



NITROLIMIT

Stickstofflimitation in Binnengewässern

Ist Stickstoffreduktion ökologisch sinnvoll
und wirtschaftlich vertretbar?

Diskussionspapier
Band 3, September 2014

**Gelöste organische
Stickstoffverbindungen in Seen -
Vorkommen und Wirkung**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Impressum

Herausgeber:
Projekt NITROLIMIT
c/o Brandenburgische Technische
Universität Cottbus - Senftenberg
Lehrstuhl Gewässerschutz
Forschungsstelle Bad Saarow
Seestraße 45
15526 Bad Saarow

Kontakt:
info@nitrolimit.de

Redaktion:
Claudia Wiedner, Jeanette Schließ

Autoren:
Dorothea Fiedler, Jan Köhler

Fotos:
Dorothea Fiedler, Claudia Wiedner,
Ingo Henschke, Jacqueline Rücker

Weitere Informationen unter:
www.nitrolimit.de

NITROLIMIT

Stickstofflimitation in Binnengewässern –

Ist Stickstoffreduktion ökologisch sinnvoll und wirtschaftlich vertretbar?

Projektförderung:

NITROLIMIT wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmenprogramm „Forschung für Nachhaltige Entwicklungen“ (FONA) im Schwerpunkt „Nachhaltiges Wassermanagement“ (NaWaM) gefördert.

Förderkennzeichen: 033L041 A-G (NITROLIMIT I), 0033W015A-N (NITROLIMIT II)

Laufzeit: 01.09.2010 bis 31.08.2013 (NITROLIMIT I),
01.05.2014 bis 31.04.2016 (NITROLIMIT II)

Projektbegleitung: Projektträgerschaft Ressourcen und Nachhaltigkeit /
Projektträger Jülich

Projektpartner:



Brandenburgische Technische
Universität Cottbus - Senftenberg



Bundesanstalt für
Gewässerkunde



Kompetenzzentrum Wasser
Berlin gGmbH



Leibniz-Institut für Gewässer-
ökologie und Binnenfischerei



Technische Universität Dresden



Technische Universität Berlin

NITROLIMIT wird von weiteren Partnern unterstützt:

- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt (SenStadtUm) Berlin
- Berliner Wasserbetriebe (BWB)
- Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg (LUGV)
- Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern (MLUV)
- Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein (LLUR)
- Naturparkverwaltung Dahme-Heideseen (NP-DH)

NITROLIMIT I wurde von einem wissenschaftlichen Beirat beraten, der sich zu gleichen Teilen aus Wissenschaftlern und Interessenvertretern aus dem Bereich der Gewässerbewirtschaftung zusammensetzte.

Über NITROLIMIT

Der Großteil der deutschen Binnengewässer wird bis 2015 nicht den guten ökologischen Zustand erreichen, der von der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) gefordert wird. Bisher ging man davon aus, dass die Gewässergüte in erster Linie durch Phosphor bestimmt wird. In jüngster Zeit mehrten sich aber Hinweise, dass in vielen Gewässern auch Stickstoff eine entscheidende Steuergröße darstellt. Daher wurde die Reduzierung von Stickstoffeinträgen gefordert. Ob Stickstoffreduktion ökologisch sinnvoll ist, konnte aufgrund unzureichender Kenntnisse zur Umsetzung und Wirkung von Stickstoff zu Beginn des Projekts nicht eingeschätzt werden. Ebenso war wenig bekannt über die Kosten von Maßnahmen zur Reduktion von Stickstoffeinträgen aus punktuellen (beispielsweise Kläranlagen) und diffusen Quellen (beispielsweise aus der Landwirtschaft) sowie über Nutzen und Akzeptanz einer verbesserten Gewässergüte.

An diesem Punkt setzt NITROLIMIT an. Das interdisziplinäre Forschungsprojekt will dazu beitragen,

- die ökologische Bedeutung von Stickstoff für die Gewässergüte weiter aufzuklären,
- die Einträge von Stickstoff und seine gewässerinternen Umsetzungen weiter aufzuklären,
- die zukünftige Entwicklung der Gewässergüte bei verminderten Stickstoffkonzentrationen abzuschätzen,
- Kosten, Nutzen und Akzeptanz von Stickstoffreduktionsmaßnahmen zu analysieren, und
- regionale Konzepte zur Nährstoffreduktion in Modelleinzugsgebieten in Zusammenarbeit mit Maßnahmenträgern zu entwickeln.

Dadurch soll in NITROLIMIT eine fundierte wissenschaftliche Grundlage geschaffen werden, auf deren Basis Empfehlungen für eine nachhaltige regionale und überregionale Gewässerbewirtschaftung erarbeitet werden können.

NITROLIMIT Diskussionspapiere

Die Diskussionspapiere sollen aktuelle Forschungsergebnisse des NITROLIMIT Projekts zeitnah und kompakt interessierten Fachkollegen sowie Planungsbüros und Behörden zugänglich machen. Sie stellen Arbeitspapiere dar, die Impulse für den aktuellen Wissenschaftsdiskurs geben sollen. Als „work in progress“ spiegeln diese jedoch nicht notwendigerweise die Positionen aller Projektpartner wieder. Aufgrund der Kürze erheben die Diskussionspapiere nicht den Anspruch alle Teilergebnisse, methodischen Details oder einen kompletten Literaturüberblick zu geben.

Mithilfe ist gefragt

Ein Hauptanliegen dieses Diskussionspapiers ist es, Fachbehörden und Emittenten von organischen N-Verbindungen (Kläranlagenbetreiber, Landwirte) für die Wirkungen von DON auf das Algenwachstum und damit auf den ökologischen Zustand unserer Gewässer zu sensibilisieren sowie Fachkollegen dafür zu gewinnen, dass DON-Messungen in ihre Messprogramme aufgenommen werden.

[Über kritische Kommentare und Anregungen zu diesem Diskussionspapier freuen wir uns.](#)



Inhalt

| | |
|---|-----------|
| Einleitung und Ziele | 4 |
| Ergebnisse | 6 |
| 1. Verbreitung von DON in unterschiedlichen Seentypen | 6 |
| 2. Einfluss von DON auf das Wachstum von Algen | 8 |
| 3. Probleme der DON-Analytik | 11 |
| Diskussion und Schlussfolgerungen | 13 |
| Ausblick | 14 |
| Danksagung | 15 |
| Literatur | 16 |

Einleitung und Ziele

In NITROLIMIT wurde bisher gezeigt, dass nicht nur Phosphor (P) sondern auch Stickstoff (N) eine relevante Steuergröße der Gewässergüte darstellt. Dies ergab eine statistische Auswertung von Daten aus 373 Seen der Norddeutschen Tiefebene, nach der in nahezu der Hälfte der Seen die Algenbiomasse und damit die Gewässergüte durch N begrenzt wird. Eine Verminderung der N-Einträge ist also ökologisch sinnvoll. Daher wurden Zielwerte für N und P für verschiedenen Seentypen ermittelt und zwar jeweils für die gesamten Konzentrationen von N (TN) und P (TP). Sowohl für TN als auch für TP liegen die Zielwerte meist weit unter den derzeitigen Konzentrationen in den Seen. Die Zielwerte für TN weisen eine größere Variabilität und damit geringere Prognosesicherheit auf als die Zielwerte für TP (NITROLIMIT Diskussionspapier Band 1). Als Ursachen hierfür werden unter anderem diskutiert, dass der Anteil von gelösten organischen N-Verbindungen (DON) am TN und deren Nutzbarkeit durch Algen nicht bekannt sind, sowie Unsicherheiten bei der Analytik von TN bestehen.

Stickstoff liegt in Gewässern in vielen verschiedenen Formen vor (siehe Seite 5). Die Monitoringprogramme der Bundesländer erhoben bisher Daten zur Konzentration des gesamten Stickstoffs (TN) und der gelösten anorganischen N-Verbindungen (DIN). Auf diesen Daten basiert die oben genannte statistische Analyse. Studien aus anderen Ländern zeigen, dass DON einen relevanten Anteil an TN ausmachen kann (Berman & Bronk 2003). Die Konzentration der DON-Verbindungen, wie Harnstoff, Huminstoffe oder Aminosäuren, wurden bisher selten gemessen. Ebenso ist die Wirkung von DON auf das Wachstum von Algen und damit die Gewässergüte im limnischen Bereich bisher wenig erforscht. In der Vergangenheit ging man überwiegend davon aus, dass Algen DON-Verbindungen nicht nutzen können (Berman & Bronk 2003). Verschiedene Studien, überwiegend im marinen Bereich, zeigen jedoch, dass niedermolekulare DON-Verbindungen, wie Harnstoff und Aminosäuren, von Algen genutzt werden können (z.B. Antia et al. 1980, Berman & Chava 1999, Neilson & Larsson 1980, Wheeler et al. 1974). Für höhermolekulare DON-Verbindungen fehlen hierzu Informationen.

Sowohl für eine Verbesserung der N-Zielwerte als auch für die Planung von Maßnahmen zur Verminderung der N-Einträge sind daher Kenntnisse zum Vorkommen und der Wirkung von DON-Verbindungen bedeutsam.

Daher wurden in NITROLIMIT:

- die Konzentration von DON-Verbindungen in verschiedenen Gewässertypen quantifiziert und
- der Einfluss dieser DON-Verbindungen auf das Wachstum von Algen ermittelt.



TN Gesamtstickstoff (Total Nitrogen)

Summe aller im Wasser gelösten N-Verbindungen (DN) und des in Organismen und Partikeln gebundenen Stickstoffs.

DN Gesamter gelöster Stickstoff (Dissolved Nitrogen),

die Summe aus DIN und DON

DIN Gelöster anorganischer Stickstoff (Dissolved Inorganic Nitrogen)

NH_4^+ Ammonium

NO_3^- Nitrat

NO_2^- Nitrit

Nitrat und Ammonium gelangen aus dem Abfluss von Kläranlagen, der Landwirtschaft und auch aus der Luft (besonders bei Regen) in Gewässer. Nitrit ist ein kurzlebiges Zwischenprodukt, dessen Konzentration meist sehr gering ist.

DON Gelöster organischer Stickstoff (Dissolved Organic Nitrogen)

Harnstoff ist ein wichtiger Stickstoffdünger und wird von vielen Lebewesen als ein Endprodukt des Stoffwechsels von Stickstoffverbindungen produziert und im Urin ausgeschieden. Wichtige Harnstoffquellen sind daher gedüngte Felder, Kläranlagen und die Tierproduktion.

DFAA werden von Algen und Bakterien abgegeben und entstehen beim Abbau organischen Materials.
Freie Aminosäuren
(Dissolved Free Amino Acids)

DCAA sind komplexer als die freien Aminosäuren und entstehen beim Abbau organischen Materials.
Gebundene Aminosäuren
(Dissolved Combined Amino Acids)

Huminstoffe sind hochmolekulare heterogene organische Verbindungen, die beim Abbau von Pflanzen entstehen. Sie werden aus Böden, insbesondere aus Mooren, ausgewaschen oder lösen sich aus Falllaub oder Wasserpflanzen.

HMWS Biopolymere, die z.B. beim Zusammenbruch von Algenblüten freigesetzt werden (Proteine, Aminosäuren).
Hochmolekulare Komponenten
(High Molecular Weight Substances)

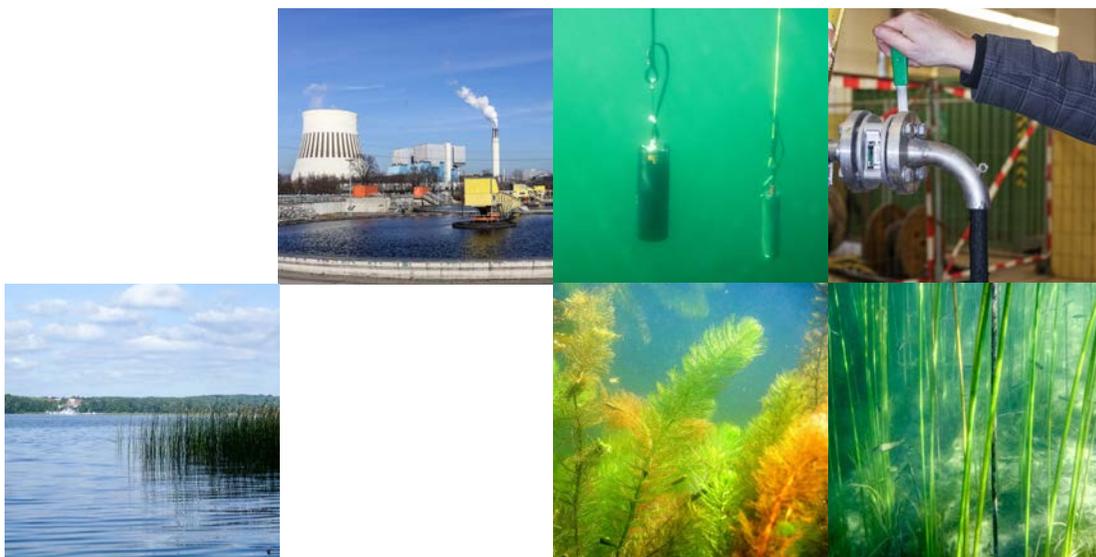
Ergebnisse

1. Verbreitung von DON in unterschiedlichen Seentypen

Die Konzentrationen von wesentlichen DON-Verbindungen wurden von 2011 bis 2013 in vier NITROLIMIT Modellgewässern untersucht:

- Scharmützelsee (meso - eutropher, tiefer dimiktischer See)
- Müggelsee (eutropher See mittlerer Tiefe, teils geschichtet, teils durchmischt)
- Langer See (eutropher flacher durchmischter See)
- Unterhavel (eutropher Flussee); (Untersucht wurde der Teilabschnitt mit den Probenahmestellen Pichelsdorfer Gmünd, Kälberwerder und Krughorn)

Für diese vier Seen sind die Konzentrationen von DON vergleichend zu den Konzentrationen von DIN in Abbildung 1 dargestellt (zur Methodik der N-Analytik siehe Seite 15). Die Gesamt-DON-Konzentration schwankte in allen vier Gewässern zwischen 0,4 und 0,6 mg N L⁻¹. Huminstoffe und die Gruppe der hochmolekularen Komponenten machten mit 80 - 93% den größten Anteil am Gesamt-DON aus. Auf Harnstoff entfielen 6 - 16% des DON und auf Aminosäuren (hier nicht dargestellt) meist unter 1%.



Die Konzentrationen der jeweiligen DON-Verbindungen sind innerhalb eines Gewässers über alle vier Jahreszeiten nahezu konstant. Dagegen weisen die Konzentrationen von Nitrat ein saisonales Muster auf mit hohen Werten im Winter und Frühjahr und deutlich niedrigeren Werten im Sommer. Die Ammonium-Konzentrationen sind meist niedriger und unterliegen einem weniger ausgeprägten Jahresgang als die von Nitrat (Abb. 1).

Durch den deutlichen Nitratrückgang im Sommer ist der relative Anteil von DON, mit Ausnahme der Unterhavel, größer als der relative Anteil von DIN. Im Scharmützelsee und im Langer See übertraf allein die Konzentration an Harnstoff die an DIN im Sommer deutlich (Abb. 2).

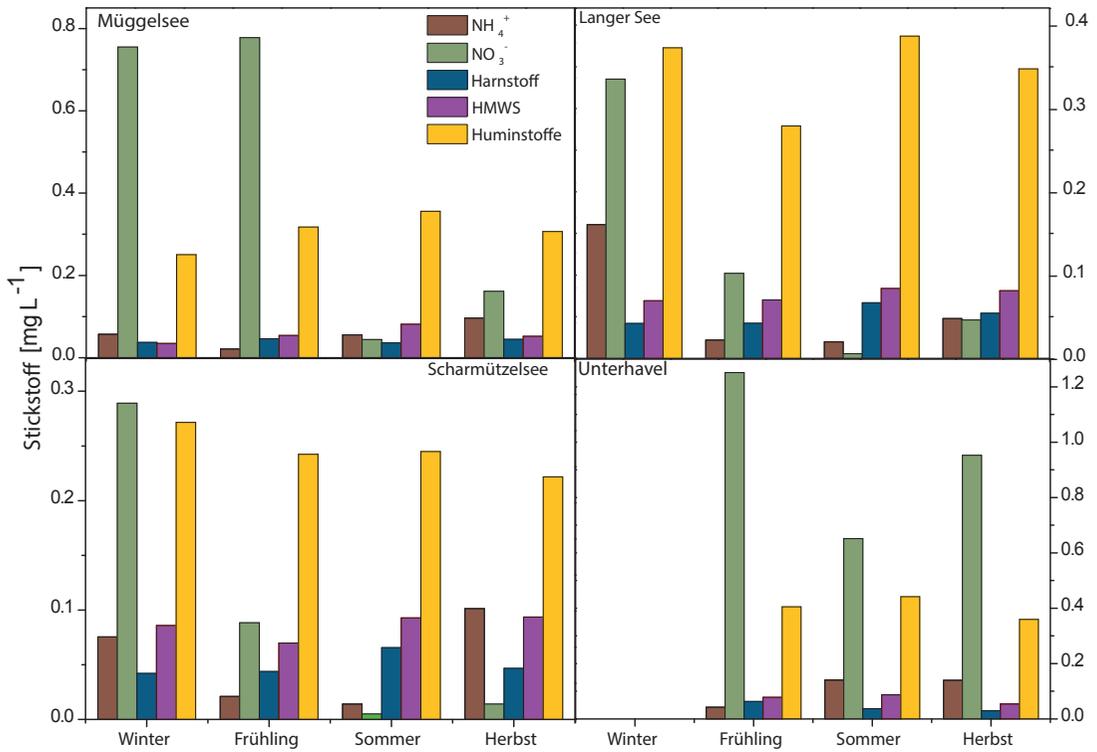


Abbildung 1: Konzentration von DON (Harnstoff, hochmolekulare Komponenten (HMWS), Huminstoffe) sowie DIN (NO₃⁻ und NH₄⁺) in den NITROLIMIT-Modellgewässern zu verschiedenen Jahreszeiten (Winter = Dezember-Februar, Frühling = März-Mai, Sommer = Juni-August, Herbst = September-November). Die Werte wurden über den Probenahmezeitraum (2011-2013) gemittelt. Für die Unterhavel wurden die Messwerte der drei Probenahmestellen gemittelt.

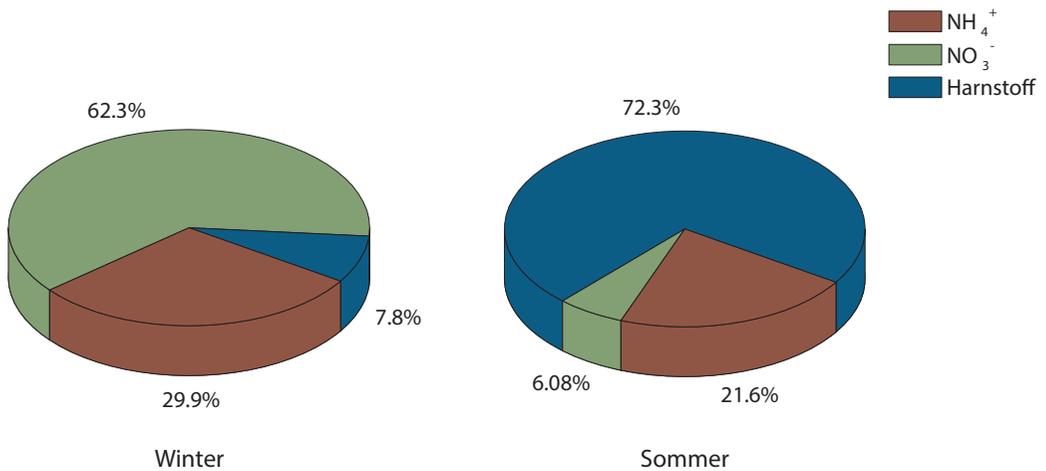


Abbildung 2: Prozentualer Anteil von Ammonium, Nitrat und Harnstoff an niedermolekularem gelöstem und damit algenverfügbarem Stickstoff im Langer See im Winter und im Sommer (Mittelwert 2011-2012).

2. Einfluss von DON auf das Wachstum von Algen

Um zu prüfen, wie DON-Verbindungen das Algenwachstum und damit die Gewässergüte beeinflussen, haben wir Experimente durchgeführt, in denen wir die wesentlichen DON-Verbindungen und Nitrat einzeln zu verschiedenen Kulturen von Algen einer Art sowie zu Gewässerproben mit einer natürlichen Algengemeinschaft (aus dem Müggelsee) zugeben haben.

Im Labor wurde beobachtet, wie sich die verschiedenen DON- bzw. DIN-Verbindungen innerhalb einer Woche auf die Entwicklung der Phytoplankton-Biomasse (gemessen als Chlorophyll a) auswirken. Je größer die Zunahme an Chlorophyll a desto größer ist der Einfluss der jeweiligen N-Verbindung auf die Phytoplankton-Biomasse und damit indirekt auch auf die Gewässergüte.

Wachstum von Algenkulturen in Abhängigkeit von verschiedenen DON-Verbindungen

Die Wachstumsraten der Algenkulturen nach Zugabe verschiedener DON-Verbindungen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Algen waren auf diese DON-Verbindungen als einzige N-Quelle angewiesen. Aus ihrer Wachstumsrate kann man also ableiten, ob sie die jeweilige DON-Fraktion aufnehmen und als alleinige N-Quelle nutzen können oder nicht. Im Allgemeinen wuchsen die Algen am besten mit Harnstoff und freien Aminosäuren. Huminstoffe als alleinige N-Quelle genühten nicht zum Wachstum. Anorganischer Stickstoff (Nitrat) führte teils zu geringerem (*Chlamydomonas*, *Cyclotella*, *Anabaena*), teils zu etwas höherem Wachstum als Harnstoff (*Microcystis*).

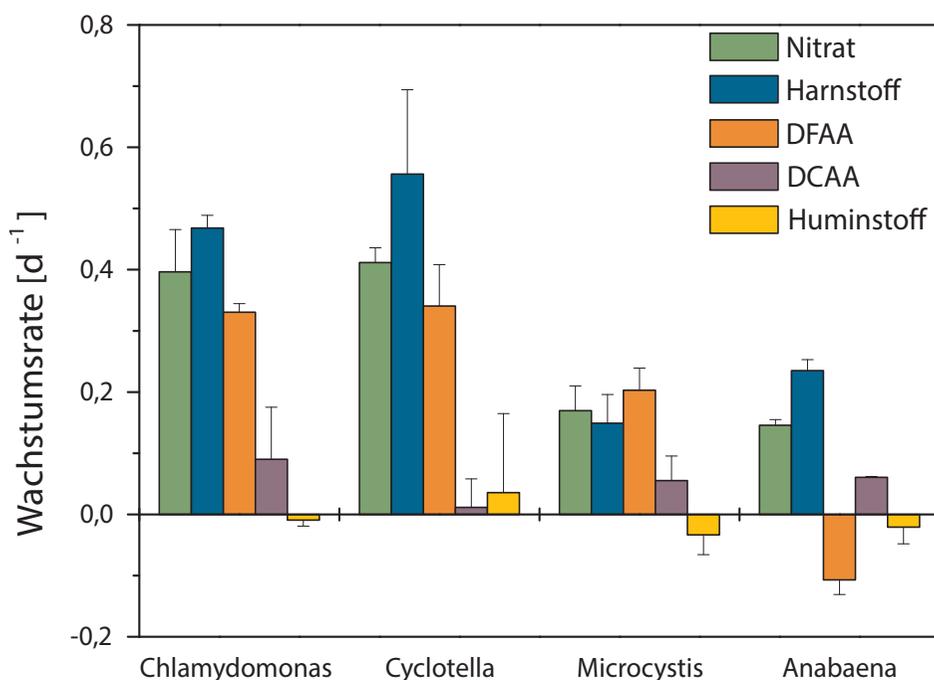


Abbildung 3: Wachstumsraten verschiedener Phytoplanktonarten (der Grünalge *Chlamydomonas spec.*, der Kieselalge *Cyclotella meneghiniana* und den beiden Cyanobakterienarten *Microcystis aeruginosa* und *Anabaena flos-aquae*) mit Harnstoff, freien Aminosäuren (DFAA), gebundenen Aminosäuren (DCAA), Huminstoffen sowie Nitrat jeweils als einzige Stickstoffquelle. Die Huminstoffe stammen aus der Fuchskuhle, einem Moorsee im Norden Brandenburgs.

Huminstoffe verschiedener Herkunft können sich in ihrer Zusammensetzung und ihrer Nutzbarkeit für Algen stark unterscheiden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Experimente mit Huminstoffen aus Kläranlagen und aus Gewässern mit unterschiedlichem Einzugsgebiet durchgeführt. Neben der Fuchskuhle, einem stark moorbeeinflussten See, wurden für unsere Versuche auch Huminstoffe aus dem waldumgebenen Stechlinsee, dem landwirtschaftlich beeinflussten Heinersdorfer See sowie einem Klärwerk (Waßmannsdorf) mittels reverser Osmose gewonnen (Abb. 4). Diese Huminstoffe unterscheiden sich bezüglich ihrer Struktur, des Stickstoffgehaltes oder auch ihres Alters. Huminstoffe aus Kläranlagen sind noch relativ wenig abgebaut, während sie in Seen schon über längere Zeiträume mikrobiell verändert wurden und überwiegend Bestandteile übrigblieben, die schwer nutzbar sind.



Abbildung 4: Modifiziertes RealSoft PROS reverse Osmose System zur Anreicherung von hochmolekularen organischen Verbindungen (insbesondere Huminstoffen) aus verschiedenen Gewässern.

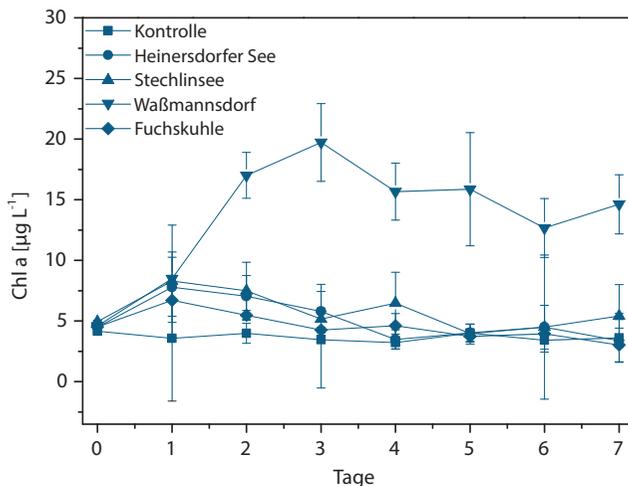


Abbildung 5: Änderung der Chlorophyll a-Konzentration bei *Cyclotella meneghiniana* mit Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft als einziger N-Quelle. Kontrolle = ohne N-Zugabe.

Am Beispiel der Diatomee *Cyclotella meneghiniana* wird der Unterschied in der Nutzbarkeit verschiedener Huminstoffe deutlich (Abb. 5). Die Huminstoffe aus der Kläranlage Waßmannsdorf führten zu einer starken Chlorophyll a-Zunahme, während die Huminstoffe aus allen untersuchten Seen nur geringfügig genutzt wurden.

Wirkung von DON und DIN auf die Algengemeinschaft im Müggelsee

Zusätzlich zu den Wachstumsversuchen mit Laborkulturen wurde auch die Wirkung der DON-Verbindungen auf Algengemeinschaften aus dem Müggelsee untersucht. Hierzu wurde monatlich das Phytoplankton über Gazefilter aufkonzentriert (Abb. 6) und dann mit den verschiedenen Verbindungen von DON und DIN versetzt. Die jeweils zugegebene N-Verbindung war dabei nicht die alleinige Stickstoffquelle, da das Algenkonzentrat auch noch etwas Müggelseewasser enthält. Die Reaktion des Phytoplanktons aus dem Müggelsee auf die Zugabe von DIN und DON ist in Abb. 7 beispielhaft für Diatomeen und Grünalgen im August 2012 dargestellt.



Abbildung 6: Gewinnung der Algen für den Nutzbarkeitsversuch (links) und Versuchsaufbau (rechts).

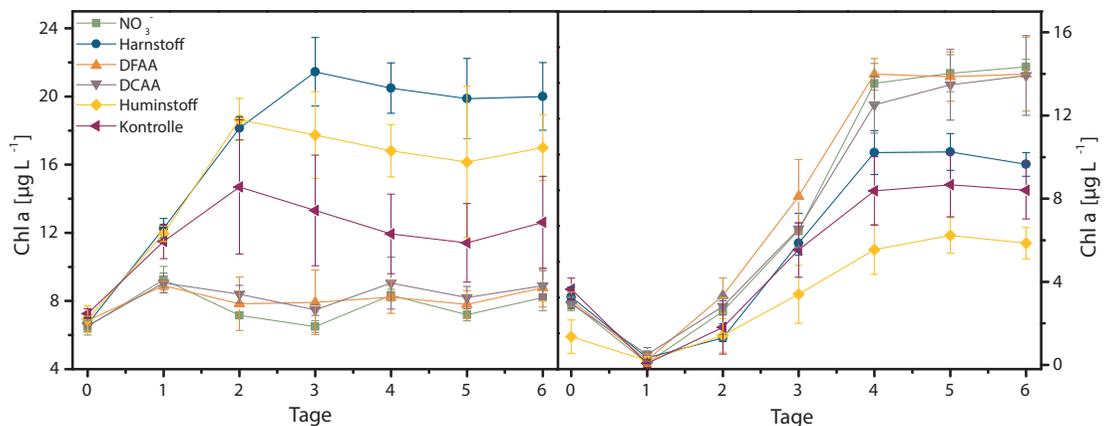


Abbildung 7: Wachstumsversuche mit Phytoplanktongemeinschaften aus dem Müggelsee im August 2012. Die Grafiken zeigen die Chlorophyll a-Zunahme in Abhängigkeit von der Stickstoffquelle bei Diatomeen (links) und Grünalgen (rechts). Kontrolle = ohne zusätzliche N-Zugabe.

Die Versuche mit natürlichen Phytoplanktongemeinschaften aus dem Müggelsee zeigen, dass Diatomeen und Grünalgen im Sommer (bei geringen Konzentrationen an DIN) verschiedene DON-Komponenten unterschiedlich gut nutzen konnten. Diatomeen zeigten eine Präferenz für Harnstoff und wuchsen schlechter mit freien Aminosäuren. Grünalgen wuchsen deutlich besser mit freien und gebundenen Aminosäuren als mit Harnstoff. Demnach kann die Verfügbarkeit unterschiedlicher DON-Verbindungen Einfluss auf die Zusammensetzung der Phytoplanktongemeinschaft nehmen. Bei hohen Nitratkonzentrationen, wie sie im Frühjahr typischerweise auftreten, hatte die Zugabe von DON keinen Effekt (hier nicht dargestellt) auf die Algenentwicklung, da zu diesem Zeitpunkt ausreichend Stickstoff zur Verfügung stand. Eine Reduktion des DIN-Eintrages würde zu einer zunehmenden Bedeutung von DON für Algen führen.

3. Probleme der DON-Analytik

DON wird, wenn überhaupt, meist als Differenz zwischen dem gesamten gelösten (DN) und dem anorganischem gelösten Stickstoff (DIN) ermittelt. DN wird dabei in gleicher Weise wie Gesamt-Stickstoff (TN) aufgeschlossen und gemessen, nur vom Filtrat anstatt von der Vollprobe. Ist der DIN-Anteil am DN höher als 60 % (Abb. 8, Graeber et al. 2012) wird der Fehler der berechneten DON-Werte ($=DN - NO_3^- - NO_2^- - NH_4^+$) bei den von uns getesteten Proben nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz unverträglich hoch. Der größte Fehler entsteht bei der DN-Bestimmung. Der hohe Nitratgehalt in den Wasserproben beeinflusst wahrscheinlich den Katalysator in dem verwendeten Hochtemperatur-Oxidationsverfahren, wobei die Ursachen dafür noch nicht gefunden wurden (Graeber et al. 2012).

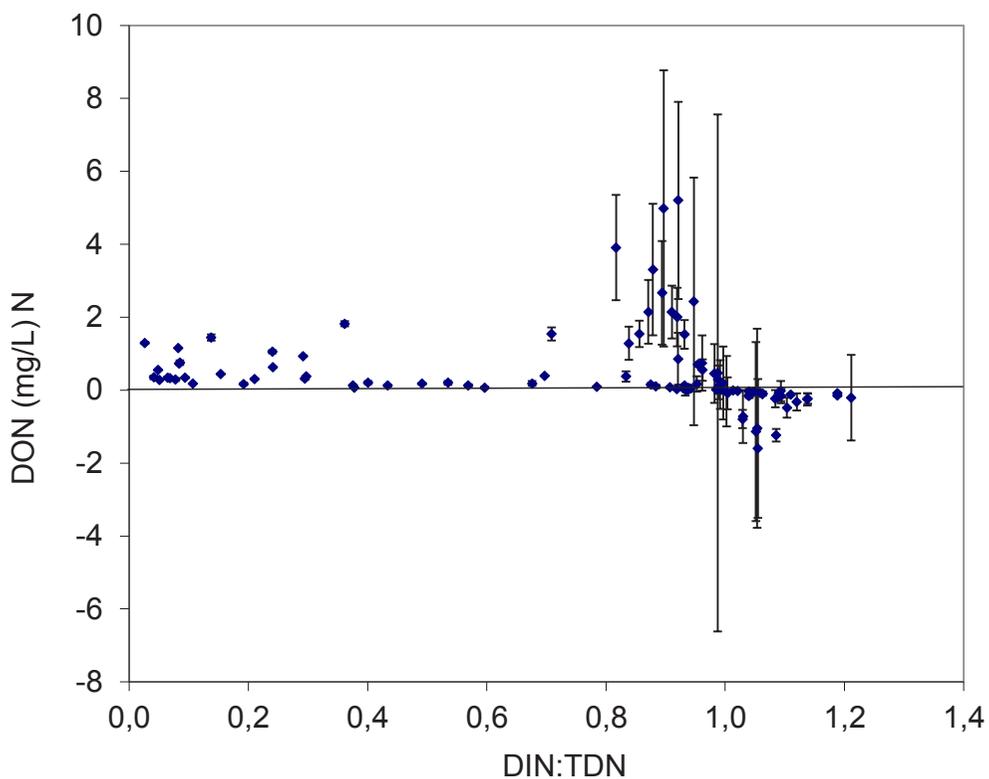


Abbildung 8: Berechnete DON-Konzentration (DN-DIN) bei verschiedenen Anteilen des DIN am DN (nach Graeber et al. 2012)



Ein spezielles Flüssigchromatographie-Verfahren (LC-OCD-OND von Dr. Huber, Karlsruhe, Abb. 9) erfasst Nitrat, Ammonium und die wesentlichen DON-Fraktionen getrennt (s. Abb. 10). Dieses direkte Verfahren führte bei Tests von Graeber et al. (2012) zu wesentlich besseren Wiederfindungsraten für zugegebene DON-Gemische bekannter Konzentration als das indirekte (DN-DIN-Differenz) Verfahren. Allerdings ist das chromatographische Verfahren erheblich zeitaufwendiger und das Messgerät bislang kaum verbreitet. In näherer Zukunft bleibt die Kombination aus direkter Messung wichtiger DON-Fraktionen (insbesondere von Harnstoff, siehe Seite 15) und der indirekten Abschätzung von Gesamt-DON als Differenz von DN und DIN der beste Kompromiss beim DON-Monitoring.

Abbildung 9: Flüssigchromatograph der Firma Huber zur Trennung gelöster organischer Verbindungen (LC-OCD-OND).

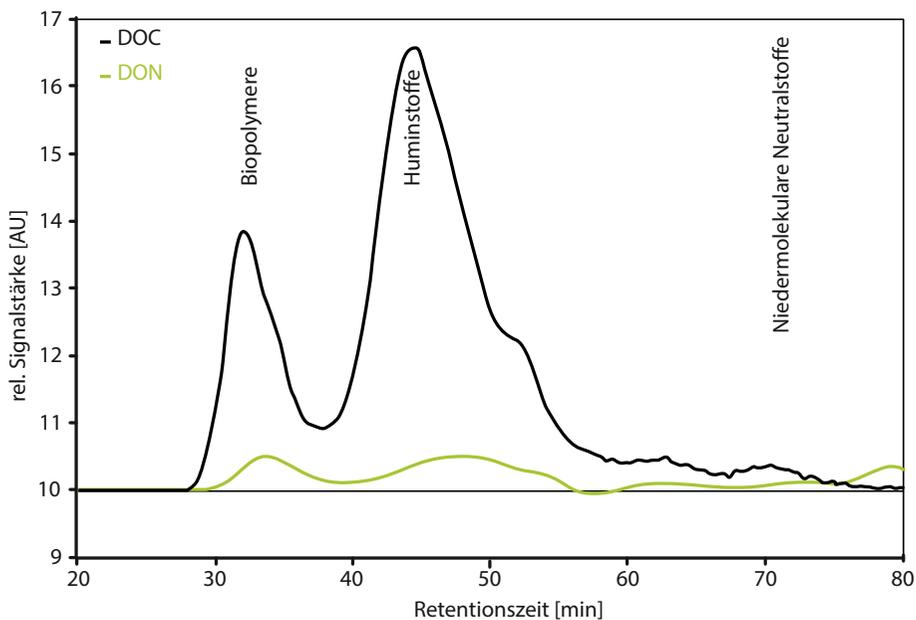


Abbildung 10: Beispiel-Chromatogramm des natürlichen organischen Materials aus dem Maxsee, gemessen mittels LC-OCD-OND. Der Peak von Biopolymeren ist durch den vorherigen Zusammenbruch des Phytoplanktons besonders groß. Die Peaks zeigen Biopolymere (hochmolekulare Substanzen), Huminstoffe sowie niedermolekulare Komponenten von DOC und DON.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Konzentration von Gesamt-DON betrug in den vier Modellseen im Jahresdurchschnitt 0.54 mg L^{-1} und übertraf damit die mittleren Konzentrationen von DIN ($0.11\text{-}0.35 \text{ mg L}^{-1}$) in allen Modellseen außer der Unterhavel. Huminstoffe und hochmolekulare Substanzen machen mit 80 - 93% den größten Anteil von DON aus, gefolgt von Harnstoff mit 6 - 16%. Die Konzentrationen von Aminosäuren sind so gering, dass ihnen im Folgenden keine weitere Bedeutung zugemessen wird.

Die DON-Verbindungen sind innerhalb der einzelnen Gewässer über alle vier Jahreszeiten nahezu konstant. Dagegen zeigen die DIN-Verbindungen, besonders Nitrat, ein saisonales Muster. Sie erreichen im Winter ihre höchsten Konzentrationen und liegen im Sommer im Bereich der Nachweisgrenze. Daher ist der relative Anteil von DON-Verbindungen an der TN-Konzentration im Sommer deutlich höher. Von den DIN-Verbindungen Nitrat und Ammonium weiß man, dass sie von Algen für ihr Wachstum gut genutzt werden können. Sie werden beim Aufbau der Algenbiomasse bis zum Sommer nahezu aufgebraucht, weshalb sie im Sommer häufig nicht mehr nachweisbar sind. Daher tritt nach unseren bisherigen Untersuchungen besonders im Sommer in vielen Gewässern eine Begrenzung der Algenbiomasse durch Stickstoff auf (NITROLIMIT Diskussionspapier, Band 1). Allerdings könnten die Algen von den weiterhin reichlich vorhandenen DON-Verbindungen profitieren, wenn sie diese nutzen können. Unsere Studie zeigte, dass die verschiedenen DON-Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen und unterschiedlich durch Algen nutzbar sind. Mit zunehmender Komplexität der DON-Verbindungen nimmt die Nutzbarkeit durch Algen ab. Als am besten nutzbar erwies sich Harnstoff. Dessen relativ konstante Konzentration im Jahresverlauf trotz seiner guten Nutzbarkeit ist überraschend und am ehesten durch rasche Nachlieferung, etwa durch bakteriellen Abbau höhermolekularer N-Verbindungen, erklärbar.

Die Nutzbarkeit von Huminstoffen hängt laut unseren ersten Untersuchungen auch von deren Ursprung und Alter ab. Während die frisch aus der Kläranlage Waßmannsdorf kommenden Huminstoffe von Algen für ihr Wachstum genutzt wurden, waren die schon länger in den untersuchten drei Seen befindlichen Huminstoffe kaum noch nutzbar.

Der hohe Anteil von Huminstoffen und hochmolekularen Substanzen am TN könnte eine Ursache für die große Variabilität der TN-Zielwerte zum Erreichen des guten ökologischen Zustandes sein (NITROLIMIT Diskussionspapier, Band 1). Diese Substanzen können überwiegend nicht gut von Algen zum Aufbau von Biomasse genutzt werden und führen daher bei der Analyse des Zusammenhangs zwischen Biomasse und TN zu einer erhöhten Streuung (der TN-Zielwert wird hierbei über eine Regressionsanalyse zwischen Biomasse und der TN-Konzentration abgeleitet). Theoretisch sollten die Konzentrationen aller DON-Verbindungen, die nicht durch Algen nutzbar sind, von der TN-Konzentration subtrahiert werden. Die so kalkulierten Konzentrationen von durch Algen nutzbarem Stickstoff sollten einen besseren statistischen Zusammenhang mit der Algenbiomasse aufweisen als TN. Damit könnte die Streuung der Stickstoff-Zielwerte vermindert werden.

Allerdings werden derartige Auswertungen erst möglich, wenn die Datenbasis zu algenverfügbaren DON-Verbindungen auf ähnlichem Niveau ist wie die zu DIN und TN. Zu letzteren liegen Daten für hunderte von Seen über mehrere Jahre vor, während Daten zu DON hier erstmals für vier Gewässer erhoben wurden.

Ausblick

In NITROLIMIT II wollen wir klären, ob Huminstoffe aus Kläranlagen allgemein von Algen genutzt werden können und in welchem Umfang Harnstoff aus Kläranlagen stammt. Dabei sollen die derzeit üblichen Klärwerkstechnologien hinsichtlich der Abgabe von algenverfügbaren DON-Verbindungen verglichen werden. Zur Optimierung der Klärwerkstechnologien mit dem Ziel verringerter Einträge von algenverfügbarem N in unsere Gewässer können wir nur erste Hinweise geben, die hoffentlich von Fachbehörden und Klärwerksbetreibern aufgegriffen und weiterentwickelt werden. Falls einzelne Technologien zu einer geringeren Abgabe dieser Verbindungen führen, soll deren Nutzung empfohlen werden. Die Projektergebnisse zur Nutzbarkeit von Harnstoff und gegebenenfalls Huminstoffen sollten durch die Wasserbehörden bei der Festlegung von ökologisch fundierten N-Grenzwerten für Klärwerksabläufe berücksichtigt werden.



Verallgemeinernde Schlussfolgerungen zur Bedeutung von DON in den verschiedenen Seentypen werden erst durch eine deutlich größere Datenbasis möglich werden. Deren Schaffung erfordert die Mithilfe der Landesbehörden, die für die Überwachung des Gewässerzustandes verantwortlich sind. Deshalb sind weitere Schwerpunkte unserer Arbeit in NITROLIMIT II die Unterstützung der Landeslabore bei der Etablierung der Analytik von Harnstoff (siehe Seite 15) und DON sowie die Zusammenstellung und Auswertung dieser Daten zu möglichst vielen Seen.



Harnstoffbestimmung:

Methode nach Mulvenna & Savidge (1992) und Goeyens et al. (1998) modifiziert von Schell & Zwirnmann, IGB

Chemikalien

(Reagenzien für 100 Bestimmungen):

- Reagenz A:** 0,653846 g Diacetylmonoxim und 0,007308 g Thiosemicarbazid in 20 ml Reinstwasser lösen
- Reagenz B:** 33,6 ml konz. H_2SO_4 (Merck), 26,4 ml Reinstwasser, 0,29 ml Fe(III)-Lösung (1g L^{-1}) mischen
- Durchführung:**
- 2,7 ml Wasserprobe und 0,192 ml Reagenz A und 0,615 ml Reagenz B in einer 1cm-Einmalküvette mischen und schütteln
 - 72 h bei Raumtemperatur im Dunkeln stehenlassen (Hinweis: lichtdicht abdunkeln!)
 - bei 520 nm messen
 - vor jeder Messreihe neue Kalibrierung (Blindwerte und Standards)
 - anhand des Mittelwertes und der Standardabweichung von 7 Blindwerten die Bestimmungsgrenze berechnen

Danksagung

Die LC-OCD-Messungen wurden von Dr. Elke Zwirnmann durchgeführt, die Harnstoffanalysen von Sarah Schell. Maria Badrian führte einige der Wachstumsversuche durch. Die Proben vom Scharmützelsee und Langen See wurden von der BTU Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Gewässerschutz, genommen, die von der Unterhavel vom Landeslabor Berlin-Brandenburg. Wir danken den Mitarbeitern des IGB-Chemielabors für die Analyse der anorganischen N-Verbindungen und den Partnern an der BTU und vom Landeslabor für die Probenahme und -aufbereitung.

Literatur

Antia, N. J., Berland, B. R., Bonin, D. J. (1980): Proposal for an abridged nitrogen turnover cycle in certain marine planktonic systems involving Hypoxanthine-Guanine excretion by ciliates and their reutilization by phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* 2, 97-103

Berman, T., Bronk, D. A. (2003): Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology* 31, 279-305

Berman, T., Chava, S. (1999): Algal growth on organic compounds as nitrogen sources. *Journal of Plankton Research* 21, 1423-1437

Graeber, D., Gelbrecht, J., Kronvang, B., Gücker, B., Pusch, M. T. & Zwirnmann, E. (2012): Technical Note: Comparison between a direct and the standard, indirect method for dissolved organic nitrogen determination in freshwater environments with high dissolved inorganic nitrogen concentrations.- *Biogeosciences*, 9, 4873–4884

Goeyens, L., Kindermans, M., Yusuf, A., Elskens, M. (1998): A room temperature procedure for the manual determination of urea in seawater. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 415-418

Mulvenna, P. F., Savidge, G. (1992): A modified manual method for the determination of urea in seawater using diacetylmonoxime reagent. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 34, 429-438

Neilson, A. H., Larsson, T. (1980): The utilization of organic nitrogen for growth of algae: physiological aspects. *Physiologia Plantarum*, 48, 542-553

NITROLIMIT Diskussionspapier, Band 1 (2013): Einfluss von Stickstoff und Phosphor auf die Gewässergüte von Seen

Wheeler, P. A., North, B. B., Stephens, G.C. (1974): Amino Acid Uptake by Marine Phytoplankters. *Limnology and Oceanography* 19, 249-259

Weitere Informationen finden Sie unter:

www.nitrolimit.de

www.fona.de