auch die Temperatur bestimmt in starkem Maße, wieviel gelöste Phosphorverbindun-

gen aus organischem Material freigesetzt werden, da sie direkten Einfluss auf die Remineralisierungsrate nimmt [5]. Weiterhin diskutiert wird ein Einfluss von erhöhten Nitratkonzentrationen, die zu einer Erhöhung der DRP-Sorptionsfähigkeit der Sedimente führen, da Eisen überwiegend in oxidierter Form vorliegt [11]. Andererseits wurde jedoch berichtet, dass es durch Nitrat zu einer Stimulierung der mikrobiellen Aktivität und damit zu einer verstärkten P-Freisetzung aus dem Sediment kommen kann [12, 13]. Auch hohe pH-Werte im überstehenden Wasser können zu einer verstärkten DRP-Freisetzung aus dem Sediment führen, da es zu einem Austausch von OH<sup>-</sup>-Ionen mit PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen kommen kann [5].

Unter Normalbedingungen fungieren Sedimente von Seen als eine Phosphor-Senke [8, 14]. Die Phosphor-Retention erfolgt dabei sowohl durch das Absedimentieren von partikulärem Phosphor in Richtung Sedimentoberfläche als auch durch die Aufnahme von P durch Pflanzen [15]. Gleichzeitig kommt es zu einem Transport von gelöstem Phosphor, welcher zum Beispiel durch Remineralisierungsprozesse aus organischen P-Verbindungen freigesetzt wird, aus dem Sediment in die Wassersäule [15]. Inwieweit in stark von P-Einträgen belasteten Einzugsgebieten, wie dem Einzugsgebiet der Warnow, die P-Retentionsfähigkeit von Seen noch vorhanden ist, wird diskutiert. Im Rahmen der im PhosWaM-Teilprojekt 2.1 (Retention von Phosphor in Fließgewässern und Seen) durchgeführten Untersuchungen soll diese Frage anhand von saisonalen Messungen der diffusiven P-Freisetzungsraten, sowie der Gehalte von HCl-extrahierbarem Phosphor (HCl-P) und Gesamtphosphor (TP) in den Oberflächensedimenten beantwortet werden. Durchgeführt wurden die Untersuchungen zwischen August 2016 und Mai 2017 in fünf Seen im Einzugsgebiet der Warnow, einem norddeutschen Tieflandfluss, der durch ein stark landwirtschaftlich geprägtes Einzugsgebiet fließt und in Rostock-Warnemünde in die Ostsee mündet.

Zusätzlich zu der, im Rahmen dieser Veröffentlichung präsentierten, saisonalen Untersuchung zur P-Dynamik in Seen, wurde in einer weiteren Studie die räumliche Variabilität der P-

Dynamik in verschiedenen Tiefenzonen eines einzelnen Sees untersucht. Diese soll zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

## Material und Methoden

### Untersuchungsgebiet

Die untersuchten Seen liegen im Einzugsgebiet der Warnow (Mecklenburg-Vorpommern), welches eine Fläche von 3041 km<sup>2</sup> umfasst (Abbildung 1). Die Warnow besitzt eine Länge von 143 km und mündet in Rostock Warnemünde in die Ostsee. Die Landnutzung im Einzugsgebiet ist dominiert von Ackerland (58 %), gefolgt von Wald (21 %) und Grünland (13 %) [16]. Insgesamt befinden sich 244 natürliche Standgewässer im Einzugsgebiet, die eine Größe von 10 ha oder größer aufweisen. Im Rahmen des PhosWaM-Projektes wurden die fünf Seen Trechower See, Großtessiner See, Barniner See, Rühner See und Hohensprenzer See untersucht.

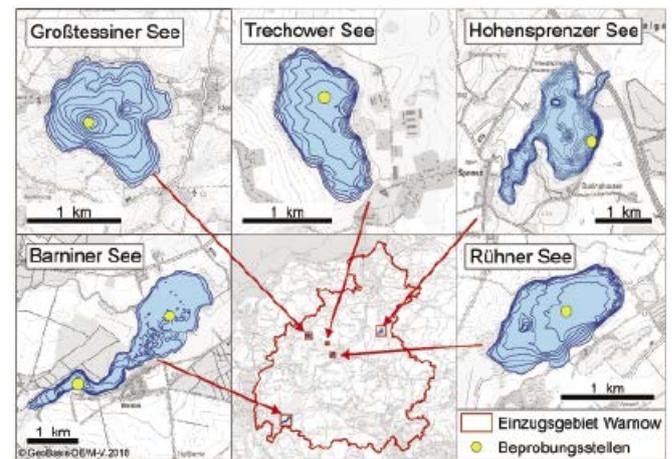


Abb. 1: Beprobte Seen und deren Lage im Einzugsgebiet der Warnow

See	Seefläche [ha]	max. Tiefe [m]	mittl. Tiefe [m]	Einzugsgebietsgröße [ha]	mittl. Verweilzeit [a]	Ökolog. Zustand	Chem. Zustand
Trechower See	28,0	6,7	4,2	697	-	-	-
Großtessiner See	121,1	11,9	3,9	1110	1,9	unbefriedigend	mäßig
Barniner See	254,8	7,5	2,1	23416	>0,1, <1,0	schlecht	mäßig
Rühner See	99,4	3,6	2,2	2746	0,5	schlecht	mäßig
Hohensprenzer See	224,0	17,3	7,0	1180	12,2	unbefriedigend	mäßig

Tabelle 1: Kenngrößen der untersuchten Seen

See	Landnutzung nach Corine (CLC 2012) in %			
	Ackerflächen	Grünland	Wald	Städtisch geprägt
Trechower See	50,7	17,5	26,6	1,2
Großtessiner See	59,1	23,5	7,2	1,8
Barniner See	60,5	17,5	17,2	2,5
Rühner See	53,0	16,5	21,9	3,8
Hohensprenzer See	50,2	10,4	17,9	1,8

Tabelle 2: Landnutzung im Einzugsgebiet der untersuchten Seen nach CLC (2012)

See	Sommer 2016	Herbst/Winter 2016	Winter/Frühjahr 2017	Frühjahr 2017
Trechow See	15.08.2016	14.11.2016	14.03.2017	27.04.2017
Großtessiner See	16.08.2016	16.11.2016	16.03.2017	-
Barniner See	17.08.2016	21.11.2016	21.03.2017	09.05.2017
Rühner See	18.08.2016	23.11.2016	23.03.2017	04.05.2017
Hohensprenzer See	-	-	28.03.2017	11.05.2017

Tabelle 3: Beprobungstermine

Ihre wichtigsten Charakteristika sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der ökologische Zustand liegt für alle Seen bei unbefriedigend bzw. schlecht, der chemische Zustand ist für alle Seen als mäßig eingestuft. Die Landnutzungsformen der Einzugsgebiete aller untersuchten Seen werden dominiert von Ackerflächen, die von 50,2 bis 60,5 % der Landnutzung in den Einzugsgebieten der Seen ausmachen [17] (Tabelle 2). Weitere wichtige Landnutzungsformen sind Wald, Grünland und, weit unbedeutender, städtisch-geprägte Flächen.

### Probenahmen

Die Probenahmekampagnen fanden viermal in der Zeit vom 15.08.2016 bis 11.05.2017 statt (Tabelle 3).

Aufgrund einer Schlechtwetterphase musste die Beprobung des Großtessiner Sees im Frühjahr 2017 ersatzlos gestrichen werden. Der Hohensprenzer See wurde erst im Jahr 2017 ins Messprogramm aufgenommen und konnte daher nur zwei Mal beprobt werden.

In jedem See wurden an der jeweils tiefsten Stelle ein Tiefenprofil mit einer MS5-Multiparametersonde genommen und so die Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffsättigung und Sauerstoffgehalt gemessen. Zusätzlich erfolgte in mehreren Tiefenstufen eine Entnahme von Wasserproben mit einem Ruttner-Schöpfer (Hydrobios). Abschließend wurden mit einem Sedimentcorer (Uwitec) ungestörte Sedimentproben genommen. Alle Proben wurden direkt nach der Probenahme ins Labor gebracht und dort aufgearbeitet. Beim Barniner See wurden nur die ersten zwei Untersuchungen an der tiefsten Stelle durchgeführt. Für die dritte und vierte Untersuchung wurde eine Probenahmestelle im östlichen flachen Seeteil beprobt (Abbildung 1).

### Probenaufarbeitung

Für die Bestimmung der Sedimentcharakteristika und der Gehalte von Gesamtphosphor und HCl-extrahierbarem Phosphor wurden die Sedimentproben in 2 cm hohe Schichten aufgeteilt. Die Sedimentproben wurden in 50 ml Falcontubes gefüllt und bei 4 °C im Kühlschranks bis zur weiteren Analyse aufbewahrt.

Die Entnahme von Porenwasser erfolgte über Rhizone (Rhizosphere Research, NL) aus vorgebohrten PVC-Sedimentkernen in 1 cm Tiefenschritten. Das Porenwasser wurde in 15 ml Falcontubes abgefüllt und bis zur weiteren Analyse bei -20 °C eingefroren.

Die Wasserproben wurden aufgeteilt, die Proben für Gesamtphosphor (TP) wurden unfiltriert, nach kräftigem Aufschütteln des Probebehälters in 50 ml Falcontubes umgefüllt. Die Proben für gelösten Phosphor (DP) und gelösten reaktiven Phosphor (DRP) wurden über vorgeglühte (3h, 450 °C) GFF-Filter filtriert und ebenfalls in 50 ml Falcontubes abge-

füllt. Die Wasserproben wurden bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren.

### Laboranalysen

Für die Bestimmung der Porosität, der Dichte sowie der Trockenraumdichte wurde ein vorgegebenes Sedimentvolumen von 2 ml zuerst feucht gewogen, bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend trocken gewogen. Der Gehalt an organischem Material wurde über den Glühverlust bei 550 °C bestimmt; zur Berechnung des organischen Kohlenstoffgehaltes wurde der Gehalt an organischem Material halbiert.

Die Bestimmung der Gesamtphosphorgehalte (TP) im Sediment erfolgte nach der Methode von Andersen [18]. Dabei werden etwa 100 mg der geglähten Sedimentprobe mit 25 ml 1N HCl für 15 Minuten auf einer Heizplatte gekocht. Nach Abkühlen wird das Sediment-Säure-Gemisch filtriert über GFF-Filter und die Probe wird auf 40 ml aufgefüllt. An der Probe wird anschließend der Gehalt an DRP spektrophotometrisch mit der Molybdänblau-Methode bestimmt bei 885 nm [19, 20] und über den Glühverlust und die Sedimenteinswaage wird der Gesamtphosphorgehalt des Sedimentes in mg P·g TM<sup>-1</sup> berechnet (TM = Trockenmasse)

Für die Mengenbestimmung des HCl-extrahierbaren Phosphors (HCl-P) werden ca. 100 mg des getrockneten Sedimentes für drei Stunden mit 25 ml 1N HCl auf dem Laborschüttler geschüttelt. Anschließend wird das Sediment-Säure-Gemisch filtriert und ebenfalls auf 40 ml aufgefüllt. Auch hier erfolgt die Bestimmung des SRP-Gehaltes über die Molybdänblau-Methode und die abschließende Berechnung des Gehaltes an HCl-P im mg P·g TM<sup>-1</sup> über die Sedimenteinswaage. Diese Methode dient der Bestimmung einer leicht extrahierbaren Fraktion des P, deren Zuordnung zu bestimmten Bindungsformen allerdings etwas problematisch ist. Mit ziemlicher Sicherheit enthalten sind: Fe<sup>3+</sup>-Phosphate (bzw. Fe-Oxide + PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) und Ca-Phosphate (Knochen, Phosphorit, ev. Apatit). Wahrscheinlich ist auch ein Teil des organisch gebundenen P dabei. Diese Einschätzung beruht auf Vergleichsmessungen mit dem Sedex-Verfahren [21] (Thomas Leipe, Leibniz Institut für Ostseeforschung, pers. com.).

Der Aufschluss von TP und DP zu DRP erfolgte mit einer alkalischen Peroxodisulfatlösung nach Koroleff [20] in einer Labormikrowelle. Die Konzentrationen von DRP wurden spektrophotometrisch mit der Molybdän-Blau-Methode bestimmt.

### Durchgeführte Berechnungen

Der diffusive DRP-Fluss zwischen den Sedimenten und der Wassersäule wurde über das 1. Ficksche Gesetz berechnet [22]. Die Größe des effektiven Diffusionskoeffizienten ist von der Temperatur abhängig und wurde für jede Station und jeden

Probenahmezeitpunkt über die Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt [23].

Das P-Rücklösungspotenzial wurde für die oberen 10 cm des Sedimentes berechnet. Dabei wurde die Gesamtmenge an HCl-extrahierbarem Phosphor berechnet, die sich in diesem Sedimenthorizont befindet. Über die Seefläche wurde anschließend das Rücklösungspotenzial in  $g\ P \cdot m^{-2}$  berechnet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Wassersäule

Alle Seen zeigten während der Probenahmen keine oder nur eine geringe Temperaturschichtung (Abbildung 2 A-E). Bodennah kam es im Barniner See während der Beprobung im August zu leicht niedrigeren Wassertemperaturen und im März wurden im Hohensprenzer See bodennah leicht erhöhte Temperaturen gemessen. Generell waren die Wassertemperaturen am höchsten im August und am niedrigsten im November. Sie lagen während aller Untersuchungen in einem Bereich zwischen 3,8 °C und 18,4 °C. Die Leitfähigkeitswerte schwankten zwischen 315 und 708  $\mu S \cdot cm^{-1}$  (Abbildung 2 F-J) und zeigten nur wenig Variabilität über die Wassertiefe. Die größten saisonalen Schwankungen in der Leitfähigkeit wurden am Rührner See festgestellt (Abbildung 2H) mit niedrigeren Leitfähigkeiten im August und November. Ein ähnliches Bild zeigte sich in den pH-Werten (Abbildung 2 K-O), die einen Bereich zwischen 5,45

und 9,67 umfassten. Auch hier zeigte der Rührner See die höchste saisonale Variabilität mit niedrigeren Werten im November, März und Mai und deutlich erhöhten Werten im August, die auch die höchsten gemessenen Werte im Rahmen dieser Untersuchung waren (Abbildung 2M). Generell zeigten die meisten Seen erwartungsgemäß die niedrigsten pH-Werte im November und höhere Werte in der produktiven Phase von März bis August, hervorgerufen durch eine verstärkte  $CO_2$ -Aufnahme der Primärproduzenten [24]. Die deutlich erhöhten Werte des Rührner Sees, die regelmäßig in den Sommermonaten vorkommen, werden durch eine fehlende Pufferkapazität des Sees erklärt, durch die es zu einer ausgeprägteren pH-Wert-Erhöhung durch die Primärproduktion kommt als in den anderen Seen [25]. Bei den Sauerstoffkonzentrationen kam es vor allem im August zu suboxischen und teilweise auch anoxischen Bedingungen in der Nähe des Gewässerbodens (Abbildung 2 P-T). Sowohl im Trechower, Großtessiner und Barniner See lag die Sauerstoffkonzentration in der bodennahen Wasserschicht bei  $0\ mg \cdot l^{-1}$ , im flachen Rührner See zeigten sich im August ebenfalls deutlich erniedrigte Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser von  $6\ mg \cdot l^{-1}$  (Abbildung 2R). Im Großtessiner

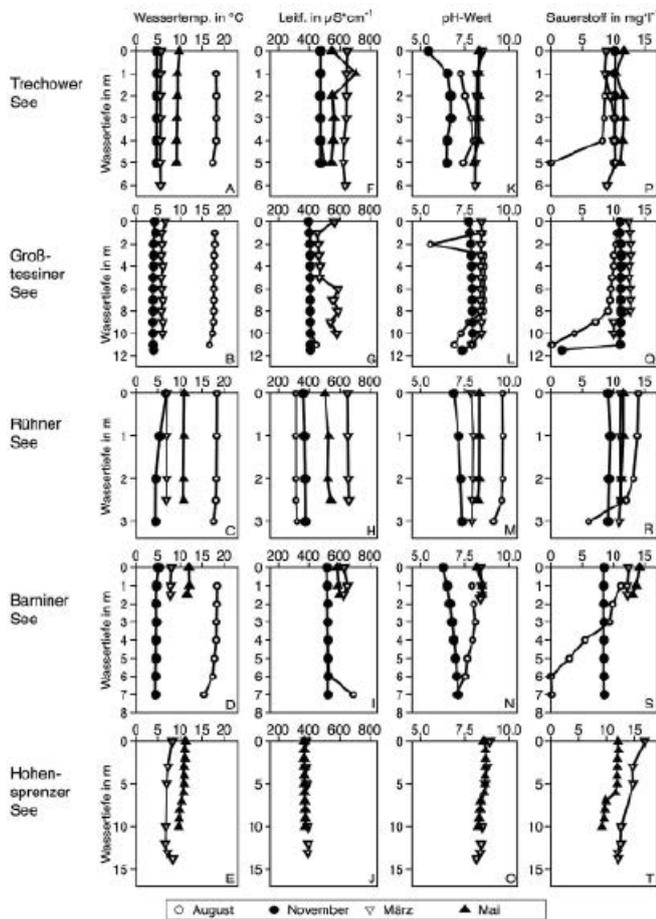


Abb. 2: Profile von Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und Sauerstoffgehalt in der Wassersäule der untersuchten Seen

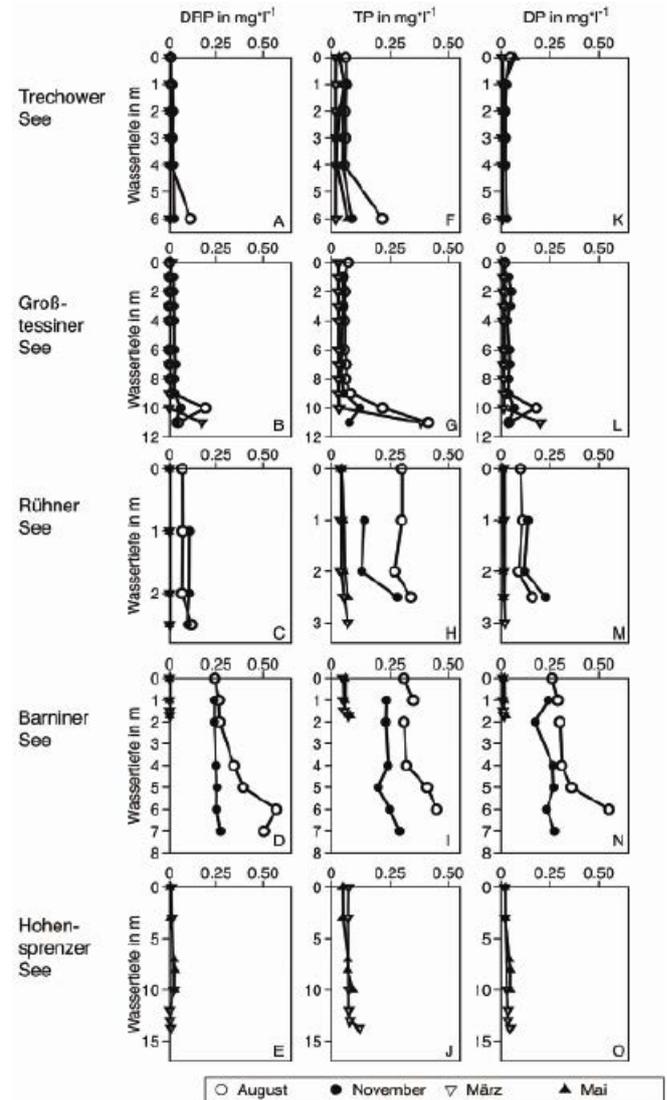


Abb. 3: Profile von DRP, TP und DP in der Wassersäule der untersuchten Seen

See, waren die geringen Sauerstoffkonzentrationen auch im November noch nachweisbar (Abbildung 2 Q).

Die Konzentrationen von DRP in der Wassersäule lagen für die meisten Seen unterhalb von  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Abbildung 3A-E). Nur bodennah wurden zeitweilig höhere Konzentrationen gemessen, was auf eine Freisetzung von DRP aus den Sedimenten hindeutet. Ausnahmen bildeten hier der Rühner See und der Barniner See (alte Station). In diesen beiden Seen wurden sowohl im August als auch im November über die gesamte Wassersäule DRP-Konzentrationen größer  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  gemessen. Im Barniner See erreichten die DRP-Konzentrationen im August bodennah sogar mehr als  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Bei den TP- und DP-Konzentrationen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den DRP-Konzentrationen (Abbildung 2 F-O). Auch hier finden sich erhöhte Konzentrationen in der Wassersäule vor allem im Rühner und im Barniner See. Daran wird deutlich, dass vor allem diese beiden Seen, die von allen untersuchten Seen auch das größte Einzugsgebiet besitzen, durch eine starke P-Belastung beeinträchtigt sind.

### Sedimente

Die Porosität der untersuchten Sedimente war bei allen untersuchten Seen hoch (Median zwischen 0,85 und 0,97), und für den Trechower, Großtessiner und Rühner See auch sehr einheitlich über den gesamten beprobten Sedimenthorizont. Lediglich die Sedimente im Barniner und Hohensprenzer See sind heterogener wobei das Sediment des Barniner Sees mit zunehmender Sedimenttiefe deutlich sandiger wurde, während der Hohensprenzer See vor allem räumlich sehr stark heterogene Sedimentverteilungen zeigt. Diese Heterogenität spiegelt sich auch im organischen Kohlenstoffgehalt der Sedimente wider. Während auch hier die Sedimente des Trechower Sees, Großtessiner Sees und des Rühner Sees sehr ähnliche und über den gesamten Tiefenhorizont homogene Gehalte an organischem Kohlenstoff zeigen (Mediane: 11,2 bis 13,2 %), sind sie im Barniner und Hohensprenzer See wieder sehr variabel (Median Barniner See 9,9 %, Hohensprenzer See 5,4 %).

Die höchste DRP-Konzentration im Porenwasser wurde im November 2016 im Barniner See gemessen (Abbildung 4). Über den gesamten Beprobungszeitraum zeigten vor allem der Großtessiner See und der Barniner See die höchsten DRP-Konzentrationen, wobei die Konzentrationen im Barniner See nach der Verschiebung der Station deutlich niedriger waren (Abbildung 4 C). Bei den meisten Seen zeigt sich ein Maximum in der DRP-Konzentration des Porenwassers in den obersten 10 cm des Sedimentes, die genaue Lage dieses Maximums variiert jedoch. Nah an der Sediment-Wasser-Grenzschicht liegt es im Barniner See und im Hohensprenzer See im März, etwas tiefer liegt es im Trechower See und im Großtessiner See. Im Rühner See ist während der gesamten Probenahmen kein solches Maximum zu beobachten (Abbildung 4 D). Dieser See zeigte auch durchweg die niedrigsten DRP-Konzentrationen im Porenwasser.

Die über die DRP-Konzentrationsgradienten an der Sediment-Wasser-Grenzschicht berechneten diffusive DRP-Flüsse sind ausnahmslos aus dem Sediment in die Wassersäule gerichtet. Sie schwanken zwischen  $0,02 \text{ mg DRP}\cdot\text{m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$  gemessen im Rühner See im Mai 2017 und  $19,17 \text{ mg DRP}\cdot\text{m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$  im Barniner See im November 2016 (Tabelle 4). Die letzte Rate liegt deutlich über den DRP-Freisetzungsraten, die in den an-

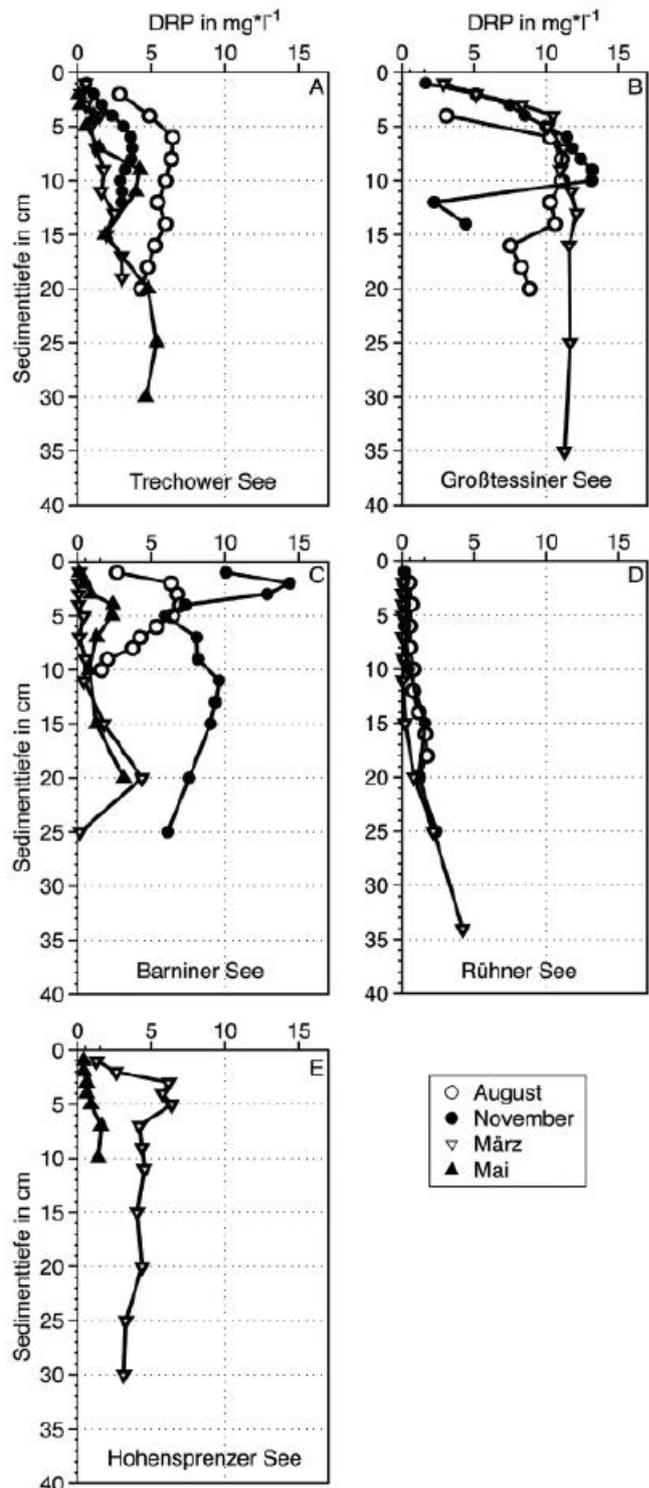


Abb. 4: DRP-Konzentration im Porenwasser

deren Seen gemessen wurden und beruht vor allem auf den sehr hohen DRP-Konzentrationen in den Oberflächensedimenten des Barniner Sees im November. Auch die im August gemessene diffusive DRP-Freisetzung im Barniner See überstieg noch die in den anderen Seen gemessenen Raten. Bei den meisten Seen zeigt sich eine Saisonalität in der DRP-Freisetzung, wobei die höchsten Raten im August, dem wärmsten Monat, gemessen wurden. Beim Großtessiner See kam es nach einer deutlich niedrigeren Rate im November nochmals im März zu

See	Diffusive P-Freisetzungsraten in mg DRP·m <sup>-2</sup> Tag <sup>-1</sup>				P-Rücklösungspotenzial in g P·m <sup>-2</sup>			
	August 2016	November 2016	März 2017	Mai 2017	August 2016	November 2016	März 2017	Mai 2017
Trechower See	7,82	1,07	1,06	0,09	15,0	5,7	11,0	14,3
Großtessiner See	5,85	3,07	5,63	-	11,9	6,1	7,4	-
Barniner See	8,13	19,17	0,23	0,24	17,6	7,1	21,7	22,7
Rühner See	1,24	0,08	0,04	0,02	7,7	5,6	7,8	7,1
Hohensprenzer See	-	-	2,68	0,59	-	-	12,0	28,6

Tabelle 4: DRP-Freisetzungsraten und P-Rücklösungspotenziale

einer ähnlich hohen Freisetzungsrate, wie sie im August gemessen wurde; im Trechower und Rühner See wurde kein zweites Maximum in der diffusiven DRP-Freisetzung beobachtet. Beim Hohensprenzer See, der nur im Jahr 2017 beprobt wurde, war die diffusive DRP-Freisetzung im März deutlich höher als im Mai. Hervorzuheben ist weiterhin, dass die berechneten Raten im Barniner See nach dem Wechsel von der tiefen zur flachen Station deutlich abgenommen haben, ob dies jedoch ein direkter Effekt des Stationswechsels ist, oder durch saisonale Unterschiede hervorgerufen wurde, lässt sich nicht eindeutig bestimmen.

Die mittleren Gehalte von Gesamtphosphor in der obersten Sedimentschicht von 0-10 cm lagen für allen Seen in einem Bereich von 0,3 bis 2,0 mg P·g TM<sup>-1</sup> (Abbildung 5 A-E). Während beim Trechower und Großtessiner See ein Minimum im TP-Gehalt im November ermittelt wurde, eventuell hervorgerufen durch eine vermehrte Freisetzung von P aus den Sedimenten in die Wassersäule über die Sommermonate, war im Rühner See ein Anstieg in den TP-Gehalten über den Beprobungszeitraum festzustellen. Ein ähnlicher Anstieg war auch für den Barniner See zu beobachten, allerdings muss auch hier die Stationsverlegung berücksichtigt werden, so dass lediglich ein Vergleich der Gehalte von August zu November beziehungsweise von März bis Mai möglich ist. Hier ist ein deutlicher Anstieg der TP-Gehalte von August zu November festzustellen, was auf eine starke Sedimentation von organischem Material aus der Wassersäule hindeuten könnte. Weiterhin muss auch berücksichtigt werden, dass die Sedimente im Barniner See sehr heterogen waren, und schon nach wenigen Zentimetern sehr sandig wurden. Eventuell könnte sich diese Heterogenität auch in den TP-Gehalten der Sedimente zu den unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten widerspiegeln. Im Hohensprenzer See (Abbildung 5 E) kam es von März zu Mai zu einem deutlichen Abfall der TP-Gehalte. Bei diesem See muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Sedimente räumlich sehr heterogen verteilt sind und dass schon bei kleinen Abweichungen von den Probenahmekoordinaten unterschiedliche Sedimente beprobt werden.

Die Gehalte von HCl-extrahierbarem P aus den Sedimenten variierten von 0,17 bis 1,12 mg P·g TM<sup>-1</sup> und machten 40 – 100 % des Gesamtphosphorgehaltes aus (Abbildung 5 A-E). Über die Gehalte von HCl-P, der, wie bereits im Methodenteil erwähnt, eine leicht extrahierbare Fraktion des Gesamt-P enthält, wurde für die obersten 10 cm des Sedimentes das P-Rücklösungspotenzial berechnet (Tabelle 4). Dies ist sowohl zwischen den Seen als auch im Jahresverlauf deutlichen Schwankungen unterworfen und reicht von 5,6 g P·m<sup>-2</sup> im Rühner See im November bis zu 28,6 g P·m<sup>-2</sup> im Hohensprenzer See im

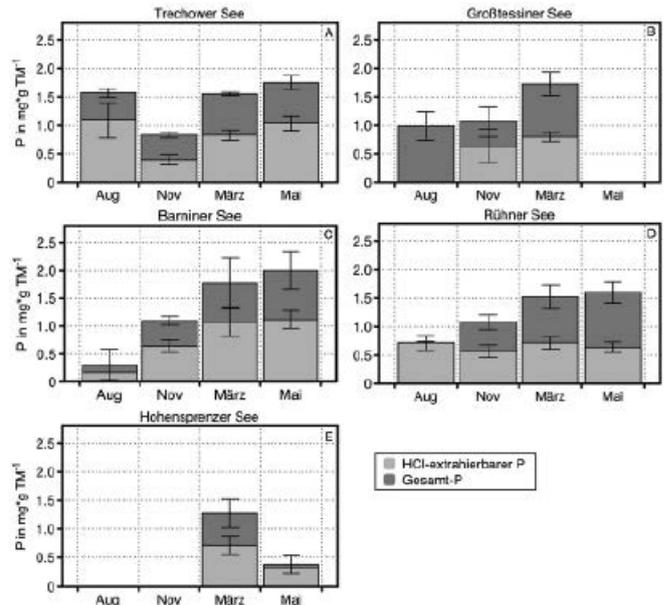


Abb. 5: Mittlere Konzentrationen sowie Standardabweichungen von Gesamtphosphor und HCl-extrahierbarem Phosphor in den obersten 10 cm des Sedimentes der untersuchten Seen

Mai. Bis auf den Hohensprenzer See zeigten alle untersuchten Seen die niedrigsten P-Rücklösungspotenziale im November. Das höchste Potenzial lag für den Trechower und Großtessiner See im August, für den Hohensprenzer See im Mai. Die geringsten saisonalen Schwankungen im P-Rücklösungspotenzial wurden für den Rühner See beobachtet.

Für drei der untersuchten Seen (Trechower See, Großtessiner See und Rühner See) ist es möglich, die berechneten diffusiven DRP-Flüsse und P-Rücklösungspotenziale sowie die P- und HCl-P-Gehalte der Sedimente zu den gemessenen physikalischen Parametern und anderen möglichen Einflussgrößen in Beziehung zu setzen. Auch wenn aufgrund der sehr kleinen Stichprobengröße keine statistische Absicherung möglich ist, so sind doch Tendenzen ableitbar. Sowohl für den Trechower See als auch für den Rühner See deutet sich eine negative Abhängigkeit der DRP-Freisetzungsraten von den Sauerstoffgehalten im Bodenwasser sowie eine positive Abhängigkeit zu den Bodenwassertemperaturen an. Zusätzlich scheint es für den Rühner See auch eine positive Abhängigkeit zum pH-Wert und zur Konzentration von Gesamtphosphor im Oberflächenwasser (1 m Wassertiefe) zu geben. Dies entspricht weitgehend den aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Für den Großtessiner See konnten keine solchen Abhängigkeiten gefunden werden. Außerdem wurde sowohl für den

Trechower als auch den Rühner See eine positive Abhängigkeit zwischen den Gehalten an organischem Kohlenstoff und dem Gehalt an HCl-P gefunden, was darauf hindeutet, dass ein großer Teil des organisch-gebundenen Phosphors in dieser Fraktion vorhanden sein muss. Für den Trechower See wurde zusätzlich ebenfalls noch eine positive Beziehung zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff und dem Gesamtphosphorgehalt der Sedimente gefunden, für den Großstessiner See jedoch eine negative. Auch für das P-Rücklösungspotenzial konnten Abhängigkeiten ermittelt werden. So wurde für den Großstessiner See eine starke positive Beziehung zwischen dem P-Rücklösungspotenzial und der DRP-Freisetzungsrate gefunden. Für den Trechower und Rühner See wurde eine starke positive, für den Großstessiner See jedoch eine starke negative Beziehung zwischen dem P-Rücklösungspotenzial und dem pH-Wert im Bodenwasser ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die hier untersuchten Seen kein eindeutiges Muster gefunden werden konnte, welche Faktoren die P-Dynamik in den untersuchten Seen beeinflussen. Ein wichtiger einflussnehmender Faktor auf die DRP-Freisetzung scheint auf jeden Fall die Wassertemperatur zu sein, die direkt die Remineralisierungsrate beeinflusst. Dies wurde ebenfalls in vier flachen Seen in Dänemark so beobachtet [26]. Auch die Sauerstoffkonzentration im Bodenwasser scheint für die hier untersuchten Seen eine wichtige Einflussgröße zu sein, wobei nicht ganz klar wird, warum sie nur die DRP-Freisetzung der zwei flachen Seen beeinflusst.

#### Fungieren die untersuchten Seen als Phosphor-Senke?

Um beurteilen zu können, ob die untersuchten Seen noch als Phosphor-Senke fungieren, muss der aus dem Sediment freigesetzte Menge Phosphor die auf die Sedimentoberfläche absinkende Menge an Phosphor entgegengesetzt werden. Damit ein See als P-Senke fungiert muss die sedimentierte Menge Phosphor größer sein als die aus dem Sediment freigesetzte Menge.

Da es beim Barniner See während der Beprobungsphase zu einem Stationswechsel kam und der Hohensprenzer See nur zwei Mal beprobt worden ist, wurden diese beiden Seen aus der nachfolgenden Betrachtung herausgenommen.

Um für jeden See eine jährliche P-Freisetzungsrate zu berechnen, werden die vier gemessenen P-Freisetzungsraten den vier phänologischen Jahreszeiten zugeordnet (August: Sommer, November: Herbst, März: Winter, Mai: Frühjahr) und mit der jeweiligen Anzahl Tage pro Jahreszeit multipliziert (Sommer: 89 Tage, Herbst: 68 Tage, Winter 113 Tage, Frühling: 95 Tage, Quelle: [https://naturwissenschaften.ch/topics/seasons/phenological\\_calendar](https://naturwissenschaften.ch/topics/seasons/phenological_calendar)). Dadurch ergeben sich für die Seen folgende jährliche DRP-Freisetzungsraten: Trechower See: 897 mg·m<sup>-2</sup>, Großstessiner See: 1901 mg·m<sup>-2</sup> und Rühner See 122 mg·m<sup>-2</sup>. Aufgrund der Tatsache, dass beim Großstessiner See die letzte Beprobung witterungsbedingt ausgefallen ist, wurden für alle Mai-Berechnungen die Messungen vom März verwendet.

Da für die untersuchten Seen keine Daten zur P-Sedimentation vorliegen, soll versucht werden über einen alternativen Ansatz grob abzuschätzen, in wie weit die untersuchten Seen Phosphor zurückhalten oder freisetzen.

Dabei wird versucht, über die Menge an TP und partikulärem P (PP = TP – DP) in der Wassersäule zu den jeweiligen Probenahmeterminen ein maximales jährliches P-Sedimentati-

onspotenzial zu berechnen und dies zu den jährlichen DRP-Freisetzungsraten in Beziehung zu setzen. Dabei wird davon ausgegangen, dass zu jedem Probenahmetermin eine bestimmte Menge Phosphor in der Wassersäule vorhanden ist, die potenziell absedimentieren kann. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Primärproduzenten, die sich in der Wassersäule befinden und die den Großteil des absedimentierenden Materials ausmachen, in einem Gleichgewicht befinden. Von außen, über die Zuflüsse zugeführter Phosphor wird in gleicher Menge über die Abflüsse abgeführt und von abgebauten Zellen freigesetzter Phosphor wird umgehend wieder assimiliert. Über Multiplikation der in der Wassersäule vorhandenen P-Menge mit dem Wasservolumen des Sees wird eine Gesamtmenge Phosphor berechnet, die sich zum jeweiligen Probenahmezeitpunkt in der Wassersäule befunden hat und absedimentieren kann. Somit ergibt sich für jede der vier Jahreszeiten ein P-Pool, von dem angenommen wird, dass er zum Ende der Saison absedimentiert. Durch Aufsummieren der einzelnen P-Mengen und Division durch die Seefläche ergibt sich eine jährliche P-Sedimentationsrate in mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>. Berechnet man diese über die Gehalte von Gesamtphosphor in der Wassersäule, liegt sie für den Rühner See mit 2191 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> am höchsten. Die niedrigste P-Sedimentationsrate wurde für den Großstessiner See berechnet. Sie liegt bei 633 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>. Dazwischen liegt mit 790 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> die jährliche P-Sedimentationsrate für den Trechower See. Führt man die Berechnungen der P-Sedimentationsraten anstelle von TP mit den Gehalten von partikulärem Phosphor durch, so sind sie deutlich geringer (Großstessiner See: 284 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>, Trechower See: 470 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>, Rühner See 1052 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>).

Inwieweit unsere Abschätzungen zur P-Sedimentation realistisch sind, lässt sich anhand eines Vergleiches der von uns berechneten mittleren P-Sedimentationsraten mit Daten von vergleichbaren Seen beurteilen. Die mittleren täglichen P-Sedimentationsraten, berechnet mit den TP-Gehalten, für die drei untersuchten Seen liegen zwischen 1,7 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> (Großstessiner See) und 6,0 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> (Rühner See). Berechnet man die P-Sedimentationsraten über die PP-Gehalte liegen sie deutlich niedriger in einem Bereich von 0,8 – 2,9 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Bloesch & Sturm [27] ermittelten für den eutrophen Zuger See jährliche P-Sedimentationsraten zwischen 5,2 und 7,2 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, die deutlich über den von uns berechneten Raten für den Großstessiner und Trechower See liegen. Für den mesotrophen Lake Washington präsentierten Birch et al. [28] mittlere tägliche P-Sedimentationsraten von 3,0 – 9,3 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Für die zwei oligotrophen Seen Lake Mouse und Lake Ranger geben Hudson & Taylor [29] mittlere Sedimentationsraten von 0,81 bzw. 0,84 mg P·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> an. Damit wird deutlich, dass bei den von uns berechneten P-Sedimentationsraten hauptsächlich die über die TP-Konzentrationen berechneten realistisch erscheinen.

Setzt man diese maximal möglichen P-Sedimentationsraten zu den berechneten P-Freisetzungen in Beziehung, so zeigt sich, dass – wenn überhaupt – lediglich der Rühner See noch in der Lage ist Phosphor in den Sedimenten zurückzuhalten (Differenz P-Sedimentationspotenzial – P-Freisetzung: 2068 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>), während bei den anderen Seen keine positive Bilanz mehr erreicht werden kann (Trechower See: -107 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>, Großstessiner See: -1268 mg P·m<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>). Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese Sedimentationsraten eine Maximalmenge darstellen, die theoretisch sedimentieren kann.

Die tatsächlichen Raten werden aber vermutlich niedriger sein, da zum Beispiel Remineralisierungsprozesse in der Wassersäule nicht berücksichtigt werden.

Auch wenn die hier gemachten Bilanzierungen recht überschlägig sind, so zeigt sich doch, dass die P-Freisetzung aus den See-Sedimenten eine substanzielle zusätzliche P-Quelle sein kann. Die von uns untersuchten Seen sind repräsentativ für einen Großteil der Seen im Einzugsgebiet der Warnow, daher kann davon ausgegangen werden, dass der freigesetzte Phosphor aus den Sedimenten auch als P-Quelle für die Ostsee in Frage kommt. Wieviel die Sedimente der Fließgewässer im Warnoweinzugsgebiet zur P-Retention beziehungsweise P-Freisetzung beitragen wird in einer weiteren Studie des Teilprojektes 2.1 im PhosWaM-Projekt untersucht.

### Literatur

- [1] Jones, R.J., Bachmann, R.W. (1976): *Prediction of phosphorus and chlorophyll levels in lakes*. Journal Water Pollution Control Federation, 48, 2176–2182.
- [2] Brett M.T. Benjamin, M.M. (2008): *A review and reassessment of lake phosphorus retention and the nutrient loading concept*. Freshwater Biology 53, 194–211.
- [3] Einsele, W (1936): *Über die Beziehungen des Eisenkreislaufes zum Phosphatkreislauf im Eutrophen See*. Archiv für Hydrobiologia 29: 664 – 686.
- [4] Mortimer, C. H. (1941): *The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes*. J. Ecol. 29: 280–329.
- [5] Jensen, H.S., Andersen, F.O. (1992): *Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow eutrophic lakes*, Limnology and Oceanography 37: 577–589.
- [6] Cornwell, J.C., & Owens, M. (1999): *Benthic Phosphorus Cycling in Lake Champlain: Results of an Integrated Field Sampling/Water Quality Modeling Study. Part B: Field Studies (Technical Report No. 34B)*. Grand Isle, VT: Lake Champlain Basin Program.
- [7] Bailey, E.M., Owens, M., Boynton, W. R., Cornwell, J. C., Kiss, E., Smail, P. W., Soulen, H., Buck, E., Ceballos, M. (2006): *Sediment Phosphorus Flux, pH Interactions in the Tidal Freshwater Potomac River Estuary*. Final Report. Technical Report Series No. TS-505-06-CBL. University of Maryland, Center for Environmental Science, 91 pages.
- [8] Hupfer, M., Lewandowski, J. (2008): *Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology*. Internat. Rev. Hydrobiol. 93: 415–432.
- [9] Kopa ek, J., Borovec, J., Hejzlar, J., Ulrich, K.-U., Norton, S. A., Amirbahman, A. (2005): *Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments*. Environ. Sci. Technol. 39: 8784–8789.
- [10] Kopa ek, J., Marešová, M. Hejzlar, J. (2007): *Natural inactivation of phosphorus by aluminum in preindustrial lake sediments*. Limnol. Oceanogr. 52: 1147–1155.
- [11] Ryding, S.O. (1985): *Chemical and microbiological processes as regulators of exchange of substances between sediments and water in shallow eutrophic lakes*. Internat. Rev. Hydrobiol. 70: 657–702.
- [12] Jansson, M. (1986): *Nitrate as a catalyst for phosphorus mobilization in sediments*. In P. G. Sly (ed.), *Sediment and water interactions*. Springer. 387–389.
- [13] Boström, B., Andersen, J. M., Fleischer, S., Jansson, M. (1988): *Exchange of phosphorus across the sediment-water interface*. Hydrobiologia 170: 229–244.
- [14] Vollenweider, R. A. (1976): *Advance in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication*. Mem Ist. Ital. Idrobiol. 33: 53–83.
- [15] Søndergaard, M. (2007): *Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration*. Doctor's dissertation. NERI, University of Aarhus, Denmark, ISSN: 1600-0048, 74 pages.
- [16] BUND (2018): *BIO-Modellregion Warnow, BUND Landesverband Mecklenburg-Vorpommern*, 28 Seiten, Datum des Downloads 10.08.2018. [https://www.bund-mecklenburg-vorpommern.de/fi-leadmin/mv/PDF\\_Dokumente/Warnowstudie2018\\_web\\_kl.pdf](https://www.bund-mecklenburg-vorpommern.de/fi-leadmin/mv/PDF_Dokumente/Warnowstudie2018_web_kl.pdf).
- [17] CLC (2012): *Corine Land Cover (CLC) 2012, Version 18.5.1 European Environment Agency (EEA) under the framework of the Copernicus programme*.
- [18] Andersen, J. M. (1976): *An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments*. Wat. Res. 16, 119–126.
- [19] Murphy, J., Riley, J. P. (1962): *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Anal. Chim. Acta 27 (Suppl. C), 31–36. Doi: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.
- [20] Koroleff, F. (1983): *Determination of phosphorus in Methods of Seawater Analysis*, 2nd Edn., eds K. Grasshoff, M. Ehrhardt, and K. Kremling (Weinheim: Verlag Chemie), 125–138, 168–169.
- [21] Ruttenberg, K. C. (1992): *Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments*. Limnol. Oceanogr. 37: 1460–1482.
- [22] Lavery, P.S. Oldham, C.E. Ghisalberti, M. (2001): *The use of Fick's First Law for predicting porewater nutrient fluxes under diffusive conditions*. Hydrological Processes 15, 2435–2451.
- [23] Li, Y.-H. & Gregory, S. (1974): *Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments*. Geochim & Cosmochim Acta 38, 703–714.
- [24] Talling, J.F. (2010): *pH, the CO<sub>2</sub> system and freshwater science*. Freshwater Reviews 3, 133–146. DOI: 10.1608/FRJ-3.2.156.
- [25] StALU-MM (2014): *Gutachten Rühner See 2014*, Staatliches Amt für Landwirtschaft und Umwelt Mittleres Mecklenburg, Abteilung Naturschutz, Wasser und Boden, Dezernat 43 (WRRRL, Gewässerkunde), 10 Seiten.
- [26] Skovgaard Jensen, H., Østergaard Andersen, F. (1992): *Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes*. Limnol. Oceanogr. 37, 577–589.
- [27] Bloesch, J., Sturm, M. (1986): *Settling flux and sinking velocities of particulate phosphorus (PP) and particulate organic carbon (POC) in Lake Zug, Switzerland*. In: *Sediments and Water Interactions*. P.G. Sly (ed.), 481–490.
- [28] Birch, P. B., Barnes, R. S., Spyridakis, D. E. (1980): *Recent sedimentation and its relationship with primary productivity in four western Washington lakes*. Limnol. Oceanogr. 25 (2), 240–247.
- [29] Hudson, J. J., Taylor, W. D. (2005): *Phosphorus sedimentation during stratification in two small lakes*. Arch. Hydrobiol. 162: 309–325.

### Autoren

Dr. rer. nat. Barbara Deutsch  
 Dr. rer. nat. Tim G. Hoffmann  
 Dr. rer. nat. Dr. agr. Dietmar Mehl  
 biota – Institut für ökologische Forschung und Planung GmbH  
 Nebelring 15, 18246 Bützow

E-Mail: [postmaster@institut-biota.de](mailto:postmaster@institut-biota.de)

