

# Schadstoff-Untersuchungen an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee

## III. Historische Entwicklung von N- und P-Verbindungen — Beziehung zur Entwicklung von Schwermetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen \*

### Pollution Research on Dated Sediment Cores from Lake Constance

## III. Historical Evolution of N- and P-Compounds — Relationship to the Development of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

German Müller

Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **32 c**, 920—925 [1977]; eingegangen am 20. September 1977)

N-Compounds, P-Compounds, Sediments, Lake Constance

The vertical distribution of nitrogen and phosphorus in dated sediments of four sedimentary profiles from the central part of Lake Constance was examined.

From about 1900 until now a steady increase of N and P is to be observed. Nitrogen is enriched by a factor of about 5, phosphorus by a factor of about only 2. The N/P-ratio shows a continuous increase since 1900.

The explanation for this development is the steady increase of phosphates delivered into the lake since about 1900. Thus, p.ex. the total amount of phosphorus increased between 1930 and 1974 from 274 to 1929 tons per year.

Most of the sedimentary nitrogen is incorporated into the organic material, the production of which is clearly bound to the availability of phosphorus in the lake water. Phosphorus is mostly found in an adsorbed position on clay minerals.

Between N and P on one hand and certain heavy metals (Cd, Zn) and polycyclic aromatic hydrocarbons on the other hand a positive correlation only can be found as long as the curves for phosphate delivery (responsible for N- and P-concentrations) and coal consumption (responsible for certain heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons) have a parallel development.

The decrease in coal consumption in connection with a very strong increase of phosphate delivery during the past 15 years has ceased the parallel evolution of the different groups of pollutants in the sediments, and also demonstrates, that a causal relationship N and P — heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons does not exist.

## Einleitung, Bindungsarten von N und P in Sedimenten

Die Eutrophierung von Seen ist unmittelbar mit der Zufuhr von Phosphor- und Stickstoffverbindungen verknüpft. Sie steuern als wirksame Nährstoffe das Wachstum des Phytoplanktons und damit auch indirekt die tierische Produktion eines Gewässers.

Wird das in einem unbelasteten Gewässer zwischen Photosynthese (Produktion von Biomasse) und Respiration (Verzehr und Abbau des organischen Materials) bestehende Gleichgewicht durch

Zufuhr anorganischer Nährstoffe gestört, kann das in den obersten Wasserschichten eines stratifizierten Sees vermehrt produzierte organische Material nach seinem Absterben und Absinken auf den Seeboden in Perioden sommerlicher Stagnation nur so lange rasch abgebaut werden, wie Sauerstoff im Porenwasser der Sedimente oder in der Grenzschicht Sediment — Wasser vorhanden ist.

Steht kein Sauerstoff mehr zur Verfügung, tritt die wesentlich langsamere anaerobe Zersetzung durch sulfatreduzierende Bakterien ein. Das hierbei freiwerdende  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert mit den fast stets vorhandenen Eisenhydroxiden bzw. Oxidhydraten der Sedimente unter Bildung von Eisenmonosulfid ( $\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und ruft bereits in geringen Mengen eine schwarze Färbung des Sediments hervor (Faulschlamm, Sapropel).

Der größte Teil des in Sedimenten auftretenden Stickstoffs ist organisch, vorwiegend in Proteinen gebunden. Daneben tritt anorganisch gebundener

Requests for reprints should be sent to Dr. G. Müller, Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg, Postfach 103020, D-6900 Heidelberg.

\* Teil I: G. Grimmer u. H. Böhnke, Profile der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, Z. Naturforsch. **32 c**, 703 [1977].

Teil II: G. Müller, Historische Entwicklung von Schwermetallen — Beziehung zur Entwicklung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Z. Naturforsch. **32 c**, 913 [1977].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Stickstoff als Ammonium-, Nitrat- oder Nitrit-Stickstoff an Partikeln adsorptiv gebunden, auf. Ein geringer Prozentsatz N kann in Illit, einem der häufigsten Tonmineralien der Sedimente und Böden, als  $\text{NH}_4$  an Stelle von K im Gitter dieses glimmerähnlichen Minerals fixiert werden<sup>1</sup>.

Wegen der vorwiegend organischen Bindung des Stickstoffs bestehen Beziehungen zum Gehalt an organischem Kohlenstoff. Das C/N-Verhältnis ist jedoch stark vom Typus der organischen Substanz abhängig: Je höher der Proteinanteil (C/N-Verhältnis ca. 3), desto höher das C/N-Verhältnis in der organischen Substanz. So besitzen die besonders proteinreichen Polychaeten und Fische C/N-Verhältnisse von 3,4 bzw. 3,9, für Phytoplankton ist ein Mittelwert von 6 charakteristisch. Terrestrische Pflanzen haben hohe C/N-Werte, z. B. Leguminosen 15–25<sup>2</sup>.

Im Gegensatz zu Stickstoff tritt Phosphor in den Sedimenten vorwiegend in anorganischer Bindung auf. So enthalten alle Sedimente geringe Mengen Ca-Orthophosphat, das als Mineral (Apatit) eine natürliche Herkunft aus den durch die Flüsse aus dem Hinterland gelieferten Abtragungsmaterial der dort anstehenden Gesteine hat. Daneben kann Apatit aber auch in den Sedimenten selbst durch Reaktion von Phosphat-Ionen mit Calcit neugebildet werden<sup>3</sup>.

Der größte Teil des „zivilisatorischen“ Phosphors liegt jedoch in adsorptiver Bindung an Tonmineralien gebunden vor. Zwischen angebotenen Phosphatmengen in Lösung und absorbiertem Phosphat besteht ein Gleichgewicht: Steigt der Phosphatgehalt im Wasser durch vermehrte Zufuhr von Phosphor an, muß auch der Anteil des adsorptiv gebundenen Phosphors im Sediment größer werden<sup>4</sup>. Tonmineralreiche (= feinkörnige) Sedimente sind bevorzugte „Fallen“ für die in Gewässer in löslicher Form eingebrachten Phosphate.

Phosphor in organischer Bindungsform ist wesentlicher (so ist z. B. die Adenosintriphosphorsäure eine Schlüsselsubstanz im biochemischen Geschehen), jedoch prozentual weit weniger als Stickstoff ins Gewicht fallender Bestandteil tierischer und pflanzlicher Organismen.

### **Bisherige Untersuchungen an Bodensee-Sedimenten**

Eine erste systematische Untersuchung an 49 Oberflächensedimenten aus den verschiedensten Teilen des Bodensees durch Müller und Tietze<sup>5</sup> ergab,

daß eine deutliche Abhängigkeit des Phosphoranteils vom Tonanteil der Sedimente existiert. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte variierten zwischen 0,043 und 0,214%, entsprechend 0,019 und 0,093% P. Besonders hohe Phosphorwerte wurden in den Sedimenten der Mündungsgebiete stark abwasserbelasteter Zuflüsse (z. B. Stockacher Aach, Argen) gefunden.

Eine kombinierte Phosphor-Stickstoff-Untersuchung durch Wagner<sup>6</sup> in einem 23 km<sup>3</sup> großen Seegebiet vor Langenargen, das durch Sinkstoffe aus Schussen und Argen großflächig verunreinigt wird, ergab folgende Maxima: N organisch 2200 ppm, N anorganisch 140 ppm; P organisch 360 ppm, P anorganisch 700 ppm. Die stärkste Belastung wurde in Zonen beobachtet, die durch die Strömungsverhältnisse und eine Fraktionierung der zugeführten Sinkstoffe geprägt sind.

Die ersten Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Bodensee (Seemitte vor Arbon, 170 m Wassertiefe), lieferte Züllig<sup>7</sup> bereits 1956.

Oberhalb von 4 cm des Sedimentkerns konnte ein deutlicher Anstieg des N-Gehaltes (Faktor ca. 2,5) und des Anteils an P (Faktor ca. 5) festgestellt werden.

Ein von Wagner<sup>8</sup> untersuchter, 1971 in Seemitte zwischen Langenargen und Arbon entnommener Sedimentkern wies ab einer Sedimenttiefe von ca. 7 cm nach oben hin ständig zunehmende Gehalte an N und P auf, wobei beim Phosphor die Zunahme im obersten Zentimeter besonders stark war.

### **Die Entwicklung von N und P in vier Bodensee-Sedimentkernen**

Von den am 30. 10. 1975 entnommenen Sedimentkernen (Proben-Stationen sowie allgemeine Beschreibung in Teil I und II dieser Arbeit) wurden im Anschluß an die Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und verschiedener Schwermetalle<sup>9–11</sup> die Konzentrationen am Gesamt-Stickstoff (Bestimmung nach Kjeldahl im Schwefelsäureaufschluß mit Selen-Reaktionsgemisch) und Gesamt-Phosphor ( $\text{HNO}_3$ – $\text{HClO}_4$ -Aufschluß) kolorimetrisch durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. I numerisch sowie in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Von den bis vor die Zeitmarke 1900 zurückreichenden Profilen 2, 4 und 5 zeigen sämtliche eine Zunahme der Stickstoff- und Phosphorgehalte, die um die Jahrhundertwende herum einsetzt und bis in die jüngsten Schichten hinein, also bis heute, an-

hält. Eine Ausnahme beim Stickstoff ist lediglich Kern 5, wo das N-Maximum in der zweithöchsten untersuchten Sedimentschicht auftritt.

Tab. I. P- und N-Gehalte in Sedimenten des Bodensees. Alle Zahlenangaben in ppm (bzw. auf Trockengewicht). Letzte Stelle ab- bzw. aufgerundet.

Kern	Tiefe im Sediment [cm]	P [ppm]	N [ppm]	N/P Verhält- nis
3 (I)	0–2	1010	2490	2,47
	2–4	880	2590	2,94
	4–6	840	2660	3,17
	6–8	890	2630	2,96
	8–10	1120	2590	2,31
	10–15	940	2730	2,90
	15–20	990	2770	2,81
	20–25	820	2380	2,90
	25–30	740	2240	2,90
	30–35	690	2030	2,94
2	0–1	1110	3470	3,16
	2–3	1040	3210	3,09
	4–5	1020	2560	2,51
	6–7	970	2110	2,18
	8–9	830	1680	2,02
	10–11	740	1420	1,92
	12–13	630	1020	1,62
	14–15	610	840	1,38
	19–20	530	780	1,47
	1900 --			
	24–25	360	320	0,89
	29–30	420	370	0,88
	34–35	380	370	0,97
	39–40	360	320	0,89
4	0–1	1030	4570	4,44
	1–2	930	3080	3,32
	2–3	1020	2700	2,65
	3–4	830	2510	3,02
	4–6	700	2030	2,90
	6–8	670	1680	2,51
	8–10	560	1330	2,38
	1900 --			
	10–15	530	770	1,45
	15–20	480	630	1,31
	20–25	480	320	0,67
	0–2	790	1930	2,44
	2–4	680	2290	3,37
	4–6	610	1020	1,67
5	1900 --			
	6–8	510	770	1,51
	8–10	660	880	1,33
	10–15	510	950	1,86
	15–20	480	910	1,89
	20–25	540	930	1,72
	25–30	540	880	1,63
	30–35	560	880	1,57

Bei Kern 3, unmittelbar aus dem Bereich der Schussen-Mündung, einem Gebiet mit einer extrem hohen Sedimentationsrate, liegen die Werte für N und P stets hoch, insgesamt ist jedoch die Tendenz einer leichten Zunahme beider Elemente von unten nach oben auch hier zu erkennen. Die im Kern angetroffenen 35 cm Sediment dürften wahrscheinlich nur die letzten 10–15 Jahre Sedimentation erfassen.

Errechnet man die Anreicherungsfaktoren für die einzelnen Kerne nach dem bei Tab. II angegebenen Verfahren, so ergibt sich insgesamt für Stickstoff ein weit höherer Faktor als für Phosphor, der darüber hinaus noch stark variabel ist.

Die Anreicherungsfaktoren für Phosphor sind in den Kernen 3, 2 und 4 nahezu identisch, lediglich bei Kern 5 wird ein um ca. 30% niedriger Faktor gefunden.

Die in Kern 5 errechneten, im Vergleich zu allen anderen Kernen niedrigeren Anreicherungsfaktoren für Phosphor und Stickstoff sind jedoch nicht reell. Sie sind darauf zurückzuführen, daß die in der obersten Sedimentschicht von 2 cm repräsentierte Zeit den Zeitraum von ca. 30 Jahren umfaßt, die Analysenwerte also Mittelwerte eines Zeitraums ergeben, in dem der Phosphor-Eintrag in den Bodensee seine stärkste Entwicklung durchlief (Abb. 4). Berücksichtigt man diesen Umstand, so weicht lediglich die Entwicklung der Zunahme von N in Kern 4 stärker von den anderen Kernen ab. Eine mögliche Erklärung ist, daß die organische Substanz eine andere Zusammensetzung (C/N-Verhältnis) als in den anderen Kernen hat, deren Sedimentmaterial stärker terrestrisch (Landpflanzen mit einem hohen C/N-Verhältnis) geprägt ist als die organische Substanz von Kern 4 und 5, die stark durch die organische Substanz des Phytoplanktons (höheres C/N-

Tab. II. Anreicherungsfaktoren für N und P in 4 Sedimentkernen des Bodensees. Die Faktoren wurden wie folgt errechnet: Kern 3: Höchstwert: Mittelwert Bereich 6–35 cm von Kern 5; Kern 2: Höchstwert: Wert Bereich 19–20 cm (Lage unmittelbar über der 1900-Zeitmarke); Kern 4: Höchstwert: Mittelwert Bereich 10–25 cm; Kern 5: Höchstwert: Mittelwert Bereich 6–35 cm.

	N	P
Kern 3	4,83	2,07
Kern 2	4,45	2,09
Kern 4	7,98	2,07
Kern 5	2,59	1,46
Ø	4,96	1,92

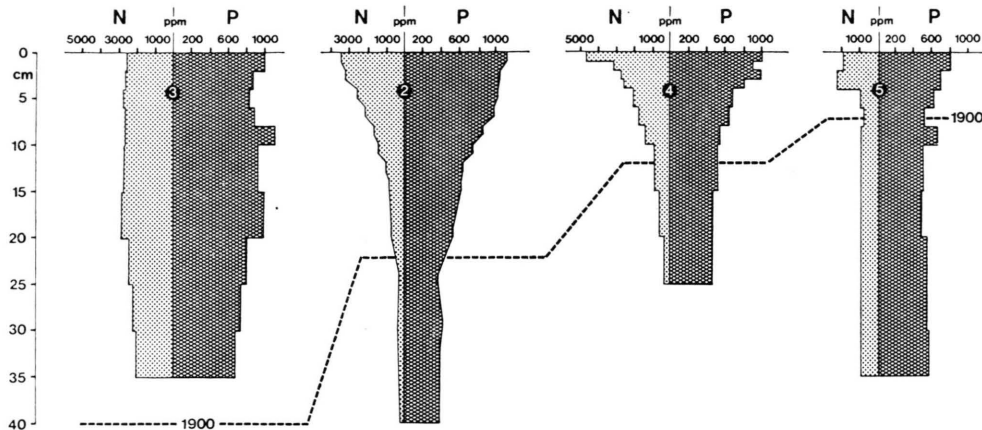


Abb. 1. Konzentrationen von Stickstoff und Phosphor in den Sedimenten von 4 Sedimentkernen. Kern 3: Wassertiefe 25 m vor Mündung der Schussen; Kern 2: Wassertiefe 186 m, 4 km vor Argenmündung; Kern 4: Wassertiefe 250 m, tiefste Stelle zwischen Uttwil—Fischbach; Kern 5: Wassertiefe 45 m, 2 km NE von Güttingen.

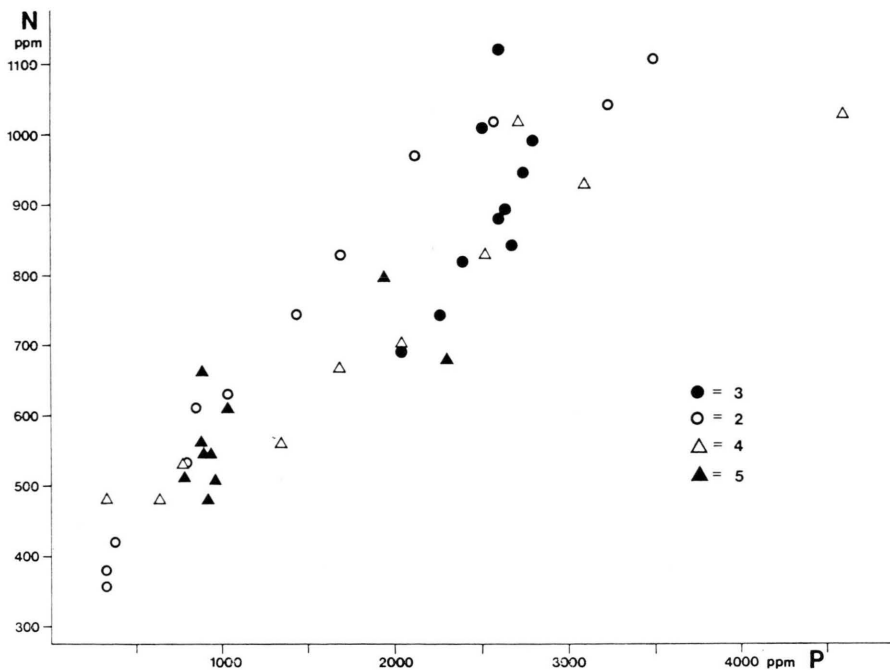


Abb. 2. Beziehungen zwischen Stickstoff- und Phosphorkonzentration in den 4 untersuchten Sedimentkernen.

Verhältnis) beeinflusst wird. Die Beziehung N/P ist in Tab. II und Abb. 2 dargestellt. Eine deutliche Abhängigkeit beider Elemente voneinander ist zu erkennen.

Vergleicht man die bis in den Zeitabschnitt vor 1900 reichenden Kerne miteinander, so ist neben der bereits beschriebenen generellen Zunahme von N und P etwa ab 1900 auch ein nahezu kontinuierlicher Anstieg des N/P-Verhältnisses festzustellen,

wobei dieser Anstieg in Kern 4 deutlich höher als in Kern 2 liegt.

Die Ursache für die Änderung des N/P-Verhältnisses in jüngeren Schichten zugunsten von N könnte darin liegen, daß durch die vermehrte Zufuhr von Phosphaten in den Bodensee die Biomasse ständig vermehrt und damit immer größere Beträge an N (und untergeordnet auch P) in der organischen Substanz fixiert wurden und ins Sediment gelangten.

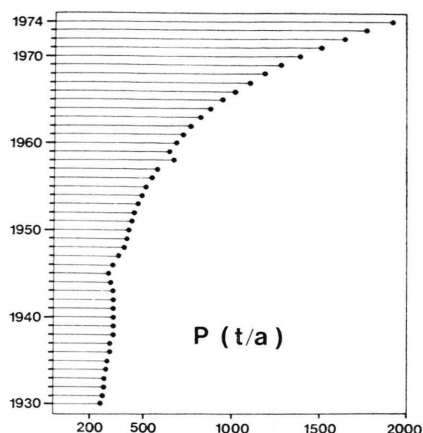


Abb. 3. Berechnete Mengen aller Phosphorverbindungen (t P/a), die dem Bodensee-Obersee aus verschiedenen Quellen zugeführt wurden (ausgenommen Schwebstoffe aus Flüssen). Gezeichnet nach Zahlenangaben bei Wagner<sup>12</sup>.

Da die Adsorption von Phosphaten an Tonmineralien physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten folgt und eine Verdoppelung des Phosphatanteils in der Lösung keinesfalls in der Verdoppelung des adsorbierten P-Anteils resultiert, kann von vornherein keine Proportionalität in der Entwicklung dieser beiden Elemente erwartet werden.

Als Ursache des in den Sedimentkernen des Bodensees beobachteten Anstiegs von N und P nach

der Jahrhundertwende kann der vermehrte Eintrag von N- und P-Verbindungen, vor allem aber von Phosphor, in den See angenommen werden. Die Entwicklung der P- und N-Gehalte in den Kernen zeigt, daß der Anstieg der Konzentrationen zunächst nur mäßig war; erst in der obersten Kernpartie erfolgt ein rascherer Anstieg. Dies entspricht dem sehr allmählichen Anstieg der jährlich in den Bodensee-Obersee eingebrachten Phosphormengen, die sich bis etwa 1930 vorwiegend aus Fäkalphosphor und Düngemittelposphor zusammensetzten.

Erst die Einführung polyphosphathaltiger Waschmittel führte nach 1950 zu dem extremen Anstieg der Phosphorkurve (Abb. 3). 1974 machten Polyphosphate 59% des in den Bodensee gelieferten Gesamt-Phosphors aus, 1930 betrug deren Anteil nur 2%<sup>12</sup>.

#### Beziehungen zur Entwicklung von Schwermetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Da zwischen bestimmten Schwermetallen (z. B. Zink und Cadmium) und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine ausgeprägt positive Korrelation besteht, die auf die gemeinsame Herkunft beider Schadstoffgruppen aus der Verbrennung von Kohle zurückgeführt wird<sup>9</sup>, erschien es

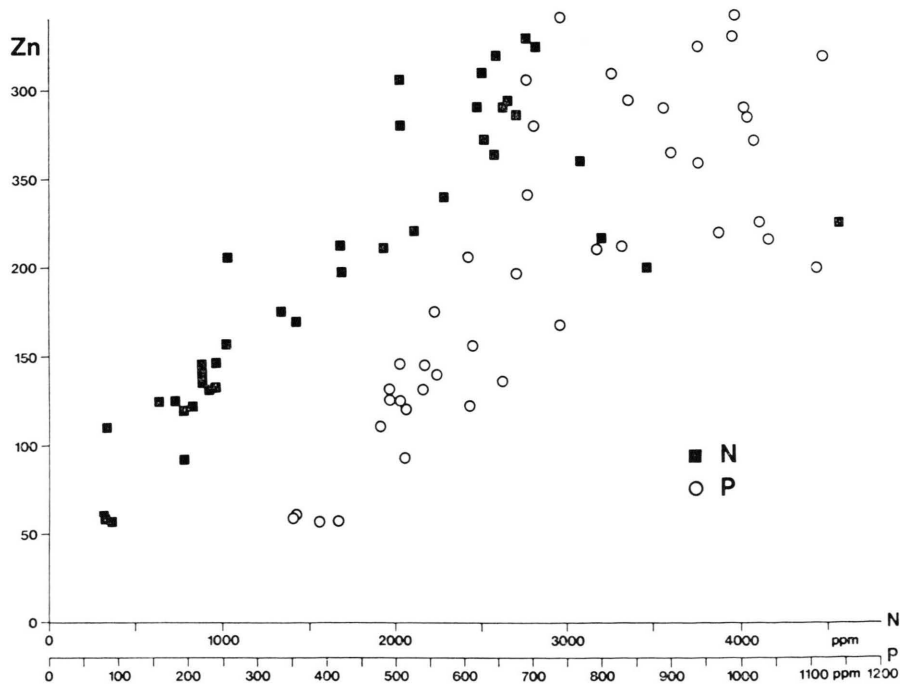


Abb. 4. Beziehung zwischen Zink – Stickstoff sowie Zink – Phosphor in den 4 untersuchten Sedimentkernen. Werte für Zink aus Müller<sup>11</sup>.



sinnvoll, die hier untersuchten Elemente Stickstoff und Phosphor in einen Vergleich einzubeziehen. In Abb. 4 ist die Beziehung Zn/N und Zn/P aufgetragen. Zn/N: bis zu einer Konzentration von 3000 ppm N existiert eine sehr gute positive Korrelation mit dem Zinkgehalt, bei höheren N-Gehalten nehmen die Zn-Werte jedoch wieder stark ab. Dies drückt m. E. aus, daß hier eine zunächst parallel verlaufenden, aber ursächlich nicht miteinander zusammenhängende, Entwicklung vorliegt, die durch den Anstieg der Gehalte an Schwermetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (als Folge der Zunahme des Kohleverbrauchs) und durch zunehmende Stickstoff-Fixierung im Sediment (als Folge der stetigen Erhöhung des Phosphor-Eintrags in die Gewässer) geprägt wird. Der stetige Rückgang des Kohleverbrauchs in West-Europa während der letzten 15 Jahre<sup>13</sup> bei verstärktem Anstieg

des Phosphat-Eintrags in den Bodensee<sup>12</sup> führt dann zu der beobachteten Diskrepanz in der Entwicklung der beiden Schadstoffgruppen.

Zn/P: Bei Zn-Konzentrationen unter 200 ppm und P-Konzentrationen unter 800 ppm besteht eine (schwächer als bei Zn/N ausgeprägte) positive Korrelation. Bei höheren Zn- und P-Gehalten ist keine Abhängigkeit der beiden Elemente voneinander mehr feststellbar.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegenden Untersuchungen dankenswerterweise unterstützt. Herrn Dr. G. Wagner, Institut für Seenforschung und Fischereiwesen in Langenargen, danke ich für seine Hilfe bei der Probenahme, Frau Ingeborg Krüll für die sorgfältige Ausführung der Analysen, Herrn U. Kästner für die Anfertigung der Zeichnungen.

<sup>1</sup> T. Logan, Nutrients-N, in: Fluvial Transport of Sediment Associated Nutrients and Contaminants (H. Shear u. A. P. P. Watson, eds.), Proc. Workshop, Kitchener Ontario, Oct. 1976, 181–195 [1977].

<sup>2</sup> P. J. Müller, Geochim. Cosmochim. Acta **41**, 765–776 [1977].

<sup>3</sup> W. Stumm u. J. O. Leckie, Proc. 5th Internat. Conf. Water Pollut., Pergamon, New York 1971.

<sup>4</sup> C. P. Hwang, T. H. Lackie u. P. M. Huang, Journ. Wat. Pollut. Control **48**, 2754–2760 [1976].

<sup>5</sup> G. Müller u. G. Tietz, N. Jb. Miner. **1976**, 41–62 [1966].

<sup>6</sup> G. Wagner, Schweiz. Z. Hydrol. **30**, 75–136 [1968].

<sup>7</sup> H. Züllig, Schweiz. Z. Hydrol. **18**, 5–143 [1956].

<sup>8</sup> G. Wagner, Verh. Internat. Ver. Limnol. **18**, 475–481 [1972].

<sup>9</sup> G. Müller, G. Grimmer u. H. Böhnke, Naturwissenschaften **64**, 427–431 [1977].

<sup>10</sup> G. Grimmer u. H. Böhnke, Z. Naturforsch. **32 c**, 703 [1977].

<sup>11</sup> G. Müller, Z. Naturforsch. **32 c**, 913 [1977].

<sup>12</sup> G. Wagner, Arch. Hydrobiol. **78**, 1–41 [1976].

<sup>13</sup> M. Erlenkeuser, E. Suess u. N. Willkomm, Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 823–842 [1974].