

*Bernd KWIATKOWSKI, Günter SCHLUNGBAUM, Elmar GRABERT*

## **Sedimentgütebewertung in hocheutrophen Gewässern mit Hilfe der ARAS SensorBSB Technik**

*In gekürzter Form als Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Limnologie (DGL) im September 1999 in Rostock gehalten*

### **Abstract**

The sediment oxygen demand is an important parameter for marking of the aquatic ecosystems. But it isn't taken into consideration sufficiently within modern evaluation systems of water. The measuring device ARAS SensorBSB enables a rapid determination of the biochemical oxygen demand. First extensive examinations for the application of the measurement system for the definitions of the SOD are presented in this article. Comparisons with classical methods occur with it. It is shown with the example "remedial action of the lake in Neustadt" that such a measurement system can be used profitably. Finally possibilities and limits of using of the ARAS SensorBSB in the aquatic ecology will be discussed.

### **1 Die Einbeziehung der Sedimente innerhalb moderner Gewässerbewertungssysteme**

Eine gesicherte, naturwissenschaftlich fundierte Bewertung der Beschaffenheit von Gewässern erfordert die Einbeziehung der Sedimente. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Sedimente durch Wechselwirkungen mit dem überstehenden Wasser den Wasserkörper sowohl nach qualitativen und quantitativen als auch nach räumlich/zeitlichen Gesichtspunkten beeinflussen.

Für hocheutrophe Gewässer ist die Wirkung des Sedimentkomplexes auf den Sauerstoffhaushalt von grundlegender Bedeutung, weil aerobe und anaerobe Bedingungen die Stoffkreisläufe und Energieflüsse unterschiedlich beeinflussen. So schließen sich gute Gewässerqualitäten und große Schlammakkumulationen in aquatischen Systemen grundsätzlich aus.

Die bisher üblichen Bewertungsverfahren berücksichtigen die Sedimente in der Regel nicht oder integrieren die Sedimentqualität nur indirekt über Sauerstoffkonzentrationsbestimmungen des Wasserkörpers:

- z. B. enthält die neue LAWA-Richtlinie (1998) für die Klassifikation der stehenden Gewässer weder die Sauerstoffverhältnisse noch die Sedimentstruktur
- z. B. gibt es erst jetzt Bemühungen die Fließgewässerklassifizierung nach dem Saprobiensystem durch eine parallel zu führende Sedimentaufnahme zu stützen (vgl. Gewässergüteatlas als Kartenanhang), vgl. FRIEDRICH (1997)
- lediglich in dem aus dem Jahr 1987 stammenden Bewertungsansatz für innere Küstengewässer in Mecklenburg-Vorpommern gehören die Verteilung und Qualitäten unterschiedlicher Sedimentstrukturen zur Bewertungsgrundlage. Gerade für die flachen, inneren Küstengewässer der südlichen Ostsee mit ihrer hohen Primärproduktion (PANKOW, 1994 und SCHIEWER, 1994) und den durch Aggregation begünstigten Absinken organischen Materials hat die Sauerstoffzehrung des Sediments eine große Bedeutung. Die Aufnahme von für Routinebestimmungen von Leistungsparametern der Sedimente ist für die Bewertung unbedingt erforderlich. Die Sedimentsauerstoffzehrung ist dafür durchaus geeignet, neben Strukturgrößen zur komplexen Aussagebestimmung.

Eine neue Qualität der Diskussion zu Gewässerbewertungsstrategien wird mit der kommenden EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) fokussiert. Hier soll die bisher bestehende Mehrgleisigkeit des europäischen Wasserrechts auf einen ökosystemaren Ansatz geführt werden.

Dabei wird das Gewässer als Einheit, d.h. Wasserkörper, Gewässerboden (Sedimente) mit den jeweiligen lebensraumtypischen Biozönosen und Umfeld, betrachtet. Aquatische Biotope sollen nicht durch administrative sondern durch natürliche Gegebenheiten abgegrenzt bzw. definiert werden (z. B. als Flußgebietseinheiten) (EU 9710/98 / EU 6404/99).

Dieser, aus ökosystemarer Sicht sicher zu begrüßende Ansatz, erfordert jedoch Anstrengungen bei der Konzeptionierung von aussagefähigen und ausführbaren Bewertungsverfahren, realisiert durch entsprechende Monitoringprogramme.

Insbesondere die für die künftige EU-Wasserrahmenrichtlinie vorgeschlagene Parameterbreite sowie die Meßhäufigkeit stehen jedoch noch in der Diskussion. SCHLUNGBAUM (1999) erachtet speziell für die Küstengewässer mit ihrer großen räumlichen/zeitlichen Variabilitäten aller Kriterien (vgl. hierzu u.a. SCHLUNGBAUM et al., 1994a/1994b sowie SCHLUNGBAUM und BAUDLER, 1999a/1999b) eine höhere Meßdichte, realisiert in speziellen Monitoringprogrammen für notwendig.

Außerdem sieht er die Notwendigkeit den für die flachen Küstengewässern besonders wichtigen Sedimentkomplex mit in das Bewertungssystem mit einzubeziehen (besonders in Tab. 5b der EU 9710/98 / EU 6404/99 bzw. Anhang IV -bei SCHLUNGBAUM, 1999). Diese Forderung betrifft Strukturparameter, aber auch Kenngrößen zur Spezifizierung einer Prozeßdynamik.

Als nicht hinreichend wird aber jene Vorgehensweise angesehen, die die aktuelle Sauerstoffkonzentration des Wasserkörpers als Nachweis bzw. indirektes Bewertungskriterium der Sedimentaktivität diskutiert.

Ein ähnlicher wissenschaftlicher Disput zur Beschreibung und Wertung des Sauerstoffhaushaltes innerhalb der WRRL existiert auch für stehende Gewässer (Gewässertyp: See), vgl. hier SCHLUNGBAUM und KRECH (1999).

Im hier vorliegenden Beitrag soll eine Meßtechnologie und ihre Anwendbarkeit vorgestellt werden, die die Erfassung des Sedimentsauerstoffbedarfs ermöglicht. Es wird gezeigt werden, daß diese Zehrleistung als potentielle Zehrung zu diskutieren ist. Dabei werden zunächst Ergebnisse zur Applizierung des Meßsystems für Fragestellungen bei Sedimentuntersuchungen vorgestellt bevor dann ein Fallbeispiel näher vorgestellt wird. Letzlich werden dann Rückschlüsse zu Möglichkeiten und Grenzen der Anwendbarkeit des Meßsystems im Forschungsbereich der aquatischen Ökologie gezogen.

## **2 Das Sauerstoffzehrungsmeßsystem ARAS SensorBSB**

Im Bereich der Wasser- und Feststoffanalytik sind auf Grund der Notwendigkeit der Beurteilung der Schädlichkeit aber auch Nützlichkeit (Düngewirkung) von Abwässern schon seit der Jahrhundertwende analytische Verfahren zu deren Kennzeichnung bekannt (MALZ, 1999). Bereits in den Einleitungsstandards der Royal Commission (1870 und 1886) wird dabei der chemischen und biologischen Oxidierbarkeit von Wässern eine entscheidende Rolle zugewiesen.

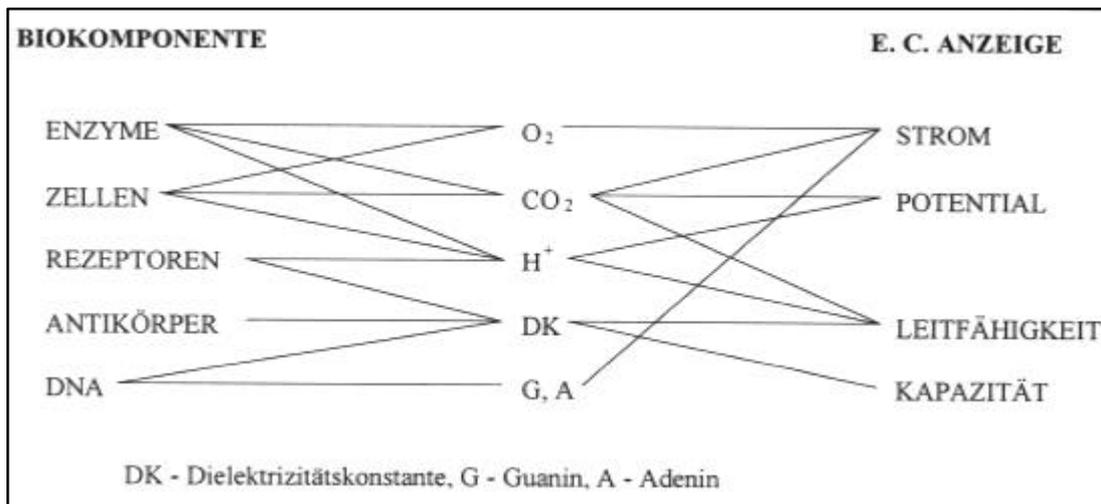
Auch heute noch ist der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) eine wichtige Bewertungsgröße in der Wasseranalytik. Jedoch ist die unzureichende Reproduzierbarkeit und vor allem die relativ lange Bestimmungsdauer von fünf Tagen problemhaft (z.B. RIEDEL und UTHEMANN, 1994).

Gerade im Bereich der effektiven Steuerung von Kläranlagen mittels online-Technik sind schnelle Meßergebnisse erwünscht, um ein unmittelbares Reagieren auf Abwasserströme zu ermöglichen. KAYSER (1999) empfiehlt daher die Anwendung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) für die Bemessung und Prozeßführung von Kläranlagen - andere Autoren halten die Einbeziehung einer Komponente, die die biologischen Oxidierbarkeit erfaßt, für unverzichtbar.

Aus oben genannten Gründen hat die Firma Dr. Bruno Lange GmbH, Berlin/Düsseldorf ein Meßsystem entwickelt, das den herkömmlichen BSB ersetzen bzw. ergänzen soll. Dieses Gerät (ARAS SensorBSB) basiert auf Biosensortechnik.

Biosensoren stellen eine direkte Kombination von biologischen Komponenten einerseits mit physikalischen Meßmethoden andererseits dar. Dadurch vereinigen sie in sich die Spezifität biologischer Systeme mit der Nachweisempfindlichkeit und guten Auswertbarkeit physikalischer Methoden. Die biochemische Information von Substraten wird in ein physikalisch quantifizierbares, vorzugsweise elektrisches Signal umgewandelt (RIEDEL et al., 1990). Bei der Signalumwandlung können verschiedene Verfahren zum Einsatz kommen. So werden z.B. amperometrische und potentiometrische Elektroden, Thermistoren und optoelektronische Detektoren eingesetzt. Die biologische Komponente können Enzyme, Organellen, Zellen und Antikörper sein. Aus der Kombination dieser unterschiedlichen Verfahren entstehen verschiedene Biosensoren; ein großes Substratspektrum ist erfassbar (SCHELLER et al., 1992).

Eine ausführliche und äußerst schlüssige Darstellung der Problematik gibt HALL (1995). Eine kurze Übersicht soll Abbildung 1 vermitteln.



**Abb. 1** Unterschiedliche biologische und physikalische Komponenten in ihre variablen Zusammensetzung (SCHELLER et al., 1992)

Die Hauptanwendung von Biosensoren liegt heute auf dem Gebiet der medizinischen Diagnostik. Eine starke Nutzung wird im Bereich der Lebensmittelanalytik und im Umweltschutz erwartet. Zur Zeit besteht noch ein starkes Mißverhältnis zwischen den zahlreichen in der Forschung entwickelten und publizierten Problemlösungen einerseits und denen auf dem Markt angebotenen bzw. etablierten Biosensoren andererseits (HALL, 1995; GRABERT, 1999).

Das ARAS SensorBSB Meßsystem vereinigt eine amperometrische Sauerstoffelektrode und zwei Mikroorganismenstämme (Mikroorganismen: *Rhodococcus erythropolis* und *Issatchenkia orientalis*). Eine genaue Beschreibung des Meßsystems mit schematischer Schnittzeichnung des Biosensors erfolgte in dieser Schriftenreihe (KWIATKOWSKI, SCHLUNGBAUM und GRABERT, 1996). An dieser Stelle soll jedoch auf die Anforderungen hingewiesen werden, die an einen derartigen Biosensor gestellt werden (nach RIEDEL, 1993a/b):

- Mikroorganismen dürfen nicht pathogen sein
- Immobilisierbarkeit in einem Biosensorkopf muß gegeben sein
- Erkennung eines möglichst breiten Substratspektrums
- Lagerstabilität eines inaktivierten Kopfes
- Funktionsstabilität über einen größeren Zeitraum.

Prinzipiell ähnliche Geräte werden auf dem Markt durch die Firmen AUTO-TEAM GmbH (BODypoint) und Prüfgerätewerk Medingen GmbH (BSB-Modul) angeboten (RIECHERT et al., 1995). Nach GRABERT (1999) haben sich diese beiden letztgenannten Meßsysteme nicht durchsetzen können.

Die kurze Meßzeit des Systems (einige Minuten pro Probe) ist zu begrüßen (schnelle Ergebnisse, hoher Probendurchsatz, keine längerzeitige Belastung des Sensors mit toxischen Proben, keine Sättigungserscheinungen der Mikroorganismen), bringt aber eine Eingrenzung der Erfäßbarkeit des Substratspektrums auf leicht veratembare, organische Verbindungen mit sich, da eine extrazelluläre Aufspaltung von Makromolekülen in dieser Meßzeit nicht möglich ist (SCHLUNGBAUM und KWIATKOWSKI, 1997).

### **3 Applizierung des Meßsystems zur Sauerstoffzehrungsmessung von Sedimenten**

Im Gegensatz zu den nach DIN (Deutsches Institut für Normung) vorgegebenen Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs von Wasserproben (Biochemischer Sauerstoffbedarf - DIN38409 H51, Sauerstoffzehrung - DIN 38409 H52, Chemischer Sauerstoffbedarf - DIN) hat sich für die Bestimmung des Sedimentsauerstoffbedarfs bisher kein allgemein gültiges Verfahren durchgesetzt (KWIATKOWSKI, 1996).

In der Gewässerökologie spielt diese Komponente des Sauerstoffhaushaltes oftmals eine große Rolle, zu erinnern sei hier an Nährstofffestlegungs- und freisetzungsreaktionen, gesteuert über aktuelle Redoxsituationen, sowie an die vom Sauerstoffgehalt abhängige qualitative und quantitative Zusammensetzung benthaler Lebensgemeinschaften. Nach Schlungbaum (1979) haben gerade der Wechsel von aeroben/anaeroben Bedingungen an der Sedimentoberfläche eine enorme Bedeutung für die Ausbildung von Sorptionsgleichgewichten des Phosphors im/am Sedimentkomplex der flachen (inneren) Küstengewässer.

Vor diesem Hintergrund sollen hier Ergebnisse zur Applizierung des Meßsystems ARAS SensorBSB zur Ermittlung des Sedimentsauerstoffbedarfs diskutiert werden. Hierbei steht im Vordergrund die organischen Bestandteile des Sediments (TOC) in Lösung zu bringen und makromolekulare Verbindungen so aufzuspalten um sie dem Biosensor des Meßsystems zugänglich zu machen. Dabei wurde eine modifizierte heiß-saure Hydrolyse angewendet.

Bei Arbeiten zu methodischen Fragestellungen ist es im allgemeinen üblich mit Standardsubstanzen vorzugehen. Jedoch ist zu beachten, daß im Bereich von Sedimentuntersuchungen kein allgemein zu verwendendes Standardmaterial gibt und auch nicht geben kann (BfG-Tagung, 1997: Referenzmaterialien bei Böden und Sedimenten). Hier ist der Ansatz eine genügend große Menge eines bestimmten, natürlichen Sedimentes zu trocknen und durch Mahlvorgänge möglichst homogen zu gestalten. Später erfolgt eine entsprechende Konservierung und eine genaue Bestimmung von wichtigen kennzeichnenden Parametern.

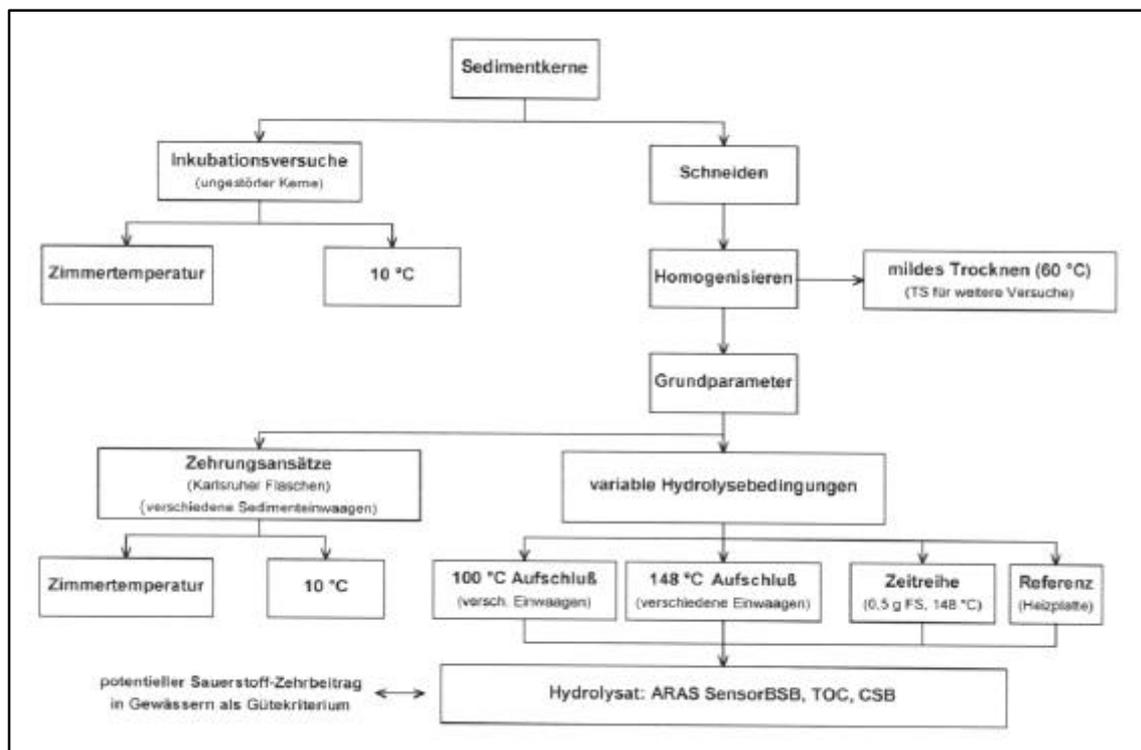
Dieser Ansatz wird für die hier beschriebenen Untersuchungen teilweise übernommen. Es ist aber zu bedenken, daß bei der Nutzung des ARAS Systems mit Frischsedimenten, die nicht unbegrenzt konservierbar sind, gearbeitet wird. Daher wird die Vorgehensweise der Referenzbetrachtung modifiziert: Es wird eine genügend große Menge Frischsediment dem Gewässer entnommen und anschließend mit bekannten sedimentologischen Untersuchungen sehr genau charakterisiert (Pkt.

B Abb. 3). Bei der Probenahme erfolgt eine genaue Aufnahme von relevanten Standortparametern. Dann wird das Frischsediment mit unterschiedlichen Hydrolyseverfahren vorbehandelt. Eine Kurzübersicht zu der beschriebenen Vorgehensweise liefert Abbildung 2.

Da aus verschiedenen Voruntersuchungen bekannt ist, daß der organische Gehalt der Sedimente nach unterschiedlichen Hydrolysebedingungen bzw. Einwaagen verlangt, wird bei den Bestimmungen von drei Bereichen von Sedimenten ausgegangen.

Außerdem erfolgen vergleichende Messungen mit bekannten Meßmethoden (Karlsruher Ansätze und Inkubationskerne); hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß keine absolute Vergleichbarkeit der verschiedenen analytischen Methoden gegeben ist, da die Angabe von Meßergebnissen mit Masse/Volumen-Bezug oder als Flächenbezug (Gewässer) möglich ist.

Der ARAS SensorBSB wird hingegen als neues Gütekriterium und dabei als *potentieller O<sub>2</sub>-Zehrbeitrag* zu verstehen sein.



**Abb. 2** Experimentelle Ansätze

**Programm Standardisierung/Normierung**  
- Arbeitsweg/Stufenplan -

**A Probenmaterial**

3 Sedimente - aus der Boddenkette

1: mineralisch  
ca. 2-3 % organischer Gehalt

2: schlickig  
ca. 10-15 % organischer Gehalt

3: (sehr) schlickig  
ca. 25-30 % organischer Gehalt

**B Grundparameter**

Wassergehalt, Trockenmasse, organischer Gehalt

C, N, C/N; Differenzierung in anorg. C und org. C

Korngröße

IW + Nährstoffe

HCl - Asche Aufschluß - P-Gesamt; evtl. weitere typische Ionen

Sedimentoberfläche oxidisch/anoxisch

Fotos von Sedimentkernen

Standortparameter

Inkubationsversuche (Karlsruher Flaschen + ungestörte Kerne) -als vgl. Labormethode

**C variable Hydrolysebedingungen**

1: Hydrolyse mittels Heizplatte (wie bisher, als Referenz)

2: Druckhydrolyse Thermostat

2a: verschiedene Sedimenteinwaagen (z.B. 0,3 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g FS + 10 ml A. dest.)

2b: verschiedene Temperaturen (20°C, 100°C, 148°C)

2c: verschiedene Reaktionszeiten (0 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min)

2d: verschiedene Säurezugaben (HCl-Volumina)

Immer vom Hydrolysat zu bestimmen:

TC/IC

ARAS SensorBSB

CSB vom Hydrolysat

**Abb. 3** Übersicht über Vorgehensweise bei der Standardisierung und Normierung

### 3.1 Ergebnisse der Inkubationsversuche und Karlsruher Flaschen-Zehransätze (BSB-Ansatz)

Die vorgestellten Ergebnisse gelten beispielhaft für einen untersuchten Sedimentbereich (Abb. 3 Punkt A). Das Sediment war durch folgende Grundparameter gekennzeichnet:

Wassergehalt in % Frischmasse:	48,6 %
Trockenmasse in % Frischmasse:	51,3 %
organischer Gehalt in % Trockenmasse:	3,7 %
mittlere Korngröße:	0,151 mm
Sedimentoberfläche der Kerne:	aerob
verwendete Horizonte (3-18 cm):	anaerob.

#### 3.1.1 Sauerstoffzehrung ungestörter Sedimentkerne (Inkubationsversuche) (Temperatureinfluß an ungestörten Kernen)

**Zielsetzung:** parallel zu den Zehrungsanalysen des ARAS SensorBSB soll mit üblichen laboranalytischen Meßverfahren die Sedimentsauerstoffzehrung ermittelt werden; dabei werden die Sedimentkerne bei zwei Temperaturstufen inkubiert; die Angabe der Zehrung ist in  $\text{mg O}_2 \times \text{m}^{-2} \times \text{h}^{-1}$  möglich (Flächenbezug)

**Versuchsführung:** Ein ungestörter Sedimentkern wurde bei Zimmertemperatur, ein weiterer Kern bei ca. 10 °C inkubiert.

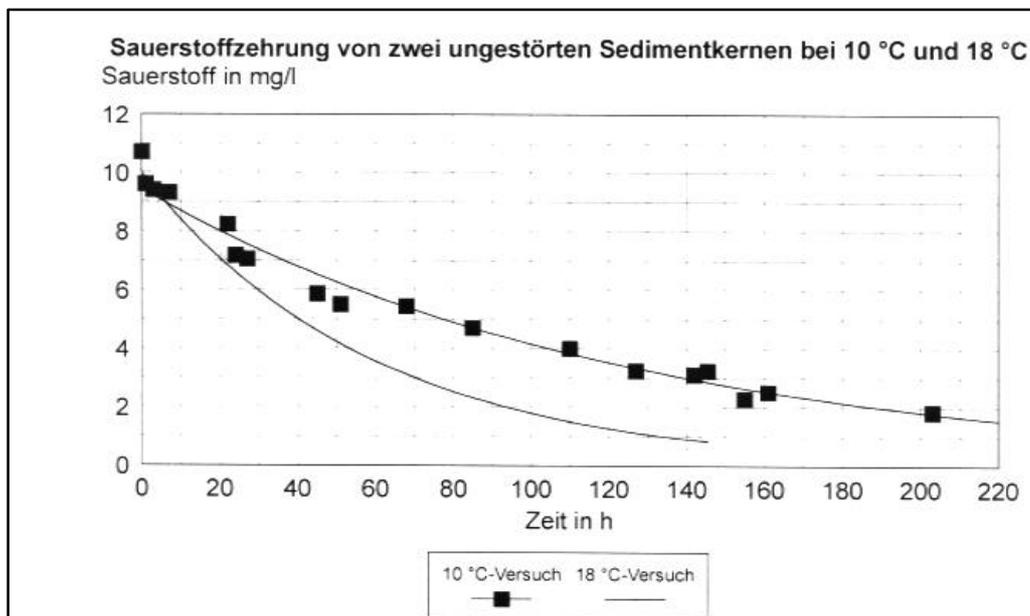
Beide Kerne waren oberhalb der Wassersäule verschlossen, so daß kein Gasaustausch mit der Atmosphäre erfolgen konnte. Die Wassersäule über beiden Sedimentkernen betrug 19 cm.

Die Inkubation erfolgt im dunkeln. Messungen des Sauerstoffgehaltes erfolgen in stündlichen/mehrständlichen Abständen; Startpunkt =  $t_0$  : 20.10.1998, 11.45 Uhr. Abbruchkriterium:  $\text{O}_2$  -Gehalt unter 1mg/l.

**Ergebnisse:** Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt tabellarisch und grafisch:

**Tabelle 1** Sauerstoffzehrung zweier Sedimentkerne bei verschiedenen Temperaturbereichen

Zeit in h	10 °C Versuch	18 °C Versuch
	Sauerstoffgehalt in mg/l	
0	10,7	10,7
1	9,6	9,9
3	9,4	8,8
7	9,31	8,37
22	8,23	6,97
24	7,17	6,28
27	7,05	5,72
45	5,86	4,84
51	5,5	4,19
68	5,44	3,58
85	4,7	2,3
110	4	1,5
127	3,24	1,31
142	3,12	0,82
145,5	3,24	0,72
155	2,29	
161	2,52	
203	1,85	



**Abb. 4** Zehrlinien beider Inkubationskerne

**Bewertung:** die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in den Röhren erfolgt relativ gleichmäßig, dabei folgt der Graph einer exponentiellen Funktion; der Temperatureffekt wird deutlich sichtbar: bei 18 °C sind die Zehrleistungen höher als bei 10°C, daher ist der Sauerstoff hier auch schneller ausgezehrt, eine Berechnung der Zehrung mit Flächenbezug ist möglich.

**Schlußfolgerungen/Empfehlungen:** Mit Hilfe der Untersuchungen an ungestörten Sedimentkernen können Gewässerbedingungen simuliert werden. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die natürliche Wasserdynamik und gegenläufige Vorgänge im Sauerstoffhaushalt ausgeschaltet sind.

Die Zehrung muß als Gesamtzehrung aus Wasserkörper und Sediment verstanden werden. Auf Grund der Begrenztheit des Sauerstoffangebotes können nur unmittelbare Zehrleistungen/Mineralisierungseffekte, jedoch nicht die potentielle Zehrleistung erfaßt werden.

Die Berechnung der Sauerstoffzehrung mit Flächen- und Zeitbezug ist möglich, jedoch ist zu klären, über welchen Zeitabschnitt die Berechnung erfolgen soll, da die Kurve nicht linear verläuft. Der Aufwand beim Durchführen der Methodik ist überschaubar, jedoch ist es schwierig eine gleichmäßige Wassersäule bei verschiedenen Kernen bei der Probenahme und damit Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

### 3.1.2 Zehrungsansätze/Karlsruher Flaschen (Temperatureinfluß und Substratangebot)

**Zielsetzung:** Die Durchführung von Zehrungsanalysen in Karlsruher Flaschen ist für Wasserproben nach DIN normiert und wird in abgewandelter Form üblicherweise auch für Sedimente durchgeführt. Daher soll die Methodik hier als Vergleich diskutiert werden.

Außerdem erfolgen zur Methode selbst Untersuchungen und zwar zu Auswirkungen unterschiedlicher Einwaagen von Sedimenten und Temperatureinflüssen. Durch Quervergleiche der Ergebnisse sind unterschiedliche Auswertemöglichkeiten gegeben.

**Versuchsführung:** Aus dem Material der drei geschnittenen Sedimentkerne wurden zwei Zehrungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (Zimmertemperatur = 20 °C und ca. 8 °C) in Karlsruher Flaschen durchgeführt.

Dabei wurde jeweils die Zehrung eines Blindwertes (Biotopwasser) sowie jeweils die Zehrung von Biotopwasser mit den folgenden Einwaagen Frischsediment: 1g FS, 5g FS, 10g FS und 50g FS untersucht.

Startpunkt =  $t_0$ : 21.10.1998, 9.30 Uhr. Messungen des Sauerstoffgehaltes erfolgen in stündlichen/mehrständlichen Abständen. Abbruchkriterium: O<sub>2</sub> -Gehalt unter 1mg/l.

**Ergebnisse:** Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt zunächst tabellarisch. Dabei sind für jede Temperaturstufe der Blindwert (BW) sowie die unterschiedlichen Einwaagen angegeben. Die Meßwerte zeigen den Sauerstoffgehalt in mg/l später er-

folgte eine Umrechnung auf Prozentbasis, um die beiden Versuchslinien vergleichen zu können.

### Ansatz bei 20 °C

Zeit in h	BW	1g FS	5g FS	10g FS	50g FS
0	9,4	9,29	9,21	8,9	8
1,5	9,4	9,08	8,82	8,2	6,82
4,5	9,13	8,4	7,89	6,94	5,11
22	8,12	6,63	5,38	4,79	2,76
29	7,56	6	4,65	3,81	2,06
47	6,61	4,83	3,28	2,06	0,81
63	5,3	3,6	2,2	1,3	0,4
87	4,3	2,4	1,3	0,7	0,1
106	3,54	1,4	0,47	0,47	0

### Ansatz bei 8 °C

Zeit in h	BW	1g FS	5g FS	10g FS	50g FS
0	10,76	10,52	10,43	10,33	9,38
1,5	10,6	10,51	9,84	9,75	8,23
4,5	10,47	10,32	9,53	8,94	7,3
22	10,01	9,58	7,74	7,17	5,4
29	9,6	9,2	7,13	6,51	4,5
47	9,35	8,9	6,33	5,29	3,91
67	8,7	8,1	5,5	3,8	2,7
106	8,3	7	3,87	2,6	1,41
121	7,93	6,7	3,6	2,56	1,19
150	7,54	6,43	3	1,56	0,42
192	6,5	5,37	2,17	0,46	0,38

Die grafische Auswertung erfolgt an drei zusammenfassenden Diagrammen:

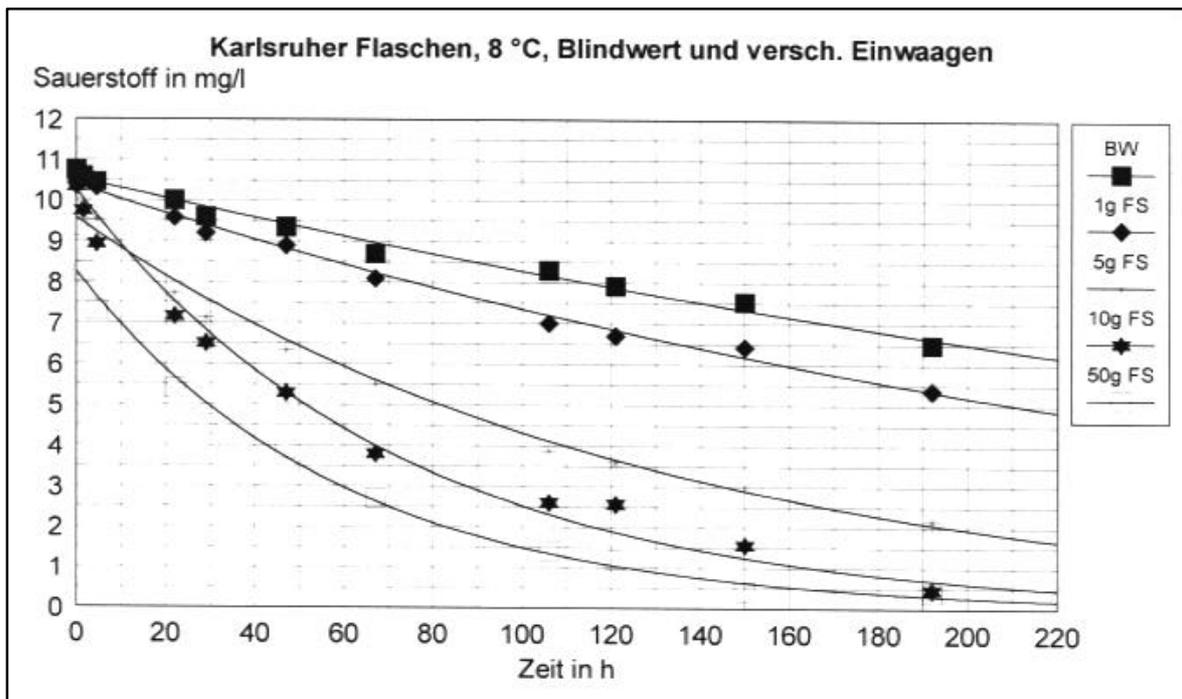


Abb. 5 Massenvergleich; Temperaturstufe 8 °C

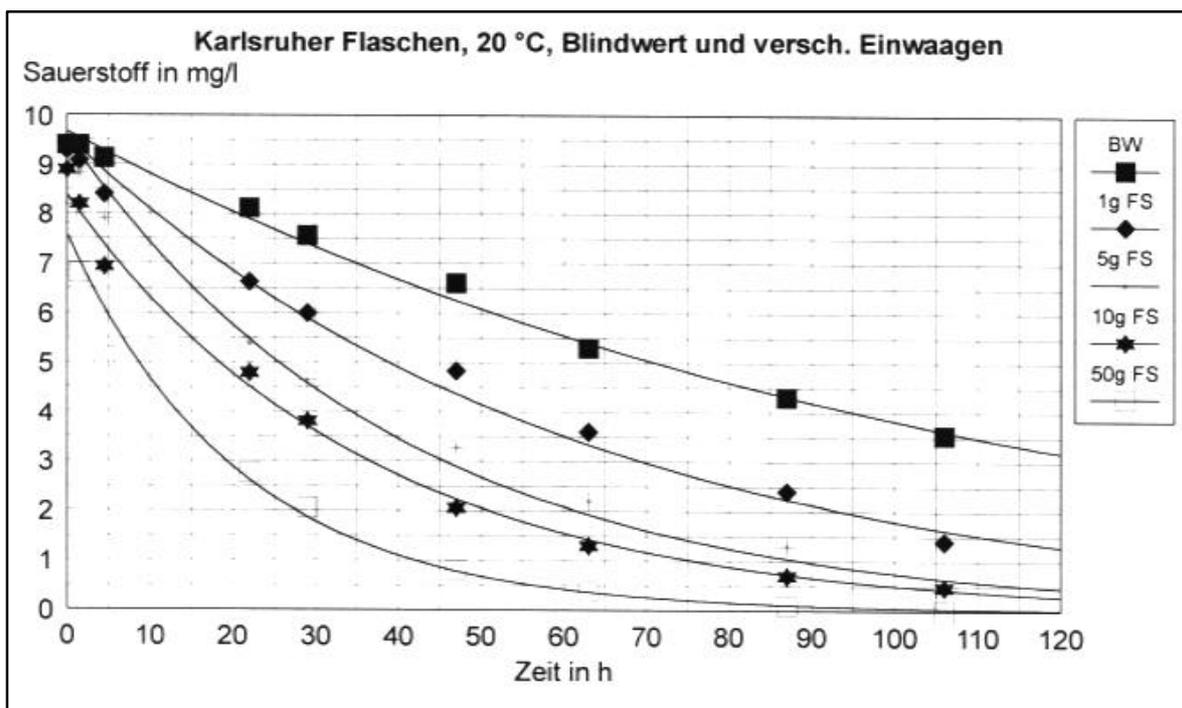


Abb. 6 Massenvergleich; Temperaturstufe 20 °C

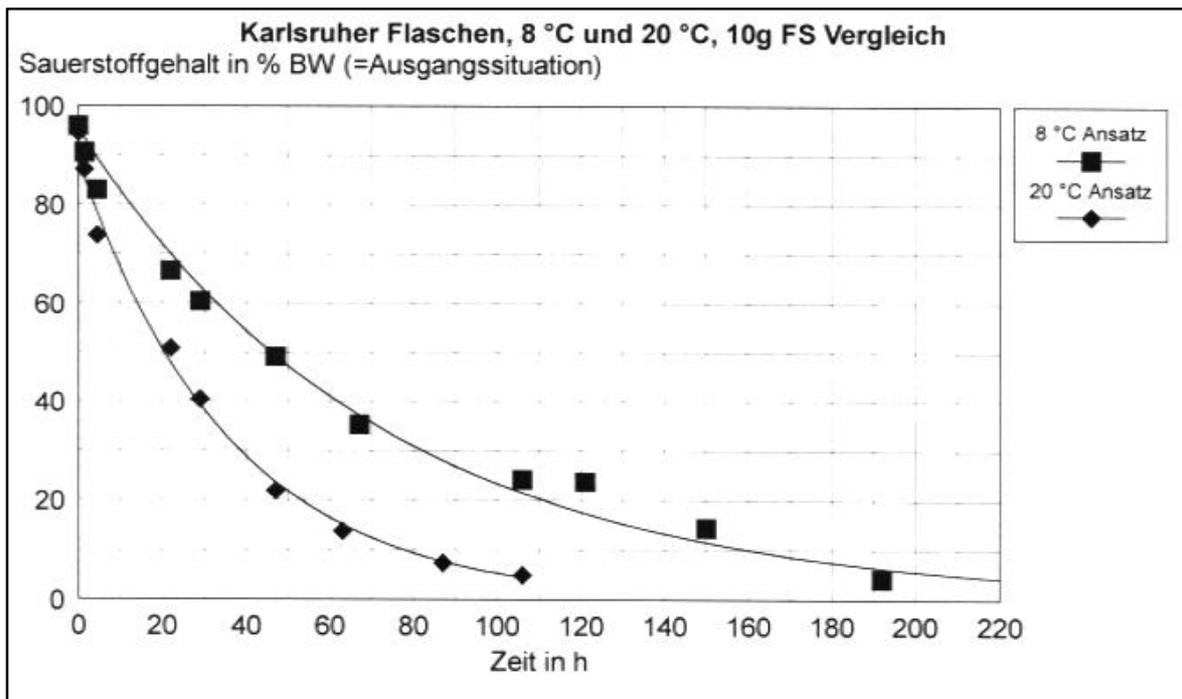


Abb. 7 Temperaturstufenvergleich, für eine Einwaage (10g Frischsediment)

**Bewertung:** Sowohl eine Temperaturabhängigkeit als auch der Einfluß des Substratangebotes für die O<sub>2</sub>-Zehrung ist gegeben.

Die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in den Flaschen erfolgt gleichmäßig exponentiell. Die Sauerstoffverfügbarkeit ist auch in ihrer Wirkung an den (abnehmenden) Partialdruck gebunden.

Die Gesamtzehrung setzt sich zusammen aus dem Sauerstoffbedarf des Wassers (BW) und des Sedimentanteils. Massenvergleich: höhere Einwaagen bedingen eine höhere Zehrrate, jedoch ist die Zehrung z. B. bei 50g-Einwaage nicht 5 mal höher als bei 10g-Einwaage. Dies gilt für unterschiedliche Einwaagen bei beiden Temperaturstufen (Abb. 5 und 6).

Temperaturvergleich: bei höherer Temperatur erfolgt die Sauerstoffzehrung stärker, dies entspricht der RGT-Regel.

**Schlußfolgerungen/Empfehlungen:** Ähnlich wie die Bestimmung der Sauerstoffzehrung mittels Inkubationsversuchen kann durch die Versuchsführung mit Karlsruher Flaschen nur die unmittelbare Sauerstoffzehrung/Mineralisierung erfaßt werden, da das Sauerstoffdargebot im Reaktionsgefäß limitierend wirkt.

Hinweis: Die Grenze dieser Methodik ist durch das O<sub>2</sub>-Angebot im übergelagerten Wasservolumen gegeben.

Da die Mikroorganismen, die die Veratmung leisten, mit der Probe mitgeliefert werden, empfiehlt sich das Verfahren mit Karlsruher Flaschen generell für Sedimentoberflächenschichten. Bei der Untersuchung von (anaeroben) Sedimenthori-

zonten ist zu überlegen, ob eine Anpassung der Mikrobiozönose im Versuchsverlauf möglich ist.

Hier kann der ARAS SensorBSB mit seinen vorgegeben Mikroorganismen (Biosensor) und der Unabhängigkeit des Sauerstoffdargebotes der Probe mit der gekoppelten Vorhydrolyse eine Brücke sein.

Der Massenvergleich zeigt, daß bei der Versuchsplanung zu überlegen ist, mit welchen Einwaagen zu arbeiten ist. Dies ist besonders wesentlich, wenn der Sauerstoffbedarf, wie bei verschiedenen Autoren üblich, in  $\text{mg O}_2 \times \text{g}^{-1} \text{FS(TS)} \times \text{h}^{-1}$  angegeben werden soll.

Es kann davon ausgegangen werden, daß bei zu großen Sedimenteinwaagen nicht der zu erwartende Sauerstoffverbrauch erfolgen wird. Ursache hierfür sind wahrscheinlich Diffusionslimitierungen an der Kontaktzone Sediment/Wasser, da gerade bei schlickigeren Sedimenten Verklumpungen auftreten können. Andererseits möchte man beim Verhältnis: Sediment/Wasservolumen annähernd natürliche Bedingungen erreichen.

Zu hohe Sedimenteinwaagen gestatten auf Grund der Kürze der Reaktion nur geringe Differenzierungen in der Aussage.

Wahrscheinlich ist ist daher empfehlenswert, auch für den Karlsruher Ansatz stärkere Normierungen vorzugeben, z. B. Einwaage-Empfehlungen in Abhängigkeit vom organischen Gehalt. Eine andere Möglichkeit für größere Versuchsserien besteht auch in der Durchführung von Vorversuchen mit verschiedenen Einwaagen, in deren Ergebnis dann eine Einwaage für alle Untersuchungen empfohlen wird; denn beim Arbeiten mit verschiedenen Probenahmestandorten wäre eine Herangehensweise mit mehreren Einwaagen pro Probe logistisch schlecht durchführbar.

Temperaturvergleich: Hier zeigt sich sehr deutlich, daß höhere Temperaturen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bedingen. Es ergibt sich sich Frage, mit welcher Temperatur bei derartigen Experimenten gearbeitet werden soll. Entweder man gibt eine statische Temperatur vor (analog der BSB-Bestimmung), die dann für alle Versuche gelten soll, oder aber man wählt bei der Versuchsführung als Anhaltspunkt die derzeitige Gewässertemperatur um Anpassungsschwierigkeiten der Mikroorganismen zu vermeiden und stellt damit einen unmittelbaren Bezug zur in-situ Reaktion im Gewässer unter aktuellen Bedingungen her. Schwierig gestaltet sich dann hier aber die Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben untereinander.

Die numerische Angabe von Ergebnissen kann bei der Bestimmung der Sauerstoffzehrung mit Karlsruher Flaschen mit Zeitbezug und damit als Zehrrate erfolgen. Es erfolgt also eine Angabe in  $\text{mg O}_2 / (\text{g FS/TS})$  pro Stunde oder pro Minute. Da aber die Abnahme des Sauerstoffgehaltes nicht linear erfolgt, ist zu überlegen, welcher Zeitabschnitt des Reaktionsverlaufes für die Berechnung heranzuziehen ist.

Manche Autoren empfehlen, den Wert für die ersten 3 h anzugeben und erfassen damit den stark asymptotischen Teil der Kurve. Vielleicht wäre es günstiger eine Eingrenzung des zu berechnenden Abschnittes über den (negativen) Anstieg vorzunehmen (z. B. Berücksichtigung aller Werte, die in der Zeitspanne liegen, in der der Sauerstoffgehalt mindestens um  $1 \text{mg/l}$  je Stunde absinkt).

Diese vielfältigen Differenzierungen bei der klassischen Untersuchung im Karlsruher Ansatz legen für weitere Untersuchungen die Schlußfolgerung nahe, daß auch diese eigentlich relativ etablierte Bestimmung *methodisch* diskutiert werden sollte.

### 3.2 Ergebnisse zur Variation der Vorhydrolyse mit anschließender ARAS SensorBSB-Bestimmung

Die hier aufgeführten Ergebnisse wurden für den in 3.1 beschriebenen Sedimentkomplex erhoben. Sie entsprechen damit in ihrer Parallelität den vorher beschriebenen BSB- bzw. Inkubationsversuchen (siehe Abb. 2).

Ziel der Untersuchungen war es, die Auswirkungen unterschiedlicher Hydrolysebedingungen auf die spätere Sauerstoffzehrung im ARAS SensorBSB zu überprüfen. Hierzu erfolgte der Aufschluß als drucklose Hydrolyse mit Rückflußkühlung: Referenzbedingung) sowie bei verschiedenen Ansätzen im Thermostaten in geschlossenen Reaktionsgefäßen (Druckhydrolyse). Im Einzelnen wurden 3 Versuchsserien durchgeführt:

1. **Serie:** verschiedene Substratkonzentrationen (=Sedimenteinwaagen) bei 100 °C (Thermostat und Referenz)
2. **Serie:** verschiedene Substratkonzentrationen (=Sedimenteinwaagen) bei 148 °C (Thermostat und Referenz)
3. **Serie:** unterschiedliche Aufschlußzeiten mit einer Substratkonzentration (=Sedimenteinaage) und 148 °C (Zeitreihe)

Damit waren also die **Temperatur** (und damit auch der **Druck!**), die **Sedimenteinaagen** und die **Aufschlußzeit variabel**.

Da die drei Versuchsserien aber sonst immer unter den gleichen Bedingungen (gleiches Probenmaterial, HCl/NaOH-Zugaben, Aufschlußgefäße, Filtration, Einstellungen am ARAS SensorBSB usw.) abliefen, ist eine generelle Vergleichbarkeit - auch der Versuchsserien untereinander möglich.

Die Vorstellung und Bewertung der Ergebnisse soll so erfolgen, daß zunächst die Meßwerte, die für alle anderen Auswertungen herangezogen wurden, in einer Tabellenübersicht auf der folgenden Seite gegeben werden.

Darauf aufbauend werden dann die drei genannten Versuche vertiefend vorgestellt. Dabei wird nach dem gleichen Algorithmus vorgegangen, der bereits für die Darstellung und Bewertung der Inkubationsversuche und Zehrungsansätze/Karlsruher Flaschen angewandt wurde.

**Tabelle 2** ARAS SensorBSB-Werte und Umrechnungen für Frischsediment, Trockensubstanz und organische Substanz für die drei Serien

		1. Serie						2. Serie						3. Serie						
Numerierung		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Kurz kennzeichnung.	0,1g	0,3g	0,5g	1g	1,5g	2g	HP	0,1g	0,3g	0,5g	1g	1,5g	2g	HP	0'	30'	60'	205'	240'	
SensorBSB in mg/l (Meßwerte)	12	24	48	(44)	71	95	45	43	89	149	313	180	148	43	0	132	150	189	175	
	10	39	(30)	(43)	65	93	39	37	80	133	270	167	150	53	2	126	141	174	162	
				45	54			41												
				39	62			45												
SensorBSB (Ergebnisse)	22	63	88	116	136	188	42	83	169	282	583	694	894	48	(4)	258	291	363	337	
Sauerstoff- zehrung in mg/g	2,64	2,52	2,11	1,39	1,08	1,12	0,42	9,96	6,76	6,76	6,99	5,55	5,36	0,48	0	6,19	6,98	8,71	8,08	
				2,11			0,42				6,76			0,48						
	5,14	4,91	4,11	2,71	2,1	2,19	0,82	19,4	13,17	13,17	13,62	10,81	10,44	0,93	0	12,06	13,6	16,97	15,75	
				4,11			0,82				13,17			0,93						
org. Sub.	138,9	132,7	111,1	73,2	56,7	59,1	22,1	524,3	355,9	355,9	368,1	292,1	282,1	25,1	0	325,9	367,5	458,6	425,6	
Median				111,1			22,1				355,9			25,1						

### 3.2.1 Temperatur- (Druck)einfluß und Substratangebot

**Zielsetzung:** Es wird überprüft, wie sich die Aufschlußbedingung: Temperatur auf die Vorhydrolyse und damit den Aufschlußgrad makromolekularer Verbindungen und den späteren SensorBSB-Wert auswirkt.

Da die Hydrolyse in geschlossenen Druckgefäßen abläuft, ist bei höheren Temperaturen mit einem Druckanstieg im Reaktionsgefäß zu rechnen. Parallel hierzu erfolgt die Vorhydrolyse als druckloser Aufschluß im offenen Reaktionsgefäß (mit Rückkühlung). Dieser Ansatz stellt die Vorgehensweise früherer Untersuchungen (vgl. z.B. KWIATKOWSKI und SCHLUNGBAUM, 1997) dar und wird als Referenz betrachtet.

Bei allen Ansätzen wird mit verschiedenen Einwaagen gearbeitet, da nach Rückrechnung der SensorBSB-Werte auf Frischmassebezug Einwaageempfehlungen gegeben werden sollen. Dieser Punkt wird jedoch in 3.3.3 gesondert behandelt werden.

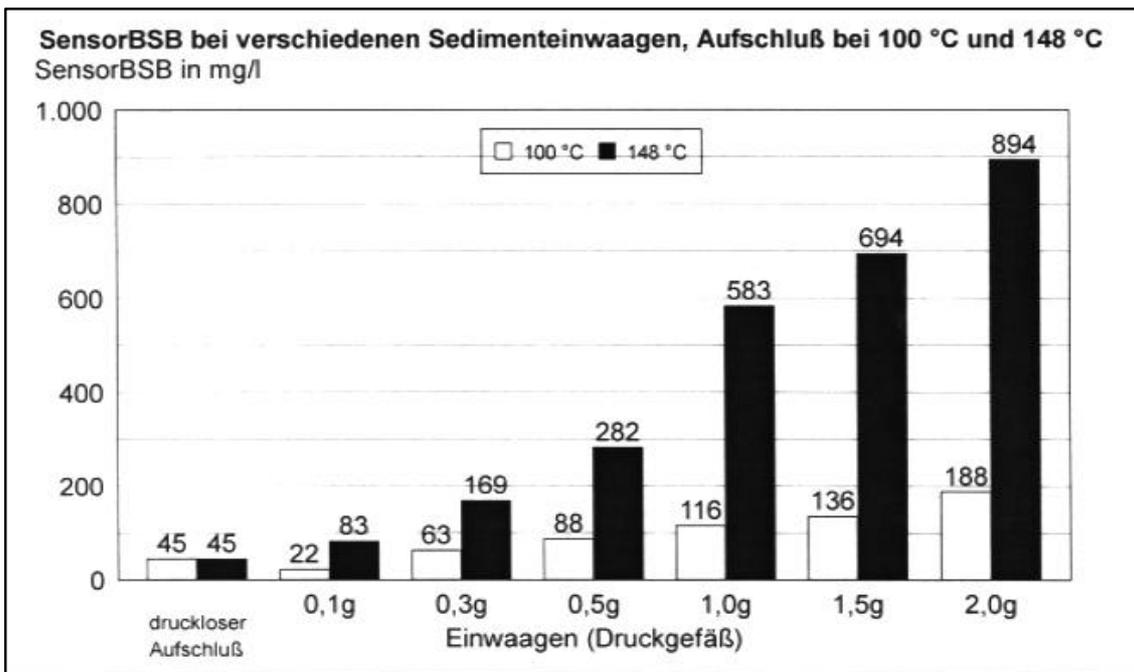
#### **Versuchsführung:**

##### **2 Temperaturstufen: 100 °C und 148 °C im Druckgefäß;**

0,1g 0,3g, 0,5g 1g 1,5g 2g Frischsediment (FS) + 10 ml A. dest + 1 ml HCl (Neutralisation: 1 ml NaOH), 1 h Aufschlußzeit, 1:2 verdünnt

**druckloser Aufschluß:** 2g FS, 20 min, 20 ml A. dest., 1,5 ml HCl (NaOH), unverdünnt.

**Ergebnisse:** Die tabellarische Darstellung der Ergebnisse erfolgte auf der vorherigen Seite tabellarisch. Die grafische Auswertung zeigt Abb. 8.



**Abb. 8** SensorBSB bei verschiedenen Einwaagen und Aufschlußbedingungen

**Bewertung:** Einwaageeffekt: höhere Einwaagen bedingen höhere SensorBSB-Werte bei beiden Temperaturstufen.

**Temperatur:** Beim 148 °C-Aufschluß werden im Vergleich zum Aufschluß bei 100 °C deutlich höhere SensorBSB-Werte erreicht. Die Meßwerte, die bei der drucklosen Hydrolyse ermittelt wurden, sind im Vergleich zum Aufschluß in den Druckgefäßen relativ gering.

**Schlußfolgerungen/Empfehlungen:** Einwaageeffekt: Es war zu erwarten, daß ein größeres Substratangebot höhere SensorBSB-Werte bedingt. Es ist jedoch zu prüfen, ob sich dieser Effekt über den gesamten Einwaagebereich linear zeigt. Da immer mit dem gleichen Probematerial gearbeitet wurde, kann diese Auswertung schlüssig über die Umrechnung auf Frischmasse mit Bezug für jede Einwaagestufe geführt werden (siehe 3.3.3).

Hier können dann auch Rückschlüsse auf zu empfehlende Einwaagen für praktische Untersuchungen mit Gewässerbezug gezogen werden.

**Temperatureffekt innerhalb der Druckhydrolyse:** Beim 148 °C Aufschluß werden deutlich höhere SensorBSB-Werte als beim 100 °C-Aufschluß für alle Einwaagestufen erreicht. Das bedeutet, daß bei 148 °C für die Organismen des Sensors mehr veratembares Material vorhydrolysiert wird.

Nach Aussage der Dr. Lange GmbH liegt die Ursache hierfür in einem besseren Aufschluß der Eiweißfraktion bei 148 °C. Bestärkt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß das Hydrolysat nach 148 °C Behandlung im Gegensatz zum 100 °C Aufschluß beim Schütteln keine Schaumbildung zeigt (Anmerkung: Schaumbildung kann durch Verringerung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten z. B. durch Proteine erfolgen).

Hierbei ist zu bedenken, daß die Hydrolyse von Stoffgemischen (die bei natürlichen Proben absolut angenommen werden müssen) mit den gleichen Hydrolysebedingungen nur eine Kompromißlösung sein kann: aus der Literatur ist z.B. bekannt, daß Kohlenhydrate mildere Hydrolysebedingungen benötigen, als der Aufschluß von Proteinen zu Aminosäuren; zu starke Bedingungen können hingegen die entstehenden Monomere der Kohlenhydrate bereits an verschiedenen Gruppen modifizieren (Karamelisierung).

Der Aufschluß bei 148 °C ist wahrscheinlich eine gute Kompromißlösung: durch Erhöhung des Druckes ist ein Aufschluß von Proteinen möglich und eine (in diesem Zusammenhang negativ zu sehende) Modifizierung von Kohlenhydratmonomeren ist nicht zu erwarten.

Für weitere Untersuchungen stellen sich folgende Fragen:

**Soll generell mit einer Temperaturstufe gearbeitet werden? Wenn ja, mit welcher? Können die Unterschiede, die sich bei verschiedenen Temperaturstufen zeigen, zur Differenzierung von Proben im Sinne einer Fraktionierung genutzt werden?**

Diese Fragen sind von großer Bedeutung für die Interpretierbarkeit der Vorhydrolyse in Hinblick auf den Gewässerbezug. Sie werden in diesem Zusammenhang als Möglichkeit der Differenzierung verstanden.

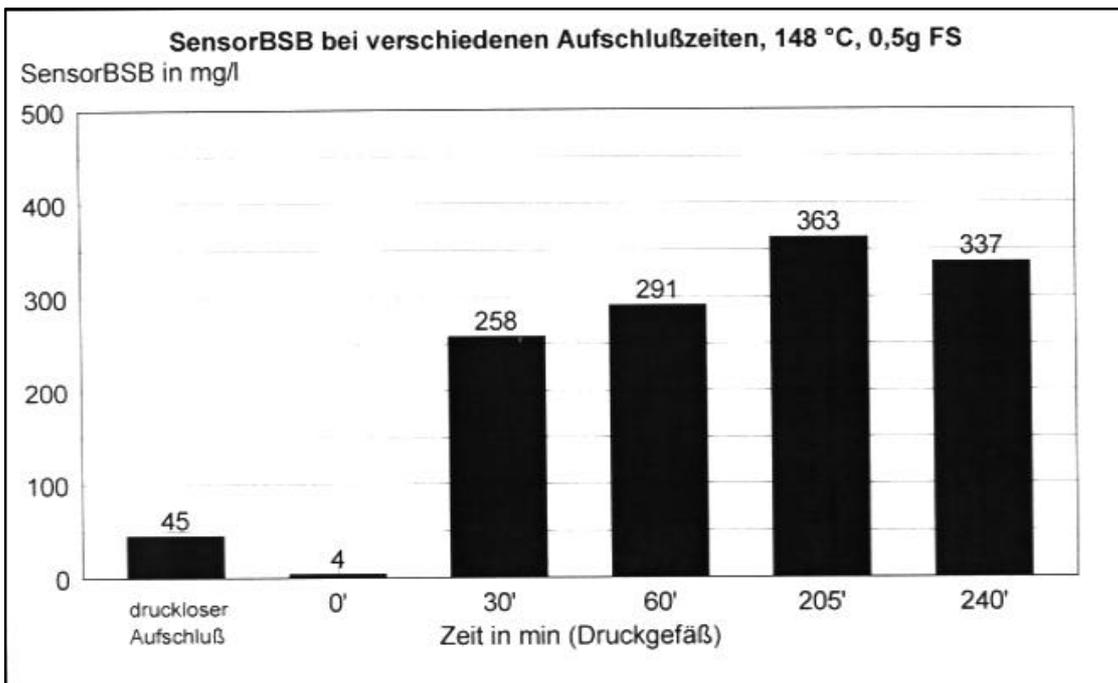
### 3.2.2 Zeitreihe

**Zielsetzung:** Es soll nachgewiesen werden, bei welcher Reaktionszeit ein optimaler Aufschluß erfolgen kann. Es ist damit zu rechnen, daß kürzere Reaktionszeiten geringere Aufschlußergebnisse und damit SensorBSB-Werte, zu lange Reaktionszeiten eventuell wieder abnehmende Meßergebnisse bedingen.

**Versuchsführung:** konstante Versuchsbedingungen: eine Sedimenteinaage: 0,5 g FS + 10 ml A. dest + 1 ml HCL (Neutralisation: 1 ml NaOH), Temperatur: 148 °C,

**variabel: Aufschlußzeit: 0' - 240'**

**Ergebnisse:** Die tabellarische Darstellung der Ergebnisse erfolgte in der Tabelle. Die grafische Auswertung zeigt Abb. 9.



**Abb. 9** SensorBSB-Werte innerhalb einer Zeitreihe

**Bewertung:** Bei 0 min Einwirkzeit ist kein Aufschluß möglich. Bereits nach 30 min Aufschlußzeit sind höhere Werte sichtbar. Diese Tendenz setzt sich bis 205 min fort. Bei 240 min Aufschlußzeit ist ein geringere SensorBSB-Wert als bei der Aufschlußzeit von 205 min sichtbar.

**Schlußfolgerungen/Empfehlungen:** Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen deutlich, daß die Hydrolysereaktion generell eine gewisse Reaktionszeit mit entsprechender Temperatur- bzw. Druckeinwirkung benötigt.

Es wird sichtbar, daß die optimale Aufschlußzeit wahrscheinlich zwischen 1-3 h liegt. Zu lange Reaktionszeiten bedingen wieder abnehmende SensorBSB-Werte. Ursache hierfür können chemische Reaktionen an den aufgespaltenen Monomeren sein, die die Erkennbarkeit und Veratembarkheit durch die Sensororganismen negativ beeinflussen (siehe auch 3.1.1).

Bei weiteren Zeitreihenuntersuchungen wird es nötig sein, die Plateauphase, in der ein optimaler Aufschluß vorliegt, noch schärfer zu determinieren.

Dabei muß auf der Zeitachse wahrscheinlich noch kleinskaliger vorgegangen werden; außerdem ist es sinnvoll eine noch größere maximale Versuchszeit für derartige Untersuchungen anzusetzen, um eventuelle negative Effekte bei zu langen Aufschlußzeiten stärker zu determinieren.

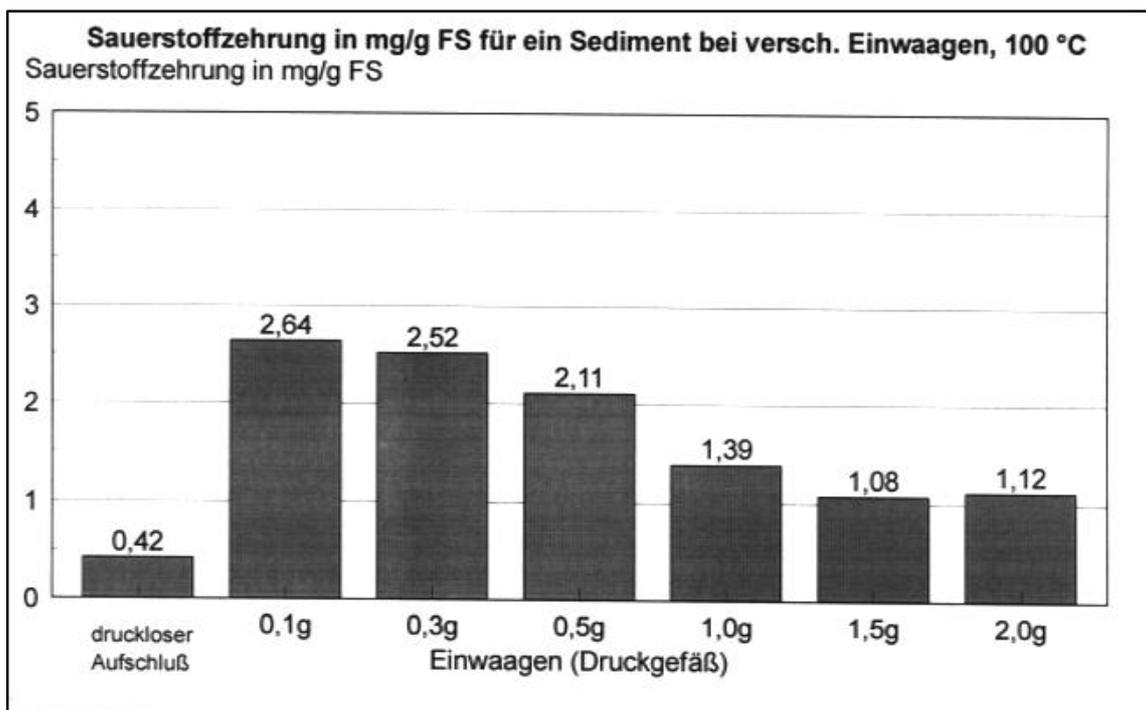
### 3.3.3 Abhängigkeit der Vorhydrolyse vom Substratangebot - Empfehlungen für Substratkonzentrationen -

**Zielsetzung:** Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zur Temperatur- und Einwaageabhängigkeit der Hydrolyse, die bereits im Punkt 3.3.1 vorgestellt wurden, sollen Ableitungen zur Abhängigkeit der Vorhydrolyse vom Substratangebot und letztlich eine Applikationsnotiz für den untersuchten Sedimentbereich gegeben werden.

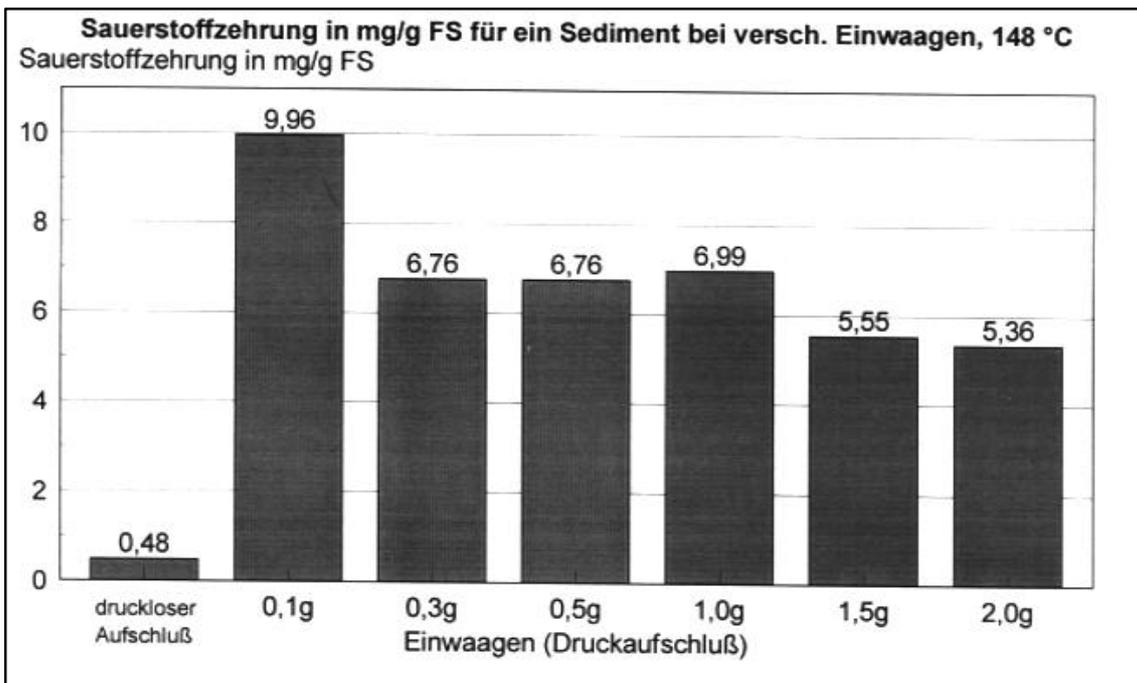
Da diese möglichen Korrelationen besonders sinnfällig werden, wenn die Ergebnisse (SensorBSB-Werte) für die verschiedenen Einwaagestufen auf Frischmassebasis berechnet werden, soll eine Darstellungsform gewählt werden, die diese Vorgabe berücksichtigt.

**Versuchsführung:** siehe 3.1.1

**Ergebnisse:** Auch hier werden die Meßergebnisse aus 3.1.1 grafisch ausgewertet. Dabei werden die Ergebnisse aus der Tabelle 2 (6. Zeile - Sauerstoffzehrung in mg/g FS) die vorher aus den SensorBSB-Werten berechnet wurden, berücksichtigt. Dargestellt werden Ergebnisse für beide Temperaturstufen des Druckaufschlusses.



**Abb. 10** Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung von der Frischmasseeinwaage, 100 °C



**Abb. 11** Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung von der Frischmasseeinwaage, bei 148 °C

**Bewertung:** Bei beiden Temperaturstufen sind Differenzierungen bei der Sauerstoffzehrung bezogen auf die Frischmasse sichtbar.

Bei dem 100 °C- Aufschluß sind die größten Sauerstoffzehrungswerte bei einer Einwaage zwischen 0,1 - 0,5 g Frischsediment zu verzeichnen. Danach nehmen die Meßergebnisse deutlich ab.

Die Ergebnisse der 148 °C -Hydrolyse zeigen ein etwas anderes Bild: Hier ist der größte Zehrungswert bei der 0,1 g FS-Einwaage zu beobachten, während für die drei Einwaagestufen: 0,3g, 0,5g und 1,0g annähernd gleiche Sauerstoffzehrungen zu sehen sind. Die Werte für 1,5g und 2,0g Einwaage sind als etwas geringer als die vorher aufgezählten, aber immer noch als relativ hoch anzusehen.

**Schlußfolgerungen/Empfehlungen:** Höhere Substratangebote im Aufschluß müssen höhere Werte im SensorBSB bedingen. Diese Aussage wurde bereits getroffen und belegt - Ergebnisse wurden hierzu in Punkt 3.1.1 gezeigt.

Wenn jedoch die SensorBSB-Ergebnisse für die einheitliche Frischmasseebene angegeben werden, kann der Einwaageeinfluß rückgerechnet werden. Dann kann mit ähnlichen Ergebnissen zumindest für einen bestimmten Einwaagebereich gerechnet werden.

Dieser Abschnitt ist als Plateaubereich anzusehen, der an der unteren und oberen Grenze abgesetzt sein muß. Bei der oberen Grenze sind niedrigere Werte zu erwarten, da das Hydrolyse-Aufschlußsystem ab einem bestimmten Substratangebot erschöpft sein muß. Es ist wahrscheinlich, daß diese Grenze bei den Untersuchungen erreicht wird, da mit relativ hohen Substratkonzentrationen gearbeitet wurde.

Die untere Grenze der Plateauphase abzugrenzen ist schwieriger, denn je kleiner die Einwaage ist, desto besser müßte der Aufschluß ablaufen können.

Jedoch ist der Einwaagebereich nach unten begrenzt. Es muß beachtet werden, daß immer eine bestimmte Mindestmasse eingewogen werden sollte. Denn hier wird mit natürlichen Mischproben (Frischsedimenten mit entsprechendem Wasseranteil) gearbeitet, so daß bei zu geringen Einwaagen die Inhomogenität der Probe die Meßgenauigkeit der gravimetrischen Bestimmung bei weitem überlagern kann. Dadurch können Effekte entstehen, die als Überschießreaktion ("over shooting effects") oder auch als Minderbefunde sichtbar werden. Diese Reaktionen kennzeichnen die untere Meßbereichsgrenze der Methodik, an der möglichst nicht gemessen werden sollte.

Außerdem können bei zu geringen Substratangeboten und einem damit verbundenen starken Überschuß der Reaktionspartner und entsprechenden Reaktionsbedingungen Fehler bei der Analyse entstehen.

Die hier oben aufgeführten kausalen Beziehungen finden sich in den Untersuchungsergebnissen in spezifischer Form wieder. Sowohl beim 100 °C-Aufschluß als auch beim 148 °C-Aufschluß wird die obere Einwaagegrenze erreicht. Dies wird deutlich an den geringeren Meßwerten bei höheren Einwaagen sichtbar. Die Einwaagegrenze zeichnet sich für den untersuchten Bereich des organischen Gehaltes des Sedimentes beim 100 °C-Aufschluß bei ca 0,5g Frischmasse ab, während sie beim 148 °C-Aufschluß bei ca 1,0g Einwaage liegt. Als untere Grenzen sind aus oben genannten Gründen für den 100 °C-Aufschluß 0,1g Frischsediment und für den 148 °C-Aufschluß 0,3g Frischsediment anzusehen.

Demnach kann nach dem derzeitigen Stand der Forschungsarbeiten für den untersuchten Sedimentbereich für den **100 °C-Aufschluß eine Frischmasseeinwaage von 0,1g-0,5g** und für den **148 °C-Druckaufschluß eine Einwaage von 0,3g-1,0g** empfohlen werden.

Die hier in Punkt 3 vorgestellten rein methodischen Untersuchungen zur Applikation verschiedener Analysenansätze zur Determination der (potentiellen) Sedimentsauerstoffzehrung sollen im folgenden Abschnitt (4) für ein konkretes Fallbeispiel angewendet werden.

## **4 Sanierung des "Neustädter See's" - ein Fallbeispiel**

### **4.1 Einleitung**

Der Neustädter See liegt in Mecklenburg Vorpommern bei Neustadt/Glewe. Es handelt sich um einen tiefen Trichtersee (bis ca. 30 m Maximaltiefe) der als dimiktisches (Anzahl der Durchmischungen) und holomiktisches Gewässer (Intensität der Durchmischungen) charakterisiert werden kann. Spezielle Angaben zur Limnologie des Gewässers finden sich u.a. bei KRÜGER (1998). Das sich rasch bildende Hypolimnion des See's ist regelmäßig sauerstofffrei und der noch vor einigen Jahren me-

sotrophe Status des See's ist in einen eutrophen Zustand übergegangen (KRÜGER, SCHLUNGBAUM und SCHUBERT, 1999).

Das Gewässer ist vor allem durch die interne P-Düngung der Sedimente belastet; Gesamt-P Konzentrationen bis teilweise erheblich über 3 mg/g Trockenmasse Sediment sind hier ermittelt worden (SCHLUNGBAUM et al 1997).

Auf Grund der negativen Erscheinungen, die mit dem eutrophen Status des Gewässers verbunden sind und der enormen Bedeutung des See's als Erholungsgebiet für die Bevölkerung (Badegewässer) hat man sich von behördlicher Seite entschlossen ein Gewässerrestaurierungsprogramm durchzuführen.

Dieses Projekt setzte am Sedimentkomplex an und beinhaltete als Vorgehensweise die Absaugung hoch organogener, phosphorreicher Sedimente. Zum einen sollte damit Phosphor dem See als Nährstoff entzogen werden; zum anderen war das Ziel stabile Sauerstoffverhältnisse im Hypolimnion des Sees in der Stagnationsphase sicherzustellen, denn unter anaeroben Verhältnissen sind enorme P-Freisetzungsraten aus den Sedimenten zu erwarten (siehe z. B. SCHLUNGBAUM, 1979).

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden an der tiefsten Stelle des Trichters Sedimentkerne entnommen, die hinsichtlich verschiedener Parameter untersucht wurden. Die Ergebnisse sollen als Entscheidungshilfe bezüglich einer möglichen Entnahmetiefe von Sedimentschichten entsprechend dem Restaurierungsziel (Verminderung des Trophiestatus durch P-Entnahme bei gleichzeitiger Beeinflussung des des O<sub>2</sub> -Zehrpotentials) dienen.

## **4.2 Material und Methoden**

Zunächst erfolgte die Untersuchung an 2 m Sedimentkernen. Diese wurden in 10 cm Horizonte geschnitten. Die Bestimmung der Sedimentgrundparameter (Wassergehalt, Trockenmassegehalt, organischer Gehalt-Glühverlust, HCl-lösliches Phosphat) erfolgte methodisch nach SCHLUNGBAUM (1979).

Bei der Beurteilung des biochemischen Sauerstoffbedarfs der Sedimente sowie zur Beurteilung des Abbaugrades der unterschiedlichen Sedimenthorizonte wurde das ARAS SensorBSB Meßsystem eingesetzt. Dabei wurden die in 3.2 beschriebenen Erkenntnisse bezüglich der Applikation der Meßtechnologie angewendet; d. h. ARAS Zehrwerte auf der Basis Frischsediment bzw. organische Substanz.

## **4.3 Ergebnisse**

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt auf der nächsten Seite in grafischer Form mit numerischer Angabe zu den einzelnen ermittelten Parameter.

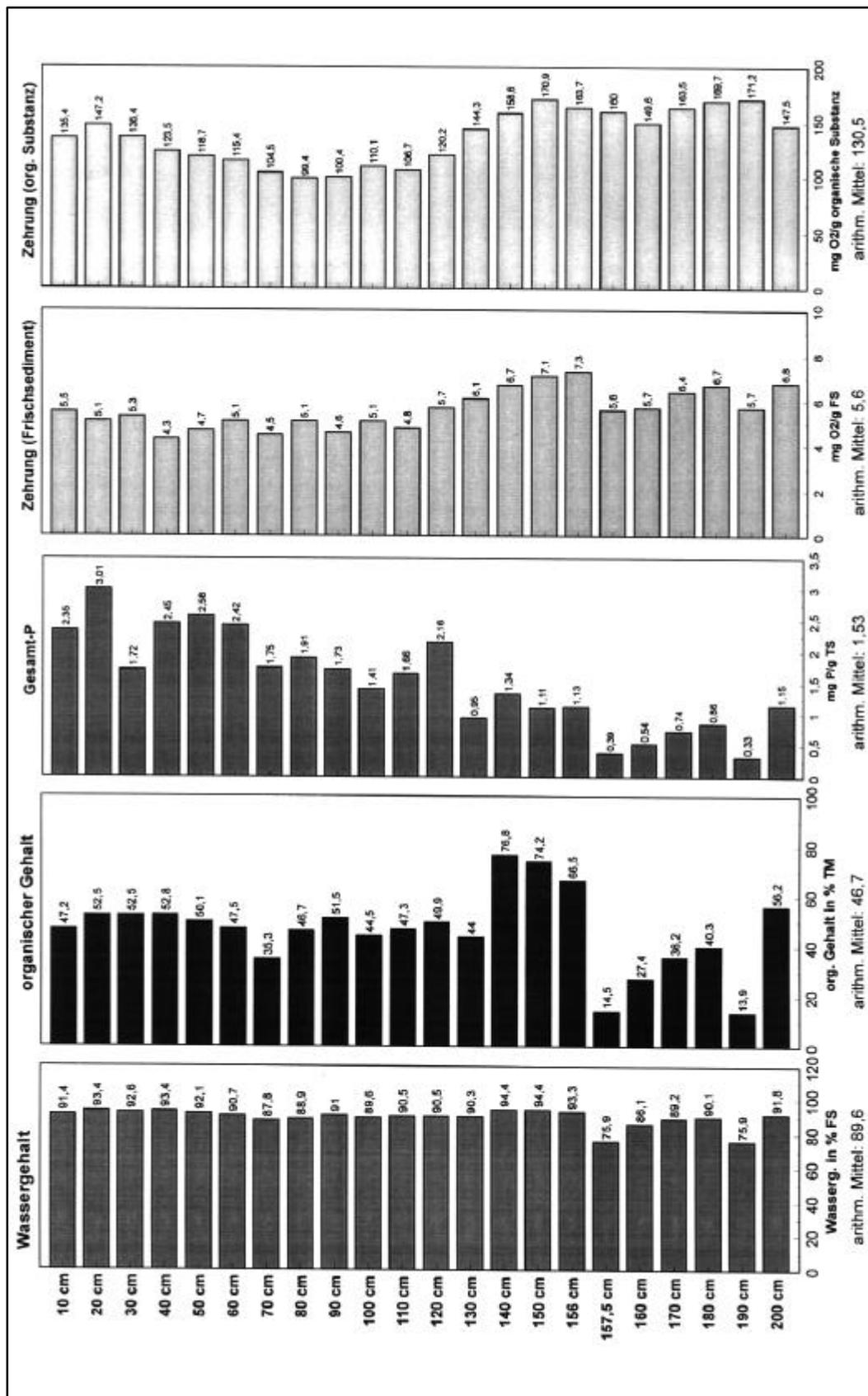


Abb. 12 Darstellung verschiedener Parameter für unterschiedliche Sedimenthorizonte

#### 4.4 Diskussion

Der organische Gehalt der untersuchten Sedimentschichten liegt in einem Bereich von 13,9 bis 76,8 % der Trockenmasse. Damit ist eine gewisse Variationsbreite dieses Parameters gegeben. Jedoch ist keine Tendenz in der sukzessiven Abfolge der untersuchten Horizonte zu erkennen. Insgesamt kann festgestellt werden, daß der organische Gehalt der Sedimente als relativ hoch angesehen werden muß, sie entsprechen damit dem eutrophen Status des Gewässers.

Auch die Gesamt-P - Untersuchungen (HCl-löslicher Phosphor der Asche) zeigen ein differenziertes Bild. Hier sind Werte in einer Spannbreite von 0,33 bis 3,01 mg P/g TS zu verzeichnen. In den Sedimentschichten zwischen 150 cm bis ca 200 cm sind im Vergleich etwas niedrigere Konzentrationen ermittelt worden. Neuere Untersuchungen müssen die Löslichkeit und damit die Bioverfügbarkeit des Summenparameter Gesamt-P differenzieren um damit eine ökologisch relevante Aussage zu ermöglichen.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die Untersuchungen zum biochemischen Sauerstoffbedarf und zur Abbaubarkeit der verschiedenen Sedimente. Beide Aussagen können mit Hilfe der ARAS-Technik gewonnen werden. Die Ermittlung der Sauerstoffzehrung mit Frischmassebezug liefert einen Parameter, der als biochemischer Sauerstoffbedarf zu interpretieren ist. Dieser Wert hat Gewässerbezug.

Außerdem kann aber auch eine Substratcharakteristik vorgenommen werden. Hier erfolgt die Angabe der Sauerstoffzehrung bezogen auf die organische Substanz und ist damit als ein Hinweis auf den Abbaugrad der untersuchten Horizonte zu werten.

Für die Sauerstoffzehrung mit Frischmassebezug wurden Meßwerte zwischen 4,3 und 7,3 mg O<sub>2</sub> /g FS bestimmt. Im Vergleich zu früheren Untersuchungen auch anderer Ökosysteme (vgl. z.B. SCHLUNGBAUM und KWIATKOWSKI, 1997) kann festgestellt werden, daß diese Ergebnisse als relativ hoch anzusehen sind. Dies ist für die Gestaltung der Sauerstoffbilanz von wesentlicher Bedeutung. Diese hohen Zehrungswerte zeigen für den untersuchten Sedimentkern keine eindeutige Tendenz, sie sind relativ gleichmäßig über den untersuchten Bereich verteilt.

Die Schlußfolgerung für das Gewässersystem würde bedeuten, daß diese Horizonte als neue Sedimentoberschicht mit entsprechender Adaptation der Mikrobiozönose eine entsprechende Sauerstoffzehrung hervorrufen würden.

Im Abschluß der methodischen Forschungsarbeiten zum ARAS SensorBSB ist eine tabellarische Auflistung unterschiedlicher Zehrungsbereiche mit entsprechender Interpretation -also ökologischer Einordnung- vorzulegen.

Auch die Sauerstoffzehrung bezogen auf die organische Substanz zeigt für die untersuchten Sedimenthorizonte keine eindeutige (zunehmende oder abnehmende) Tendenz. Die Werte sind relativ hoch und liegen in einem Bereich zwischen 99,4 und 171,2 mg O<sub>2</sub> /g organische Substanz. Daraus kann eine gewisse Gleichförmigkeit der vorhandenen organische Substanz abgeleitet werden. Mit zunehmender Sedimenttiefe ist aus dem Sedimentreaktionsvermögen kein Alterungsprozeß erkennbar.

Das bedeutet, dass dieses analysierte Material einen geringen Abbaugrad aufweist. Diese Aussage wird gestützt durch die optische Analyse des geschnittenen Sedimentkernes. Hier konnten sogar Pflanzenteile, wie Schilf aber auch andere Makrophyten nachgewiesen werden.

#### 4.5 Zusammenfassung

Für die Gesamtinterpretation der diskutierten Ergebnisse bezogen auf das Gewässersystem "Neustädter See" sind zwei Schlußfolgerungen zu ziehen.

Zum einen müssen noch tieferere Sedimentschichten in die Betrachtung gezogen werden - diese Untersuchungen sind zur Zeit in der Bearbeitungsphase und werden bei SCHLUNGBAUM und KRÜGER (1999) vorgestellt.

Zum anderen müssen für die untersuchten Schichten Aussagen zur Phosphatlöslichkeit und damit zur Bioverfügbarkeit (z.B. nach PSENNER et al., 1984) einbezogen werden; allein über die relativ hohen Gesamt-P Werte ist es schwierig konkrete Empfehlungen zu geben.

Bezüglich der Ergebnisse, die mit der für Sedimentuntersuchungen applizierten ARAS SensorBSB-Technik gewonnen wurden, ist zunächst festzustellen, dass diese Analysen einen wertvollen Beitrag bei der Struktur- und vor allem bei der Funktionsanalyse von Sedimenten liefern können.

Es können Aussagen zur Sauerstoffzehrung und Abbaubarkeit auch von tieferliegenden Sedimenthorizonten getroffen werden. Ermöglicht werden diese Ergebnisse durch die durchzuführende Vorhydrolyse sowie durch die im Biosensor bereitgestellten Mikroorganismen.

Klassische BSB-Bestimmungen würden hier an ihre Grenze stoßen - nicht nur durch Sauerstofflimitationen während des Versuches, sondern auch durch eine anoxische Bedingungen nicht adaptierte Mikrobiozönose dieser tiefen, generell anaeroben Sedimentschichten.

Jedoch muß die Zuordnung der Ergebnisse, die mit der ARAS-Technik gewonnen werden, zu entsprechenden ökologischen Situationen, die sich in der Abfolge ergeben können, im Verlauf der Forschungsarbeiten noch schärfer determiniert werden.

Der ARAS SensorBSB kann damit einen Parameter liefern, den man als *potentiellen* Sauerstoffbedarf von Sedimenten mit Substratcharakteristik bezeichnen könnte.

Über Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung eines solchen Wertes in der aquatischen Ökologie soll im Kapitel 5 dieser Abhandlung berichtet werden.

## 5 Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes des Meßsystems ARAS SensorBSB in der aquatischen Ökologie

Die Erfahrungen, die mi dem in Punkt 4 dargestelltem Fallbeispiel und anderen Gewässeruntersuchungen mit verschiedenen Fragestellungen (vgl. hier z.B. SCHLUNGBAUM und KRÜGER 1997; SCHLUNGBAUM und BAUDLER, 1998; SCHLUNGBAUM und KWIATKOWSKI, 1997 sowie KWIATKOWSKI, SCHLUNGBAUM und GRABERT, 1997) gewonnen wurden, werden an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt:

### Möglichkeiten

- Erfassung des gesamten Zehrvermögens (-potentials) von Sedimenten - interessant für Abschätzungen und Bilanzierungen
- momentanes Sauerstoffdargebot im Gewässer ist nicht entscheidend
- Meßvorgang gestaltet sich relativ schnell und stabil
- Vorhydrolyse eröffnet Differenzierungsmöglichkeiten der Abbaubarkeit
- Angabe der Sauerstoffzehrung mit Frischmassebezug (**Gewässerbezug**) und mit Substratbezug (**Substratcharakterisierung-Abbaugrad**)
- Differenzierungs- und Steuermöglichkeiten einer Labormethodik

### Grenzen

- Verfahren ist gerätespezifisch
- keine Sauerstoffzehrungsmessung von natürlichen Wasserproben möglich (untere Meßbereichsgrenze)
- Eingrenzung der natürlichen Mikrobiozönose durch Wahl der Sensororganismen
- nur eine biologische Zehrkomponente wird erfaßt
- Interpretation der Vorhydrolyse

Weitere Meßserien werden dazu dienen, die aufgezeigten Möglichkeiten nutzbringend einzusetzen, sowie die Grenzen des Verfahrens einzuschränken bzw. Interpretationsmöglichkeiten dieser aufzuzeigen.

### Literatur

- BfG (1997). Materialien zur Qualitätssicherung bei der Untersuchung von Sedimenten und Böden - Referenzmaterialien. Tagung der Bundesanstalt für Gewässerkunde. Berlin 4.11.1997.
- DIN 38409 H51: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n Tagen.
- DIN 380409 H52: Bestimmung der Sauerstoffzehrung in n Tagen.
- EU (1998). Geänderter Vorschlag für eine Richtlinie des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (16./17.6.1998). EU-Rat 9710/98: 91 S.

- EU (1999). Geänderter Vorschlag für eine Richtlinie des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpoltik (gemeinsamer Standpunkt) 2.3./8.3.1999. EU-Rat 6404/99: 99 S.
- FRIEDRICH, G. (1997). Der Saprobienindex - Allheilmittel für die Gewässerbewertung? - Intern. Symp. 28./29.11. 1996, "Lebensraum Gewässer - nachhaltiger Gewässerschutz im 21. Jahrhundert".- Hrsg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser/Wasserwirtschaftsverband Baden-Württemberg.
- GRABERT (1999). persönliche Mitt.
- LAWA (1998).-Gewässerbewertung- stehende Gewässer. vorläufige Richtlinie für eine Erstbewertung von natürlich entstandenen Seen nach trophischen Kriterien. Entwurf LAWA, Januar 1998: 1-74.
- HALL, E. A. H. (1995). Biosensoren. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 409 S.
- KAYSER, R. (1999). Der Summenparameter CSB -Aussage, Bedeutung, Nutzen, - Mat. 10. Magdeburger Abwassertage, Dr. Bruno Lange GmbH Berlin Düsseldorf, 6.-7. Oktober 1999: 43-48.
- KRÜGER, O. (1998). Untersuchungen zur Ökologie, Gewässerbeschaffenheit und Sedimentstruktur an ausgewählten Seen Mecklenburg-Vorpommerns unter dem Gesichtspunkt einzuleitender Sanierungsmaßnahmen über die Senkung interner Phosphorbelastung. - Abschlußbericht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
- KRÜGER, O.; SCHLUNGBAUM, G. und SCHUBERT, E. (1999/2000). Die Sanierung und Restaurierung des Neustädter Sees - ein Konzept aus ökologischer, ökonomischer und technischer Sicht. Tagung der DGL in Rostock. im Druck.
- KWIATKOWSKI, B. (1996). Studien zum Sauerstoffhaushalt von Oberflächengewässern sowie Untersuchungen zu Einsatzmöglichkeiten des ARAS SensorBSB bei der Ermittlung der Sauerstoffzehrung von Sedimenten. - Diplomarbeit. Fachbereich Biologie, Universität Rostock.
- KWIATKOWSKI, B. und SCHLUNGBAUM, G. (1997): Neue Meßtechnik für die Sedimentsauerstoffzehrung. - Tagungsband des German Language Branch der Society of Environmental Toxicology and Chemistry in Aachen.
- KWIATKOWSKI, B.; SCHLUNGBAUM, G. und GRABERT, E. (1996). Eine Möglichkeit zur Differenzierung der Sauerstoffzehrungsleistung von Sedimenten der Darß-Zingster Boddenkette mit Hilfe der ARAS SensorBSB Technik. - Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 4: 47-56.
- KWIATKOWSKI, B.; SCHLUNGBAUM, G. und GRABERT, E. (1997). Neue Möglichkeit zur Bestimmung der Sedimentsauerstoffzehrung durch den Einsatz des ARAS SensorBSB. - Mat. der Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie. 1997 Lindau: 313-319.
- MALZ, F. (1999): Analytik im Wandel der Zeit. - Mat. 10. Magdeburger Abwassertage, Dr. Bruno Lange GmbH Berlin Düsseldorf, 6.-7. Oktober 1999: 103-118.
- PANKOW, H. und WASMUND, N. (1994). Produktionsbiologie und Soziologie des Phytoplanktons der Darß-Zingster Boddenkette. - Rostock. Meeresbilog. Beiträge. 2: 61 -68.
- PSENNER, R.; PUCSKO und SAGER, M. (1984). Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen im Sediment. - Arch. Hydrobiol. Suppl., 70/1: 111-155.
- RIECHERT, F.; JÄHNING, B.; KLINGNER, E. und THIELE, St. (1995). Mikrobielle Sensoren für Geräte zur Prozeßüberwachung und BSB-Bestimmung. - vom: Prüfgerätewerk Medingen GmbH.
- RIEDEL, K. (1993a). Microbial sensors and their applications in environment. - Experimental Technique of Physics, Vol 40, No. 1: 63-76.
- RIEDEL, K. (1993b). Schnellbestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs mit mikrobiellen Sensoren - ein Überblick. - Vom Wasser 81: 243-256.
- RIEDEL, K. und UTHEMANN, R. (1994). Sensor BSB - ein neuer Summenparameter. - Wasserwirtschaft/Wassertechnik, 2/94: 35-39.
- RIEDEL; K; LANGE, K.-P.; STEIN, H. J.; KÜHN, M.; OTT, P. und SCHELLER, F. (1990). A microbial sensor for BOD. - Water Res. 24: 883-887.
- ROYAL COMISSION REPORT (1904).
- SCHELLER, F. W.; WOLLENBERGER, U.; PFEIFFER, D.; MAKOWER, A.; PAESCHKE, M.; NEUMANN, B.; HEYN, S.-P. und RIEDEL, K. (1992). Elektrochemische Biosensoren - Grundlagen, Anwendungen und Perspektive. - Dechema - Monographien Band 126 - VCH Verlagsgesellschaft: 201-207.
- SCHIEWER, U.; SCHUMANN, R.; HEERKLOSS, R. und KLINKENBERG, G. (1994). Hypertrophierung der Darß-Zingster Boddenkette - Struktur- und Funktionsveränderungen im Plankton. - Rostock. Meeresbilog. Beiträge. 2: 149-177.

- SCHLUNGBAUM, G. (1979): Untersuchungen über die Sedimentqualität in den Gewässern der Darß-Zingster Boddenkette unter besonderer Berücksichtigung der Stoffaustauschprozesse zwischen Wasser und Sediment. - Habilitationsschrift (Dissertation B), Fakultät für Biologie, Chemie und Agrarwissenschaften, Universität Rostock.
- SCHLUNGBAUM, G. (1999): Die EU-Rahmenrichtlinie für eine gemeinsame Wasserpolitik aus besonderer Sicht der Ökologie der Ästuare und Küstengewässer. - Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 7: 5-43.
- SCHLUNGBAUM, G.; BAUDLER, H. und NAUSCH, G. (1994a): Die Darß-Zingster Boddenkette - ein typisches Flachwasser- Ästuar. - Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 2: 5-26.
- SCHLUNGBAUM, G.; NAUSCH, G. und BAUDLER, H. (1994b): Sedimentstruktur und Sedimentdynamik in den Darß-Zingster Boddengewässern. - Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 2: 27-40.
- SCHLUNGBAUM, G. und BAUDLER, H. (1998). Neubau der Hafenecke Barth - Gutachterliche Prognose zur möglichen Beeinflussung der Gewässerbeschaffenheit im neuen Hafengebiet. - Eine Umweltverträglichkeitsstudie: 93 S.
- SCHLUNGBAUM, G. und BAUDLER, H. (1999a). Struktur und Funktion der Küstengewässer. Kap. 1.2 in R. Guderian und G. Gunkel (Ed): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie Bd. III/1, Springer-Verlag Heidelberg: 45-80.
- SCHLUNGBAUM, G. und BAUDLER, H. (1999b). Gewässergütebericht für die Darß-Zingster Boddenkette 1996-1998 (1999) mit Vergleichen zur Langzeitentwicklung-II. - Zusammenfassender Bericht im Auftrag des Umweltministeriums Mecklenburg - Vorpommern (3 Bände).
- SCHLUNGBAUM, G. und KRÜGER, O. W. (1997). Projekt "Sanierung Neustädter See - Vorphase 1997". Abschlußbericht. Auftraggeber: STAUN Schwerin/IbS Schwerin.
- SCHLUNGBAUM, G. und KRÜGER, O. W. (1999). Wissenschaftliche Begleitung der Sanierungs-/Restaurierungsmaßnahme am Neustädter See und erste Untersuchungen zu ökologischen Folgewirkungen. Projektbericht. November 1999.
- SCHLUNGBAUM und KRECH (1999): Klassifizierung und Bewertung von Seen - die Entwicklung von Seentypensystem bis zur EU- Wasserrahmenrichtlinie. - Rostock. Meeresbiolog. Beitr. 7, 45-63.
- SCHLUNGBAUM, G. und KWIATKOWSKI, B. (1997). Neue Erkenntnisse zur Messung der Sedimentsauerstoffzehrung mit Hilfe des SensorBSB. - Tagungsband der Achten Magdeburger Abwassertage: 45-52.

#### **Verfasser**

Dipl.-Biol. Bernd Kwiatkowski  
 Prof. Dr. habil. Günter Schlungbaum  
 Universität Rostock  
 FB Biologie  
 18051 Rostock

Dr. Elmar Grabert  
 Dr. Bruno Lange GmbH  
 Industriemeßtechnik  
 -Abt. Biotests-  
 Willstätterstr. 11  
 40549 Düsseldorf