



**Wissenschaftliche Abschlussarbeit  
im Rahmen der Ersten Staatsprüfung  
für das Lehramt an Gymnasien**

**Freisetzung von wasserlöslichen  
Nährstoffverbindungen aus dem Strandanwurf  
(Treibsel) der westlichen Ostseeküste**

VORGELEGT VON:

**Steven Brode**

EINGEREICHT AM:

02. August 2021

Themenstellerin: Dr. Jana Wölfel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hendrik Schubert

# Abstract

Diese Forschungsarbeit beschäftigte sich mit der Freisetzung von wasserlöslichen Nährstoffverbindungen aus dem Strandanwurf (Treibsel) in das Sediment der westlichen Ostseeküste. Dazu wurden Sandproben aus der Anschwemmzone des Strandes von Kühlungsborn entnommen. Anschließend wurde die Freisetzung von Nährstoffen aus klein fraktionierten Teilen der Treibsel-Biomasse in das Sediment simuliert, die durch die Überschwemmung mit Regenwasser oder auch Salzwasser entstehen können. Dabei wurde besonders auf die Quantifizierbarkeit der wasserlöslichen Konzentrationen von Ortho-Phosphat und Stickstoffverbindungen ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ) geachtet.

Zudem wurden die Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Nährstoffe von der Salzkonzentration, der Temperatur und die Dauer der Inkubation geprüft. Die höchsten Konzentrationen wurden gemessen, wenn man das Sediment bei einer Temperatur von 20 °C und 45 min im destillierten Wasser inkubiert. Es konnte eine Temperatur- und PSU-Abhängigkeit der Löslichkeit von Ortho-Phosphat und Ammonium nachgewiesen werden.

Hingegen ergaben die Nitrit- und Nitratmessungen teils größere Abweichungen und Konzentrationen, die für den Nachweis zu gering waren.

Diese Grundlagenstudie gibt Auskunft darüber, welche Parameter bei der Messung der Freisetzung von wasserlöslichen Nährstoffverbindungen zu berücksichtigen sind.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Treibsel . . . . .	1
1.2	Ökonomischer Nutzen des Strands . . . . .	2
1.3	Treibsel als Nährstofflieferant am Strand . . . . .	3
1.4	Wahl der Untersuchungsparameter . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>8</b>
2.1	Probenentnahme . . . . .	8
2.2	Aufschlammverfahren . . . . .	8
2.3	Validierung der Messungen: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen . . . . .	9
2.4	Kalibrierung . . . . .	11
2.4.1	Statistische Auswertung und Darstellung . . . . .	14
2.5	Nährstoffbestimmungen . . . . .	15
2.5.1	Phosphat . . . . .	15
2.5.2	Ammonium . . . . .	16
2.5.3	Nitrit . . . . .	17
2.5.4	Nitrat . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>18</b>
3.1	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen . . . . .	18
3.2	Güte der Nährstoffbestimmungen . . . . .	19
3.2.1	Messwiederholungen und Messparallelen . . . . .	19
3.2.2	Phosphatmessung . . . . .	21
3.2.3	Ammoniummessung . . . . .	23
3.3	Abhängigkeit der Löslichkeit von den Inkubationsbedingungen . . . . .	23
3.3.1	Salz . . . . .	23
3.3.2	Temperatur . . . . .	24

## *Inhaltsverzeichnis*

---

3.3.3	Inkubationszeit . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>29</b>
4.1	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen . . . . .	29
4.2	Güte der Nährstoffbestimmungen . . . . .	30
4.3	Abhängigkeit zu den Inkubationskonditionen . . . . .	32
4.3.1	Salz . . . . .	32
4.3.2	Temperatur . . . . .	34
4.3.3	Inkubationszeit . . . . .	35
4.4	Fazit . . . . .	35
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>I</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>II</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>III</b>
	<b>Anhang</b>	<b>IV</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>VIII</b>

# 1 Einleitung

Der Strand ist ein komplexes Ökosystem, das unter anderem auf dem Nährstoffaustausch mit dem Meer basiert. Dieser Austausch geschieht durch den Anwurf von Treibsel, welcher vorwiegend aus pflanzlichen Bestandteilen besteht. Durch den Zersetzungsprozess werden Nährstoffe freigesetzt und gelangen somit in das Ökosystem. Der Treibsel dient so als Habitat und Nährmedium für marine und terrestrische Organismen. Diese Arbeit versucht die Nährstoffe, die durch den Zersetzungsprozess des Treibsel am Strand in das darunterliegende Sediment abgegeben werden, quantitativ nachzuweisen. Des Weiteren wird der Einfluss der Temperatur, der Benetzung mit Salz- und Regenwasser und die Verweildauer des Treibsel am Strand durch eine Simulation der Parameter überprüft.

Bisher ist noch wenig über den Nährstoffeintrag aus Treibsel bekannt und welche Auswirkungen dessen Entfernung auf den Strand hat. Daher wurde das Projekt „**CO**nversion of a **N**uisance **T**o a **R**esource and **A**sset“ (CONTRA) gegründet. Dessen Ziel ist eine Zusammenfassung der Rahmenbedingungen zu erarbeiten und die Auswirkungen der Strandreinigungen, sowie der Evaluierung der Nutzungs-/Recyclingmöglichkeiten von Treibsel zu erforschen.

## 1.1 Treibsel

Treibsel ist ein Sammelbegriff und bezeichnet das Material, welches vom Meer an den Strand gespült wird. Dieser Strandanwurf verbleibt dort im Spülsaum oder wird in den hinteren Teilen des Strandes abgelagert. Die Zusammensetzung variiert in Abhängigkeit zum Standort, der Jahreszeit, den Wetterbedingungen und der Küstenart. (Mossbauer et al., 2012) An der Ostsee besteht der pflanzliche Teil unter anderem aus *Zostera marina* L. (Seegras) und *Fucus vesiculosus* (Blasentang). Weiterhin sind tierische Bestandteile, sowie Müll und Mikroplastik enthalten.

Der Gehalt an organischem Material im Sand eines Strandes wird vorwiegend durch den Nährstoffeintrag des Meeres in Form von Treibsel bestimmt, der im Vergleich zu Wäldern und Wiesen hingegen sehr gering ist. (Brown und McLachlan, 2010)

Am Strand unterliegt der Treibsel dann der Zersetzung durch Destruenten. Das Nährstoffrecycling erfolgt vorrangig durch die Mikroorganismen, die sich im Sand befinden. Die Makrofauna, die sich vereinzelt an Stränden befindet, nimmt keine bedeutsame Rolle ein. Dabei hängt die Zersetzungsrate von mehreren abiotischen Umweltfaktoren ab, wie z. B. der Temperatur und der Feuchtigkeit im Medium. Die durch den Zersetzungsprozesse freigesetzten Bestandteile lassen sich in gelöste organische Stoffe (Dissolved organic matter - DOM) und partikuläre organische Stoffe (Particulate organic matter - POM) unterscheiden. (Boudreau et al., 2001)

Der DOM-Gehalt hängt laut Brown und McLachlan „von den Primärproduktionsniveaus im angrenzenden Meerwasser ab“, können aber auch durch das Grundwasser oder durch das angrenzende Land (Landwirtschaft) an den Strand getragen werden. Größere organische Partikel unterliegen hingegen dem „Abbau und Verbrauch durch die Makrofauna“ und gelangen über diesen Weg in das Speichersystem des Strandes.

Die Nährstoffe, die durch die Mineralisierung der DOM und der POM freigesetzt werden, sind vorwiegend „Stickstoffe in Form von Nitrat und Ammoniak sowie Phosphor in Form von Phosphat“. (Brown und McLachlan, 2010)

Brown und McLachlan bezeichnet diese Nährstoffe als die „wichtigsten Nährelemente in den meisten Meeressystemen, wobei Stickstoff das Pflanzenwachstum häufiger einschränkt als Phosphor“. Vom Speichersystem des Strandes bereitgestellt, dienen diese Nährstoffe der Unterstützung der dort vorkommenden Flora und Fauna.

Die Bedeutung der Mengen von gelöstem Phosphat, die durch die Zersetzung in das Sediment abgegeben werden, beschreibt Feike als beträchtlich. So würde der „jährliche Phosphataustrag pro Meter Strandlinie die Phosphorversorgung im angrenzenden Flachwasserbereich je nach dortiger Primärproduktionsrate von 36 m bis 360 m sichern“.

Auch der Eintrag durch Nitrat würde „adäquat 9,4 bis 94 m“ des Flachwasserbereiches versorgen. Auch wenn Feike (2004) diese Zahlen relativiert, so erfüllt die Zersetzung des Strandanwurfs eine wichtige ökologische Funktion. Dies setzt jedoch voraus, dass der Strandanwurf am Strand verbleibt und nicht entfernt wird.

## 1.2 Ökonomischer Nutzen des Strands

Der ökologischen Bedeutung und dem Naturschutz steht die ökonomische Bedeutung der Strände gegenüber. Abhängig von den genannten Umweltfaktoren aus Abschnitt 1.1 können

größere Mengen von Treibsel angespült werden. So ermittelte Müller et al. (2020) eine mittlere Treibselmenge von 49,2 kg Trockengewicht pro Meter Strandlinie im Bereich um Poel. Insbesondere größere Treibselmengen werden von den Besuchern als störend empfunden. So gaben in einer Umfrage von Otten und Kischkat (2017) 72,7% der Befragten an, dass sie einen gereinigten Strand bevorzugen.

Um das touristische Bild eines sauberen Strands zu erfüllen, wird dieser regelmäßig von Treibsel gesäubert. Die Reinigung ist für die Kommunen hingegen nicht nur eine logistische, sondern auch eine finanzielle Herausforderung. Mossbauer et al. (2012) schätzt die Aufwendungen für die Strandsäuberung auf bis zu 38 Euro pro Strandmeter. So belaufen sich die Kosten für das Land Schleswig-Holstein für seine 384 km Badestrand auf 14,6 Mio. Euro. (Rollhäuser, 2019)

Dennoch stehen die allgemeinen Aufwendungen im Verhältnis mit den Einnahmen der Region die sich durch den Tourismus ergeben. Allein in Graal-Müritz erfasste die Ostseezeitung 2020 ca. 180.000 Übernachtungen. Laut eigenen Aussagen des Ministeriums für Wirtschaft, Arbeit und Gesundheit gilt Mecklenburg-Vorpommern „seit 2014 als beliebtestes innerdeutsches Reiseziel“. (Mecklenburg Vorpommern-Ministerium für Wirtschaft, oJ) Mit einem Bruttoumsatz von 5,1 Mrd. Euro ist diese Tourismusbranche ein großer Arbeitgeber in der Region. Daher besteht ein großes Interesse an der Reinigung der Strände, um den Wünschen und Bedürfnissen der Besucher zu entsprechen.

Die Reinigung der Strände erfolgt vorwiegend mithilfe von schweren Maschinen oder Traktoren. Durch die Masse der Maschinen verdichtet diese Methode jedoch den Sand und führt so potenziell zu Schäden. (Mossbauer et al., 2012) Zudem ergibt sich die logistische Herausforderung, dass der gesammelte Treibsel deponiert werden muss. Dieser wird vorwiegend als Restmüll entsorgt. (Mossbauer et al., 2012) Eine weitere Methode, das Entsorgen des Treibseln durch Zurückschieben in das Meer, kann zur Eutrophierung dessen sorgen. Es ist nicht bekannt, welche Auswirkungen diese Reinigungsmaßnahmen auf den Strand oder die angrenzenden Gewässer haben. (Chubarenko, 2021)

### 1.3 Treibsel als Nährstofflieferant am Strand

Da bisher nur wenig über die Auswirkung der Treibselentfernung auf das Ökosystem Strand bekannt ist, wurde das Projekt CONTRA mit 14 Verbundpartnern und 21 assoziierten

Partnern in sechs Ostländern gegründet. Ziel des Projekts ist es die Auswirkungen des Strandmanagements zu untersuchen und Nutzungs- bzw. Recyclingmöglichkeiten von Treibsel zu finden. So soll gleichzeitig die Studienlage über den Ostseestrand verbessert werden.

Auch die Studie von Dugan et al. (2011) untersucht den Eintrag von POM an den Stränden von Santa Babara. Zudem wurde eine Messung der Phosphat- und DIN-Konzentrationen in verschiedenen Strandabschnitten vorgenommen. Die Ergebnisse stellen einen Zusammenhang zwischen dem Eintrag von organischem Material und der gesamten Stickstoffverfügbarkeit im Filtrationswasser dar. Somit kann angenommen werden, dass der Sand zumindest zeitweise als ein Nährstoffreservoir für Mikroorganismen und Pflanzen dient.

In einer Langzeitstudie von 1986 erforschten McLachlan et al. (1986) den Nettoeintrag von POM eines Strandes und dessen Stickstoffwerte im Verlauf über ein Jahr. Sie stellten fest, dass der Strand nach diesem Zeitraum, trotz des hohen Nettoeintrags, keine höheren DIN-Konzentrationen im Porenwasser des Sedimentes aufwies. Dies lässt den Schluss zu, dass Strände nur als kurzzeitige Speicher für Stickstoff und dessen Verbindungen fungieren. Weiterhin lassen die Ergebnisse vermuten, dass der Strand den recycelten Stickstoff an das angrenzende Meer freigibt (McLachlan et al., 1986), was zur Eutrophierung der küstennahen Gewässer beitragen könnte. Brown und McLachlan (2010) interpretiert diese Ergebnisse damit, dass bis auf wenige Ausnahmen Strände folglich nicht als Nährstoffsinken dienen.

Die Studiengruppe von Harris und Strayer (2011) analysierte die Zersetzungsprozesse von Strandgut am Hudson River, einem Fluss in Vereinigten Staaten von Amerika. Ihr Fokus lag dabei auf der Nutzung des Treibsel durch Invertebraten.

Die Ergebnisse der zuvor genannten Studien sind jedoch nur begrenzt auf den Nährstoffeintrag von Ostseestränden übertragbar. Dies liegt zum einen an den unterschiedlichen Thematiken der Studien und zum anderen an den Unterschieden der Standorte, wie den Temperaturen, der Salinität des Meerwassers und dem Fehlen von Gezeiten.

Die Autoren der Studie von Stefanowicz et al. (2019) erforschten die Veränderungen der Nährstoffbedingungen und die mikrobielle Zusammensetzung der Sedimente zweier Strände der polnischen Ostseeküste. Sie verglichen einen Strand, der von der invasiven Pflanze *Rosa rugosa* bewachsen war, mit einem nativen Strand. Dabei betrachteten Sie jedoch die Nährstoffzusammensetzung von Sanddünen, was einen Unterschied zur vorliegenden Studie darstellt.

Die Forschungsgruppe Schaub et al. (2019) untersuchte die Nährstoffbeschaffenheit von

Sanddünen und den Effekt einer Besiedlung durch Bakterien, Cyanobakterien und andere Mikroalgen auf eben welche. Neben der Untersuchung der Biomasse wurde auch die Nährstoffzusammensetzung der Sanddüne erfasst. Die vorliegende Studie orientierte sich an der Methodik der Nährstoffmessung. Auch bei der Studie von Schaub et al. (2019) wurden Strandabschnitte gewählt, die weiter landeinwärts liegen.

Der Nährstoffgehalt von Treibselproben wurde von Rollhäuser (2019) analysiert. Jedoch weist diese Studie keine Aussagen über Absolutwerte von gelösten Nährstoffverbindungen im Ostseestrand unter Strandgut auf.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich aufgrund der fehlenden Erkenntnisse zur Nährstofffreisetzung aus dem Strandanwurf in den darunterliegenden Strand in zwei Teile.

Der 1. Teil behandelt die Quantifizierbarkeit der Nährstoffkonzentrationen von Strandproben zur differenzierten Auswertung. Es soll nachgewiesen werden, ob die gewählte Methodik Aussagen über die absolute Konzentration der gelösten Nährstoffe im Strand zulässt.

Der 2. Teil untersucht inwiefern wasserlösliche Stickstoff- (DIN – Dissolved Inorganic Nitrogen) und Phosphatverbindungen (SRP – Soluble Reactive Phosphorus) unter Änderung der Salzkonzentration, der Temperatur und der Dauer der Inkubation, freigesetzt werden.

Folgende Hypothesen wurden für diese Arbeit formuliert:

- ▶ Die Messwerte der photometrischen Messung liegen über den Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 32645 (2008).
- ▶ Die Salzkonzentration verringert die Löslichkeit der oben genannten Nährstoffe. Diese These wird angenommen, da bereits gelöste Teilchen einen negativen Effekt auf die Löslichkeit weiterer Teilchen haben könnte.
- ▶ Die Temperatur erhöht die Löslichkeit der oben genannten Nährstoffe, da die zugeführte Energie (Wärme) die Löslichkeit steigert.
- ▶ Die Dauer der Inkubationszeit erhöht die Löslichkeit der oben genannten Nährstoffe, da längere Durchmischung der Probe mit der Lösung mehr Nährstoff lösen könnte.

## 1.4 Wahl der Untersuchungsparameter

Die Wahl der veränderlichen Untersuchungsparameter orientierte sich an den abiotischen Umweltfaktoren, die an Stränden vorherrschen.

Da der Strandanwurf in der Anschwemmzone mit Meerwasser, am Strand jedoch eher mit Regenwasser benetzt wird, ist der Einfluss des Salzgehaltes des Lösungsmittels ein Untersuchungsparameter. Der Salzgehalt der Ostsee schwankt zwischen 33 PSU (Practical Salinity Units) und 2-3 PSU je nach geographischer Lage. (Hempel et al., 2006) Als landumschlossenes Binnenmeer weist die Ostsee einen nur geringen Wasseraustausch mit der Nordsee auf. Somit sind aufgrund vermehrter Flusseinträge in der östlichen Ostsee (Botnischer Meerbusen) deutlich niedrigere Salzkonzentrationen zu messen als unmittelbar an der Eintragsstelle vom salzigen Nordseewasser im Westen (Kattegat/Skagerak). (Voß und Dippner, 2017) Diese Umstand ist für die Wahl des Salinitätsparameters der Aufschwämmelösung bedeutsam, da er Habitatsbedingungen simulieren soll. Für den Standort Kühlungsborn wurde eine Salinität von 13 PSU angenommen. Diese Annahme beruht auf diversen Expertenmeinungen des Fachbereichs der aquatischen und angewandten Ökologie der Universität Rostock.

Ein weiterer abiotischer Faktor ist die Temperatur des Lösungsmittels. Der Ostseeraum ist gekennzeichnet durch eine starke marine Beeinflussung. Nach Hagen et al. (1996) ist ihr ein Misch- oder Übergangsklima zuzuordnen. Der südliche und westliche Teil der Ostsee ist entspricht eher dem Meeresklima. So schwankten 2020 beispielsweise die Wassertemperaturen im Raum der Rostocker Ostsee zwischen ca. 4 und 22 °C. (vgl. **Abb. 1.1**) Somit ist der Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels auf die Löslichkeit zugleich relevant für zukünftige Aussagen zum Nährstoffeintrag.

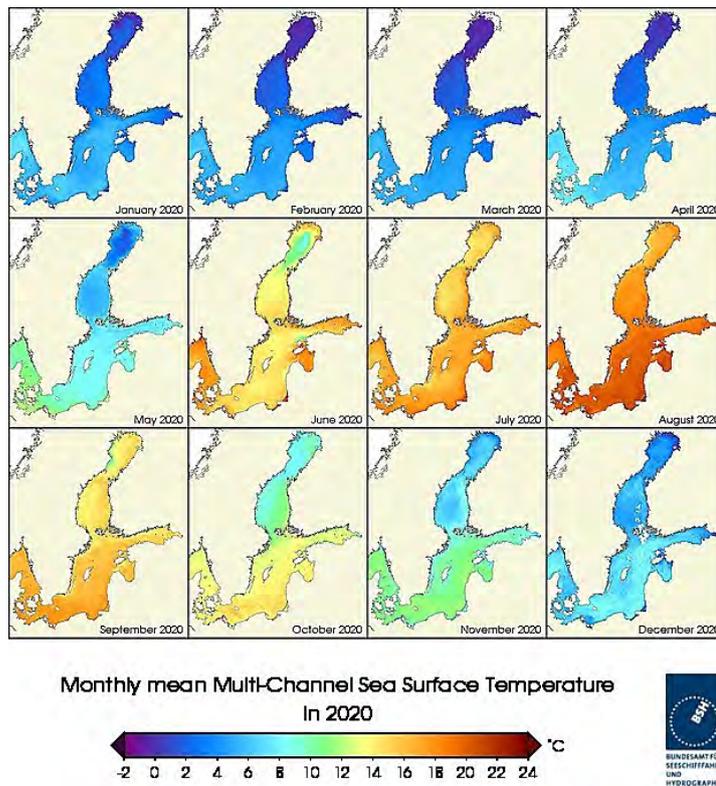


Abbildung 1.1: Temperaturen des Oberflächenwassers der Ostsee

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Probenentnahme

Die von Strandanwurf bedeckte Sedimentprobe wurden am Strand von Kühlungsborn (54°09,211´N; 11°41,910´E) entnommen. Es wurde mittels Spaten ein Quadrat von 20x20 cm ausgestochen und das Sediment unter dem Treibsel entnommen. Die Proben wurden in einem luftdichten Plastikbeutel transportiert und anschließend in einem Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Anschließend wurde die Sandprobe manuell von tierischen und pflanzlichen Grobteilen (Muscheln, Seegras, Algen etc.) bereinigt.

Da der Standort der Probenentnahme identisch mit dem von Schwikal (2020) war, wurde ein identischer Anteil an Biomasse in der Probe angenommen.

### 2.2 Aufschlammverfahren

Das Aufschlammverfahren simuliert das Befeuchten des Treibsel und des darunterliegenden Sandstrandes entweder durch Meer- oder Regenwasser. So wird das Lösen der Stickstoff- und Phosphatverbindungen bewirkt. Das Aufschlammverfahren orientierte sich an der Methodik der Studie von Schaub et al. (2019) Die jeweilige Probe wurde durch ein 1 mm Sieb gegeben, um gröbere Bestandteile wie Steine oder Muschelschalen zu entfernen, die das Gewicht verfälscht hätten. Dann wurden genau fünf Gramm Trockensediment mit einer Feinwaage von Satorius (Modell SO9001) abgewogen.

Anschließend wurden die Proben in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ml destilliertem Wasser aufgeschwämmt, in einem fünf Minuten Abstand bis zu einem bestimmten Ende geschwenkt. Zudem wurde die erhaltene Filtrationslösung durch einen 0,45 µm Celluloseacetat-Filter filtriert, um die Sandpartikel von der Lösung zu entfernen. Anschließend wurden die erhaltenen Lösungen in 50 ml Tubes abgefüllt.

Somit ergeben sich pro Versuchstag pro Nährstoff drei „echte“ Messwiederholungen, die

jeweils in drei sog. Messparallelen aufteilt wurden. (vgl. **Abb. 2.1**) Die Messungen wurden an sechs Versuchstagen analog durchgeführt, welches die Stichprobenanzahl auf  $n=54$  erhöht.

- ▶ Versuchstage:  $n=6$
- ▶ „echte“ Messwiederholungen pro Versuchstag:  $n=3$
- ▶ Messparallelen pro „echter“ Messwiederholungen:  $n=3$

Dieses Aufschlammverfahren wurde in den folgenden Parametern variiert, um deren Einfluss auf die Messungen genauer zu validieren:

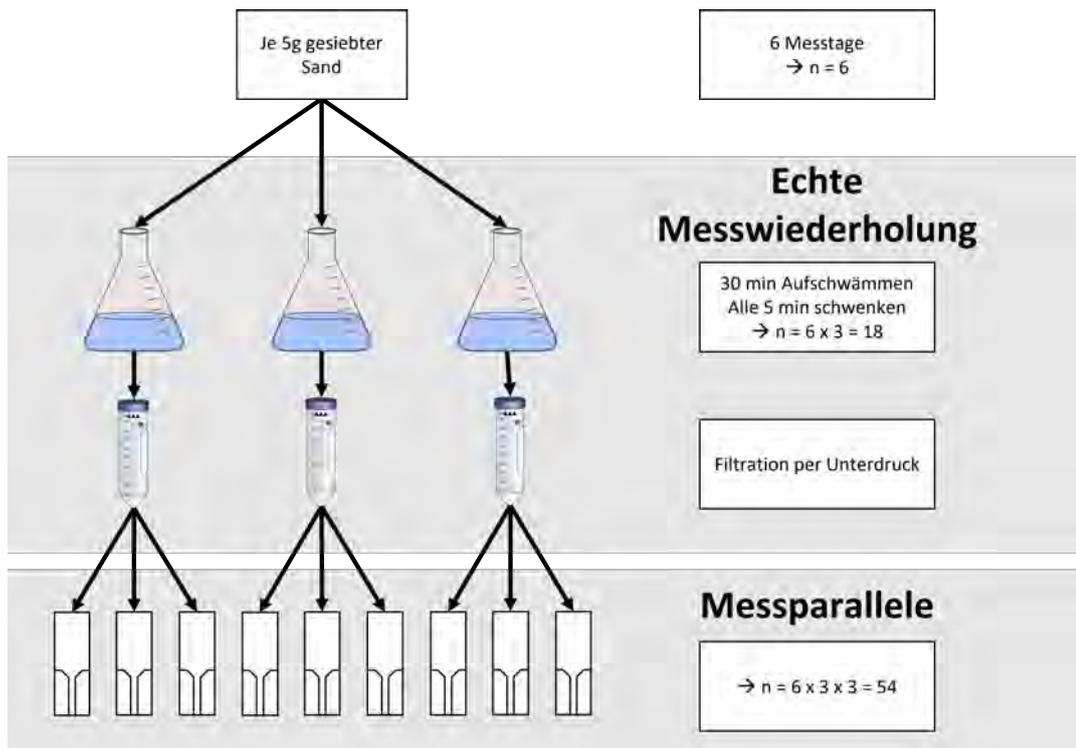
- Salzgehalt der Lösung: 0, 13 PSU (=Habitatwasser)
- Inkubationstemperatur: 5, 10, 15, 20, 25 und 30 °C
- Inkubationsdauer: 15, 30, 60 und 120 min

Dabei wurde nur ein Parameter entsprechend verändert, während alle anderen Parameter jeweils konstant gehalten wurden (Standardbedingungen: 0 PSU, 20 °C, 30 min).

Die Salzlösung wurde durch das Lösen von Aquaristik Meersalz in Aqua dest. hergestellt. Dafür wurde ein Liter destilliertes Wasser mit 13 g Meersalz versetzt, die mit einer Feinwaage bemessen worden sind. Die niedrigen Inkubationstemperaturen: 5, 10, 15 °C wurden durch entsprechend temperierte Kälträume realisiert. In Wasserbäder wurden die Temperaturen von 25 °C und 30 °C simuliert.

### 2.3 Validierung der Messungen: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt ist der Strand im Vergleich zu anderen Ökosystemen ein eher nährstoffarmes Habitat. Somit waren sehr geringe Nährstoffkonzentrationen zu erwarten. Um die Präzision einer Messmethode zu überprüfen, werden die Nachweis-, und Bestimmungsgrenzen bestimmt. Oberhalb dieser Ausschlussintervalle können Aussagen über die Messbarkeit von Nährstoffkonzentrationen gewährleistet werden. (Bos und Junker, 1983) Die Nachweisgrenze ist, bei einer großen Anzahl von Messungen, der „mittlere(...) Blindwert und dessen Streuung als Varianz  $\text{var}(y_{bl})$  oder Standardabweichung  $\text{sdv}(y_{bl})$ “. (Ebel und Kamm, 1983) Kaiser (1965) definiert die Nachweisgrenze als „den Messwert  $y_n$  (anzusetzen),



**Abbildung 2.1:** Schematischer Versuchsaufbau

der sich um die dreifache(n) Standardabweichung von  $y_{bl}$  unterscheidet". Diese wurde mit der Leerprobenmethode bestimmt, bei der Blindproben, die den Nährstoff garantiert nicht enthalten, analysiert worden sind. Die Standardabweichung der Extinktion, die dabei gemessen wird, gibt den Bereich an, in dem die Extinktion von Blindwerten zu erwarten sind. „Die Nachweisgrenze ergibt sich dann aus der Kalibriergeraden als der Gehalt, dessen Messwert zum sog. kritischen Wert [...] gehört“. In dieser Studie wird eine maximale relative Messunsicherheit von 33 % zugelassen. ( $k = 3$ )

Die Nachweisgrenze wurde mit folgender Formel bestimmt:

$$X_{NG} = MW_{Blindwerte} + 3 \times SD_{Blindwerte}$$

Dabei sind  $X_{NG}$  die Nachweisgrenze,  $SD$  die Standardabweichung und  $MW$  der Mittelwert der Reagenzienblindwerte. (DIN 32645, 2008).

Die Bestimmungsgrenze gibt „mit einer festgelegten statistischen Sicherheit (z. B.  $p = 0.95$ , d.h. mit 95 % Sicherheit) die untere Grenzkonzentration (Grenzmenge)  $X_{dtm}$  an, die noch quantitativ erfasst werden kann und sich signifikant von der Konzentration (Stoffmenge) Null

unterscheidet.“ (Kaiser, 1965) Sie entspricht den Mittelwerten der Reagenzienblindwerte und dem zehnfachen der Standardabweichung dieser.

Die Bestimmungsgrenze wurde mit folgender Formel berechnet:

$$X_{BG} = MW_{Blindwerte} + 10 \times SD_{Blindwerte}$$

Dabei sind  $X_{BG}$  die Bestimmungsgrenze,  $SD$  die Standardabweichung und  $MW$  der Mittelwert der Reagenzienblindwerte. (DIN 32645, 2008)

Um die erhaltenen Grenzen mit den erhaltenen Konzentrationen zu vergleichen wurden sie mit dem Anstieg der Kalibriergeraden multipliziert. Das Ergebnis ist die Nachweis- und Bestimmungsgrenze in  $\mu\text{mol/L}$ . Zur Validierung der Messung wurde die Probe drei Mal pro Versuchstag aufgeschlämmt ( $n = 3$ ).

## 2.4 Kalibrierung

Die Kalibrierung richtete sich nach der DIN 32645 (2008) bzw. der DIN 38402-1 (2011). Für die Kalibrierung wurden pro Nährstoff Kalibrierungsgeraden erstellt, die die Extinktionen in Korrelation zur Konzentration darstellen. Die abhängige Variable, die Extinktion, wurde in Abhängigkeit zur Konzentration in  $\mu\text{mol/L}$  dargestellt. (vgl. **Abb. 2.2**; **Abb. 2.4**; **Abb. 2.5**; **Abb. 2.3**)

Zum Erstellen dieser Geraden wurde eine Verdünnungsreihe sog. Stammlösungen erstellt und diese photometrisch ausgewertet. Die Stammlösungen waren Lösungen der Salze, die identisch (oder ähnlich) zu dem zu messenden Nährstoff waren. Mit einer Verdünnungsreihe wurden die jeweiligen definierten Konzentrationen hergestellt und deren Extinktion gemessen. Folgende Stammlösungen wurden verwendet:

**Tabelle 2.1:** Herstellung der Stammlösungen

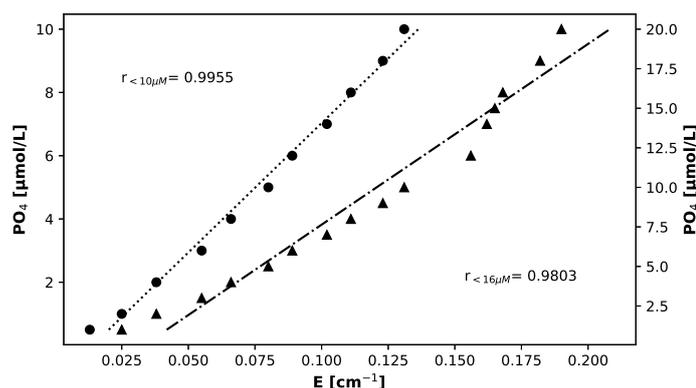
Nährstoff	Stammlösung	10 $\mu\text{mol/L}$ Standard
PO <sub>4</sub>	Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung	1,36 g in 1000 ml Aqua dest.
NO <sub>2</sub>	Natriumnitrid-Lösung	0,6895 g in 1000 ml Aqua dest.
NO <sub>3</sub>	Kaliumnitrat-Lösung	0,6895 g in 1000 ml Aqua dest.
NH <sub>4</sub>	Ammoniumchlorid-Lösung	0,534 g in 1000 ml Aqua dest.

Die Tabelle zeigt die Herstellung der Stammlösungen von jeweils 10  $\mu\text{mol/L}$

Mit den erhobenen Werten der Verdünnungsreihe wurde eine lineare Regression durch Mehrpunkt-Kalibrierung erstellt. Multipliziert man die Extinktion der Probe mit dem Anstieg der Kalibriergeraden, so ergibt sich die Konzentration des jeweiligen Nährstoffes in der Probe. Durch Stichproben wurde der Kalibrierbereich bestimmt.

Die Kontrolle der Kalibriergeraden erfolgte mit dem 10  $\mu\text{mol/L}$  Standard, der bei jeder Messung mitgeführt worden ist. Wicht der Standard von dem 10  $\mu\text{mol/L}$  Standard der Kalibriergeraden ab, so wurden die Reagenzien auf Verfall überprüft, die Erstellung der Eichgeraden wiederholt und die Messung verworfen.

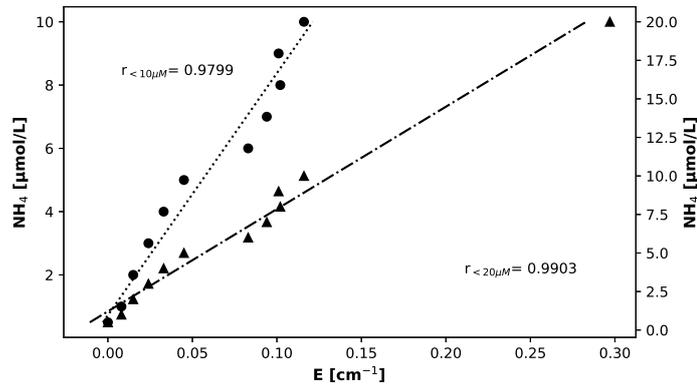
In den folgenden Diagrammen sind die Standardkonzentrationen und deren Extinktion aufgeführt. Des Weiteren ist der Anstieg der Kalibriergerade, der Faktor für die Konzentrationsumrechnung und das Bestimmtheitsmaß aufgeführt. Für die Regressionsgeraden wurde ein Bestimmtheitsmaß von  $r^2 > 0,95$  vorausgesetzt, welches für einen kleinen Fehler spricht. Dieses Bestimmtheitsmaß garantiert eine geringe Unsicherheit bei der Umrechnung in die jeweiligen Konzentrationen. (vgl. **Abb. 2.2**; **Abb. 2.4**; **Abb. 2.5**; **Abb. 2.3**)



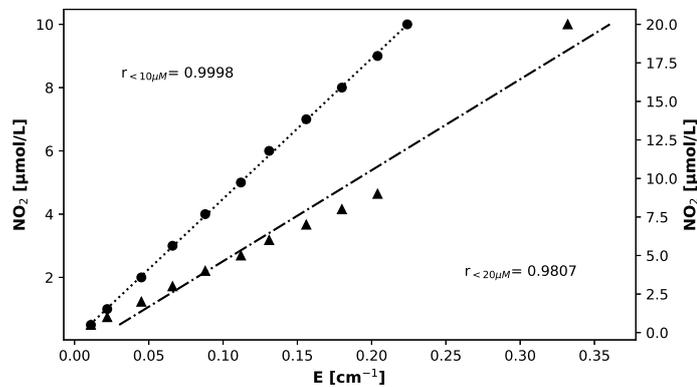
**Abbildung 2.2:** Kalibriergerade der PO<sub>4</sub>-Messung vom 29.11.2019  
Bestimmter Faktor: 81,05

Die Extinktionen wurden mittels Windows Excel in die Nährstoffkonzentrationen umgerechnet. Verursacht durch die Trübung und die beigefügten Reagenzien wurden die Reagenzienblindwerte und Trübungsextinktionen mitaufgenommen und anschließend von den erhaltenen Extinktionen der Proben abgezogen. Somit ergaben sich die reinen Extinktionen der Proben.

Da das Aufschlammverfahren 5 g Sand verwendete, die in 50 ml Aqua dest. gelöst worden sind erfolgt die Umrechnung der vorläufigen Konzentrationen in einem Verhältnis von 5 g zu 50 ml (1:10) auf das Verhältnis von 1 g zu 1000 ml (1:1000).



**Abbildung 2.3:** Kalibriergerade der  $\text{NH}_4$ -Messung vom 29.11.2019  
Bestimmter Faktor: 73,482



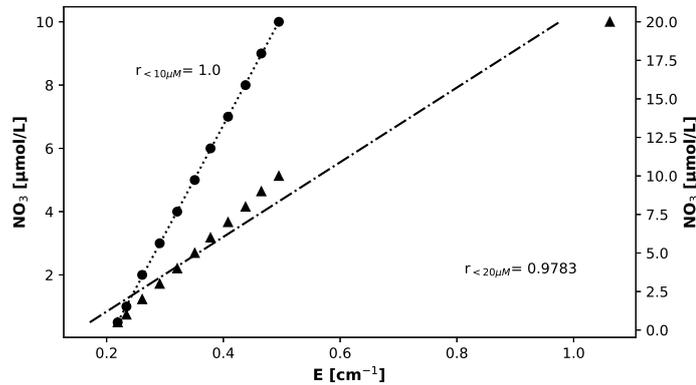
**Abbildung 2.4:** Kalibriergerade der  $\text{NO}_2$ -Messung vom 29.11.2019  
Bestimmter Faktor: 44,38

Die Regressionsgeraden der Kalibrierung wurden genutzt, um die jeweiligen Extinktionen in eine Konzentration des jeweiligen Nährstoffes zu übersetzen. Dabei wurde der Faktor der Kalibrierung mit der Extinktion multipliziert. Es ergibt sich folgende Formel:

$$c[\mu\text{mol/L}] = F \times (E_{\text{Probe}} - E_{\text{BW}} - E_{\text{Trübung}})$$

Dabei ist  $c$  die Konzentration,  $F$  der Faktor oder Anstieg der Kalibriergeraden,  $E_{\text{Probe}}$  die Extinktion der Probe,  $E_{\text{BW}}$  die Extinktion des Reagenzienblindwertes und  $E_{\text{Trübung}}$  die Extinktion der Trübung der Probe.

Wie in **Abschn. 2.5.4** beschrieben wurde bei der Nitratbestimmung das vorhandene Nitrat zu Nitrit reduziert, welches dann analog zur Nitritmessung behandelt wurde. Die



**Abbildung 2.5:** Kalibriergerade der  $\text{NO}_3$ -Messung vom 29.11.2019  
Bestimmter Faktor: 34,385

gemessene Konzentration ist dann die Summe aus der Nitrit- und der Nitratkonzentration. Die reine Nitratkonzentrationen ergeben sich folglich aus den Differenzen der Nitrat- mit der Nitritkonzentrationen:

$$E_{\text{NO}_3} = E_{\text{NO}_3+\text{NO}_2} - E_{\text{NO}_2}$$

Die Umrechnung der Konzentration des jeweiligen Nährstoffes in den Anteil an der Gesamtmasse erfolgte in Milligramm je Gramm Probe. Diese Werte wurden dann in den Ergebnissen grafisch aufgearbeitet und dargestellt.

### 2.4.1 Statistische Auswertung und Darstellung

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem *Statistikprogramm SPSS Version: 28.0.0.0 (190)*. Alle Messdaten wurden mit dem *Shapiro-Wilk-Test* auf Normalverteilung geprüft. Die Auswertung der Güte erfolgte über die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messung. Des Weiteren wurde die mittlere absolute Abweichung und die mittlere prozentuale Abweichung bestimmt. Diese Streumaße der deskriptiven Statistik geben die Streuung um das arithmetische Mittel an. Folgende Formel wurde zur Berechnung verwendet:

$$D = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

Die Abhängigkeiten der Löslichkeit bei Variation der Temperatur und der Inkubationsdauer wurden mithilfe von linearen Regressionen bestimmt und mittels Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ )

ausgewertet. Die Abhängigkeit der Löslichkeit bei erhöhten Salzkonzentrationen der Aufschlämmlösung wurde mittels studentischen t-Test bewertet.

## 2.5 Nährstoffbestimmungen

Die Nährstoffbestimmung orientierte sich an den Praktikumsanleitungen von Schumann (2019). Mit der photometrischen Messtechnik ist es möglich, die Extinktion einer Lösung zu bestimmen. Diese Extinktion ist bei einer Nachweisreaktion direkt proportional zur Konzentration des gelösten Nährstoffs.

### 2.5.1 Phosphat

Die Bestimmung von Ortho-Phosphat erfolgt entsprechend DIN EN ISO 6878 (D11) photometrisch als molybdänaktives Phosphat (Molybdänblaureaktion) aus der filtrierten Probe. (Hütter, 1994)

Zur Analyse wurde ein Mischreagenz, bestehend aus:

- einem sauren Molybdat-Reagenz (5 g Ammoniummolybdat  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  auf 50 ml Aqua dest.) und
- einem sauren Antimon-Reagenz (337 mg Antimonyl-Kaliumtartrat  $[K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O]$  in 25 ml 50-prozentiger Schwefelsäure), verwendet

Da sich die Löslichkeit des Antimonyl-Kaliumtartrats als Problem erwiesen hatte, wurde diese Lösung unter Rühren vorsichtig erhitzt. Aus 12,5 ml dieser Molybdat-Reagenz und 1 ml der Antimon-Reagenz wurden zu 36,5 ml 50-prozentige Schwefelsäure gegeben. Bei einer bläulichen Verfärbung des Stoffgemisches wurde das Reagenz verworfen. Des Weiteren wurde zum Nachweis eine Ascorbinsäure-Lösung (4 g Ascorbinsäure  $[C_6H_8O_6]$  auf 50 ml Aqua dest.) benötigt.

Die Färbung der Probe beruht auf ein Vorhandensein von Phosphationen. Die Blaufärbung tritt auf, da „Phosphationen [...] in saurer Lösung mit Molybdat unter Bildung gelber Phosphormolybdänsäure, die mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert werden kann“ reagieren. Entsprechend wurde die Extinktion der Probe bei einer Wellenlänge von 885 nm in einem Photometer von Perkin Elmer (Modell UV/WIS Lambda 2) in einer 1 cm Einwegküvette gemessen. Die durch die Verfärbung bedingte Extinktion ist direkt proportional zur enthaltenen Konzentration von Phosphat-Ionen.

Es erfolgte die Bestimmung des Reagenzienblindwertes, wobei 3 ml Aqua dest. mit 60 µl Mischreagenz und 30 µl Ascorbinsäure-Lösung versetzt wurden. Zwischen dem Beifügen vom Mischreagenz und der Ascorbinsäure wurde drei Minuten gewartet um die Komplexbildung zu ermöglichen. Zudem wurde die Trübung der Filtrationslösung bei 885 nm Wellenlänge photometrisch bestimmt. Des Weiteren wurden 3 ml der Probe, analog zum Blindwert, mit 60 µl Mischreagenz und 30 µl Ascorbinsäure-Lösung versetzt. Die Extinktionen der drei Ansätze, des Blindwertes und der Trübung wurden im Photometer nach 15 Minuten Reaktionszeit bei 885 nm gemessen.

### 2.5.2 Ammonium

Die photometrische Quantifizierung von Ammonium-Konzentrationen in der Probe erfolgte durch die Messung nach der Vorschrift DIN 38406 E5-1. Diese Vorgehensweise ist in der klinischen Chemie auch als *Berthelot-Reaktion* bekannt Richterich (1971). Dabei werden Ammonium-Ionen mit Phenol durch Natriumhypochlorit (Berthelot-Reagenz: alkalische Lösung von Phenol und Hypochlorit) zu einem blauen Farbstoff (Indophenolderivate) oxidiert. (Gressner und Arndt, 2013) Ähnlich der Messung der Phosphat-Konzentration ist die gemessene Extinktion der Verfärbung direkt proportional zur Konzentration von Ammonium-Ionen in der Lösung.

Zur Analyse wurden folgende Reagenzien verwendet:

- Phenol-Lösung (1,75 g Phenol [ $C_6H_5OH$ ] und 20 mg Nitroprussid [ $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ ] in 100 ml Aqua dest.)
- Trion-Lösung (0,225 g Trichlorisocyanursäure [ $C_3Cl_3N_3O_3$ ] gelöst in 100 ml alkalischem Citratpuffer (175 g Natriumcitrat [ $C_6H_5Na_3O_7$ ] und 13,5 g Natriumhydroxid [ $NaOH$ ] gelöst in 500 ml Aqua dest.)

Es erfolgte die Bestimmung des Reagenzienblindwertes, wobei 3 ml Aqua dest. mit 85,7 µl Phenol-Lösung und 85,7 µl Trion-Lösung versetzt wurden. Auch hier wurde die Trübung der Filtrationslösung photometrisch bestimmt. Zudem wurden 3 ml der Proben analog zum Blindwert behandelt. Die Reaktionszeit betrug ca. 16-20 Stunden. Die Proben wurden während der Reaktionszeit im Kühlschrank aufbewahrt. Die photometrische Messung der Extinktion erfolgte bei 630 nm Wellenlänge.

### 2.5.3 Nitrit

Die DIN EN 26777 (1993) beschreibt die Bestimmung von Nitrit im spektrometrischen Verfahren. Die Farbstoffbildung beruht darauf, dass „Nitrit[s] mit 4-Aminobenzolsulfonamid in Gegenwart von Orthophosphorsäure bei einem pH-Wert von 1,9 zu einem Diazoniumsalz, das mit dem gleichzeitig zugesetzten N-(1-Naphthyl)-1,2-diaminoethan-Dihydrochlorid einen rosa Farbstoff bildet“.

Zur Analyse wurden folgende Reagenzien verwendet:

- SAN-Reagenz (1g Sulfanilsäureamid [ $C_6H_8N_2O_2S$ ] in 90 ml Aqua dest. und 10 ml konzentrierter Salzsäure)
- NED-Reagenz (Bratton-Marshall-Reagenz) (100 mg N-(1-Naphthyl) ethylenediamin)-dihydrochlorid [ $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$ ] in 100 ml Aqua dest.) (Bratton und Marshall Jr, 1939)

Auch hier erfolgte die Bestimmung des Reagenzienblindwertes, wobei 3 ml Aqua dest. mit 60  $\mu$ l SAN-Reagenz und 60  $\mu$ l NED-Reagenz versetzt wurden. Zwischen der Zugabe der beiden Reagenzien wurde drei Minuten Wartezeit hinzugefügt. Die Trübung der Probe wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von 543 nm bestimmt. Zudem wurden 3 ml der Proben analog zum Blindwert behandelt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurden ebenwelche im Photometer bei einer Wellenlänge von 543 nm gemessen.

### 2.5.4 Nitrat

Für den Nitrat Nachweis wurde 1 ml der Probe mit 1 ml Vanadiumchlorid-Lösung [ $VCl_3$ ], 0,5 ml SAN-Reagenz und 0,5 ml NED-Reagenz versetzt. Vanadiumchlorid reduzierte das vorhandene Nitrat zu Nitrit, sodass dieses analog zum Nachweis von Nitrit behandelt werden konnte. Im Vergleich zu bisherigen Verfahren sparte dieses Ressourcen und Zeit. Die erhaltene Konzentration war dann die Summe der Konzentrationen von Nitrit und Nitrat. Die Konzentration von Nitrat konnte somit aus der Differenz der Summe und der Konzentration von Nitrit bestimmt werden. Bei der photometrischen Messung von Nitrat betrug die Reaktionszeit 15 Minuten.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweisgrenze gibt die kleinste Menge an, die mit diesem Test erfasst werden kann. Die Ergebnisse der Nitrat- und Nitritmengen (vgl. **Tab. 3.1**) befanden sich hingegen unterhalb der Nachweisgrenze. Es war festzustellen, dass sich die erfassten Nitrat- und Nitritmengen nicht signifikant von den erfassten Reagenzienblindwerten unterschieden. Eine Messung war folglich nicht möglich.

Die Nachweisgrenze ließ außerdem vermuten, dass erst Nitratmengen von ca. 0,2 mg/g TS nachweisbar gewesen wären. Die erhobenen Nitratmengen sind jedoch mehr als zehnfach kleiner als die Nachweisgrenze.

Die Nachweisgrenze von Nitrit deutet an, dass dieses erst ab einer Menge von ca. 0,006 mg/g TS nachweisbar gewesen wären, was dem Doppelten der gemessenen Menge entsprach.

In Folge dieser Ergebnisse wurde auf die Darstellung und Auswertung der Nitrat- und Nitritmessungen verzichtet, da die Mengen der Messung unterhalb der Nachweisgrenzen waren. Eine Darstellung und Auswertung ist nach der Vorschrift DIN 32645 weder sinnvoll, noch gestattet.

Die erfassten Mittelwerte der Phosphatmessung liegen mit 0,2902 mg/g TS oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0727 mg/g TS. Auch die erfassten Ammoniummengen von 0,0360 mg/g TS liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0152 mg/g TS. Somit sind die erfassten Mengen erfass- und quantifizierbar. (vgl. **Tab 3.1**).

**Tabelle 3.1:** Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Nährstoffverbindung	MW [mg/g TS]	X <sub>NG</sub> [mg/g TS]	X <sub>BG</sub> [mg/g TS]
<i>PO<sub>4</sub></i>	0,2902 ± 0,0144	0,0416	0,0727
<i>NH<sub>4</sub></i>	0,0360 ± 0,0036	0,0104	0,0152
<i>NO<sub>2</sub></i>	0,0027 ± 0,0008	0,0059	0,0133
<i>NO<sub>3</sub></i>	0,0131 ± 0,0033	0,1983	0,2614

Die Tabelle zeigt den Vergleich der bestimmten Mittelwerte der Messung mit den Nachweis und Bestimmungsgrenzen. Alle Werte sind in mg/g Trockensubstanz angegeben. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

## 3.2 Güte der Nährstoffbestimmungen

### 3.2.1 Messwiederholungen und Messparallelen

Wie in **Abschn. 2.2** beschrieben wurde die Probe drei Mal pro Versuchstag aufgeschwämmt. Diese „echten“ Messwiederholungen wurden nach der Filtration jeweils in drei Messparallelen fraktioniert um die Stichprobenanzahl zu erhöhen und die Güte der Reagenzienmethodik bewerten zu können. Die SD, die in **Tab. 3.2** und **Tab. 3.3** aufgeführt werden, entsprechen der Varianz innerhalb der Messparallelen.

Der Fokus der folgenden Beschreibung liegt bei den Besonderheiten dieser Messung:

**Phosphat** Die Messparallelen zeigten am 05.12.2019 eine SD von 0,1545 µmol/L. Die SD der Messparallelen waren jedoch wesentlich geringer (0,06; 0,06 und 0,05 µmol/L). Diese Ergebnisse suggerierten, dass die Varianz innerhalb der Messparallelen klein war, die Varianz innerhalb der Messwiederholungen jedoch größer.

Am 09.12.19 wurde in den Messparallelen der ersten Messwiederholung eine SD von 0,16 µmol/L festgestellt. Die Messparallelen der anderen Messwiederholungen ergaben wesentlich geringere SD (0,06 und 0,1 µmol/L). Dies sprach für eine vergleichsweise hohe Varianz innerhalb der Messparallelen der 1. Messwiederholung. Dies lässt Rückschlüsse auf die Güte der Reagenzienmethodik zu.

Es ist zu bemerken, dass bis auf wenige Ausnahmen (15.05.2020: innerhalb der 2. Messparallelen und 19.05.2020 innerhalb der 3. Messparallelen) die SD innerhalb der

### 3 Ergebnisse

Messparallelen geringer waren als die SD der Messwiederholungen. Dies spricht für einen stärkeren Einfluss des Aufschwämmverfahrens auf die Güte der Messung. Durch die geringen Varianzen innerhalb der Messparallelen ist die Behandlung der Proben mit Reagenzien als kleinere Unsicherheit zu bewerten.

**Ammonium** Bei der Ammonium-Messung waren ähnliche Ergebnisse zu sehen. Die Messung zeigte einige Spitzen in der Varianz, so am 05.12.19 mit 0,1 µmol/L innerhalb der 2. Messparallelen oder am 15.05.20 mit 0,23 µmol/L innerhalb der 2. Messparallelen. Grundsätzlich waren jedoch die SD der Messwiederholungen größer als die SD der Messparallelen. Auch bei der Ammonium-Messung spricht das für eine große Varianz innerhalb des Aufschwämmverfahrens.

**Tabelle 3.2:** Phosphat - tabellarischer Vergleich der Messparallelen durch Aufschwämmung mit den Messparallelen durch Probenvervielfältigung

Messdatum	Messwiederholungen	MW in [µmol/L]	SD in [µmol/L]
05.12.2019	1	2,7725	0,0633
	2	3,1099	0,0558
	3	2,9272	0,0531
<b>Gesamt</b>		<b>2,9365</b>	<b>0,1545</b>
09.12.19	1	3,1099	0,1592
	2	3,2294	0,0644
	3	3,3418	0,0966
<b>Gesamt</b>		<b>3,2270</b>	<b>0,1407</b>
27.04.2020	1	2,6882	0,0843
	2	3,1802	0,0678
	3	3,0185	0,0439
<b>Gesamt</b>		<b>2,9623</b>	<b>0,2249</b>
02.05.2020	1	3,1661	0,0740
	2	3,1099	0,0211
	3	2,9974	0,0122
<b>Gesamt</b>		<b>3,0911</b>	<b>0,0840</b>
15.05.2020	1	3,2364	0,0365
	2	3,0958	0,1061
	3	3,2294	0,0487
<b>Gesamt</b>		<b>3,1872</b>	<b>0,0919</b>
19.05.2020	1	2,8288	0,163
	2	2,8639	0,1638
	3	2,9412	0,2852
<b>Gesamt</b>		<b>2,8780</b>	<b>0,1903</b>

**Tabelle 3.3:** Ammonium - tabellarischer Vergleich der Messparallelen durch Aufschwämung mit den Messparallelen durch Probenvervielfältigung

Messdatum	Messwiederholungen	MW in [ $\mu\text{mol/L}$ ]	SD in [ $\mu\text{mol/L}$ ]
05.12.2019	1	1,7389	0,0339
	2	1,9118	0,1036
	3	1,8663	0,0530
<b>Gesamt</b>		<b>1,8390</b>	<b>0,0985</b>
09.12.19	1	1,1656	0,0679
	2	1,7045	0,0147
	3	1,2979	0,0085
<b>Gesamt</b>		<b>1,3894</b>	<b>0,2457</b>
27.04.2020	1	2,0641	0,0597
	2	1,9990	0,0345
	3	2,2421	0,0717
<b>Gesamt</b>		<b>2,1017</b>	<b>0,1198</b>
02.05.2020	1	2,1640	0,1084
	2	2,1292	0,1846
	3	2,2030	0,0668
<b>Gesamt</b>		<b>2,1654</b>	<b>0,1166</b>
15.05.2020	1	2,3333	0,1880
	2	2,2247	0,2294
	3	2,2160	0,1734
<b>Gesamt</b>		<b>2,2580</b>	<b>0,1809</b>
19.05.2020	1	2,7456	0,0827
	2	2,0424	0,0717
	3	1,8765	0,0046
<b>Gesamt</b>		<b>2,2215</b>	<b>0,4034</b>

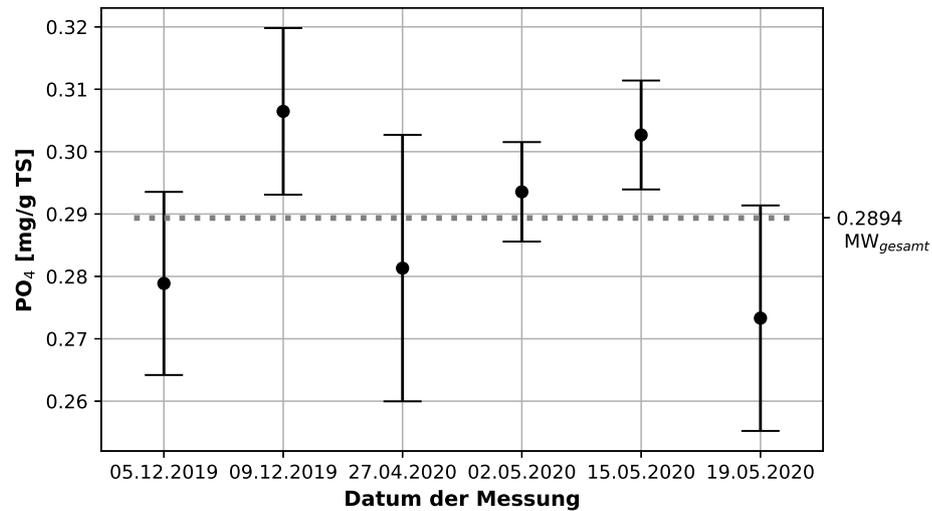
### 3.2.2 Phosphatmessung

Die Mittel der gemessenen Nährstoffmengen eines Versuchstages werden zum Vergleich in **Abb. 3.1** als MW und deren SD dargestellt. Die erfassten Mittelwerte der Messtage schwankten um den den MW der Messdaten über den gesamten Versuchszeitraum (folgend als  $MW_{gesamt}$ ). Dieser beträgt  $0,2893 \pm 0,014$  mg/g TS. Die Messdaten schwankten um 0,2733-0,3027 mg/g TS.

Rechnerisch ergeben sich aus den MW der Messungen der Versuchstage und dem  $MW_{gesamt}$  eine mittlere Abweichung von 0,0115 mg/g TS, was einer mittleren prozentualen Abweichung von 4% entspricht. Bei einer Stichprobengröße  $n = 54$  Messungen beträgt die Standardunsicherheit 0,0019 mg/g TS, welche entsprechend gering ist. Dies deutet eine valide Messung an.

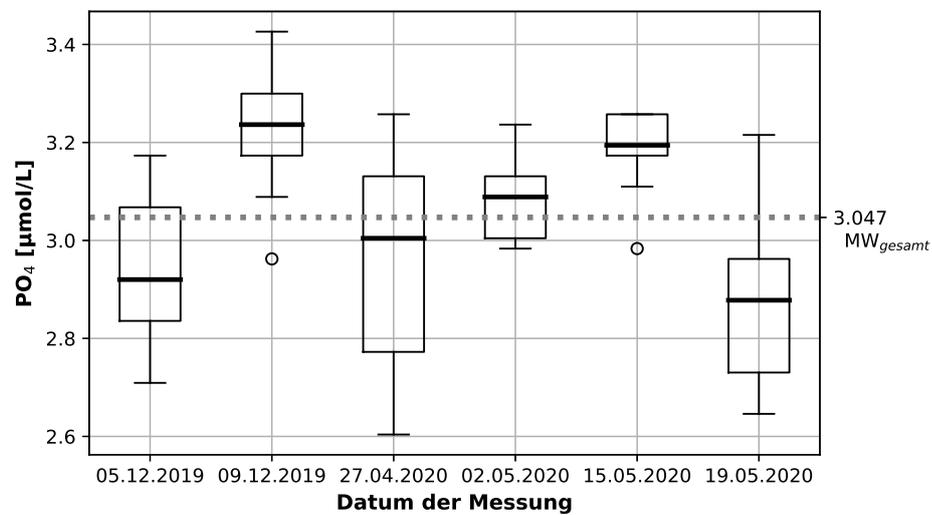
**Abb. 3.2** zeigt die einzelnen Messdaten der  $\text{PO}_4$ -Konzentrationen und den erhaltenen  $MW_{gesamt}$  von  $3,047 \pm 0,1477$   $\mu\text{mol/L}$ . ( $n = 54$ ) Diese Abbildung verdeutlicht die geringen

### 3 Ergebnisse



**Abbildung 3.1:** Mittelwerte der PO<sub>4</sub>-Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

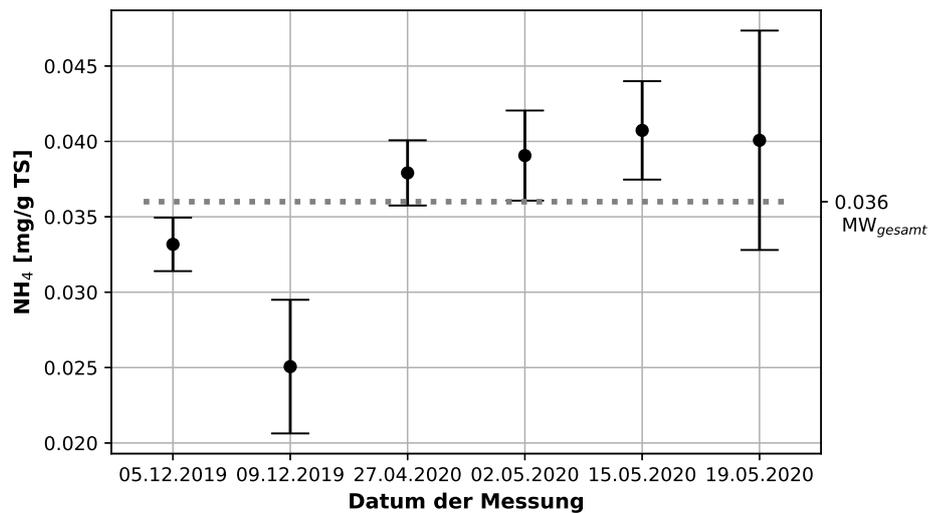
Schwankungen der Messergebnisse um den erhaltenen Mittelwert.



**Abbildung 3.2:** Messdaten der PO<sub>4</sub>-Konzentrationen in [µmol/L] aufgeschlüsselt nach den Messtagen. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

### 3.2.3 Ammoniummessung

Die Mengen der  $\text{NH}_4$ - Messung ergaben einen  $\text{MW}_{\text{gesamt}}$  von  $0,036 \pm 0,0036$  mg/g TS. Die erhobenen Werte schwanken von  $0,0251$ - $0,0407$  mg/g TS, was einer mittleren Abweichung von  $0,0046$  mg/g TS entspricht. Rechnerisch ergab sich eine mittlere prozentuale Abweichung von  $12,8\%$ . Bei einer Stichprobengröße von  $n = 54$  Messungen beträgt die Standardunsicherheit  $0,0005$  mg/g TS, was ebenfalls auf eine valide Messung hinweist.



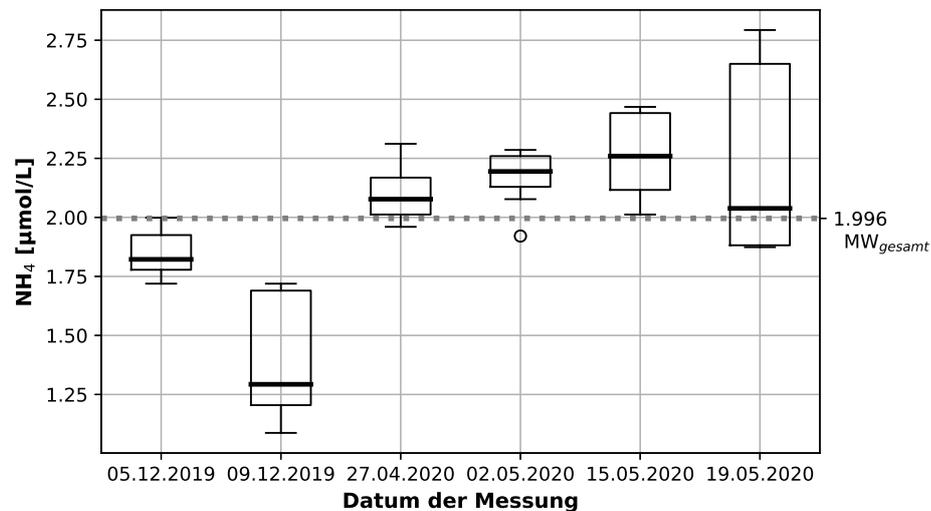
**Abbildung 3.3:** Mittelwerte der  $\text{NH}_4$ -Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

Die einzelnen Messdaten der Ammonium-Konzentrationen werden in **Abb. 3.4** in [ $\mu\text{mol/L}$ ] dargestellt. Der  $\text{MW}_{\text{gesamt}}$  beträgt  $1,9958 \pm 0,2023$   $\mu\text{mol/L}$ . ( $n=54$ )

## 3.3 Abhängigkeit der Löslichkeit von den Inkubationsbedingungen

### 3.3.1 Salz

Der Vergleich der Mittelwerte der gelösten  $\text{PO}_4$ -Mengen in destilliertem Wasser mit der 13PSU-Lösung (entsprechend den Habitatbedingungen) zeigen, daß in der 13PSU-Lösung größere Mengen von Phosphat gemessen wurden. Die Mittelwerte unterschieden sich



**Abbildung 3.4:** Messdaten der  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in  $[\mu\text{mol/L}]$  aufgeschlüsselt nach den Messtagen ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

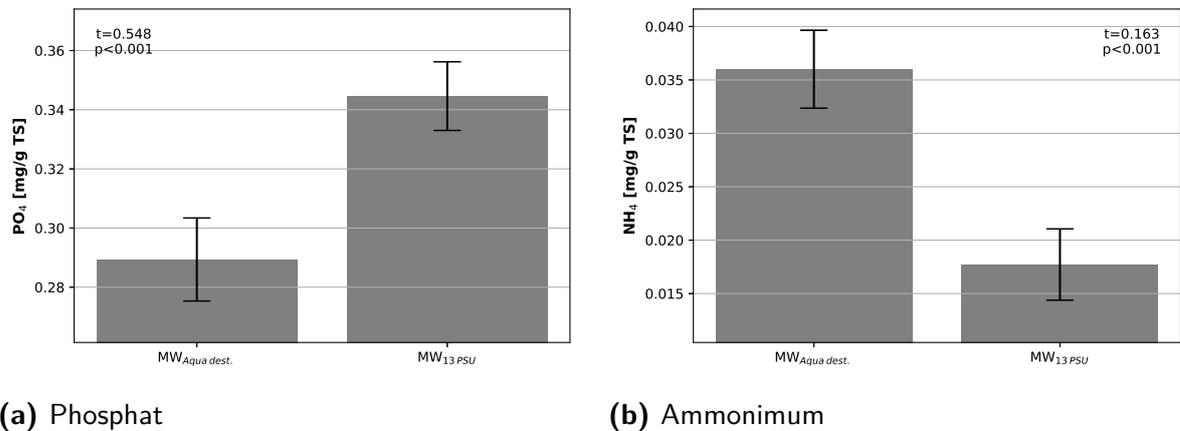
signifikant voneinander. ( $df = 13$ ;  $t = 0,548$ ;  $p < 0,001$ ) So wurden in der 13 PSU-Lösung durchschnittlich 18,7% mehr Phosphat gelöst. (vgl. **Abb. 3.5(a)**)

Auch bei der Bestimmung der gelösten Ammonium-Mengen unterschieden sich die Mittelwerte signifikant voneinander. ( $df = 13$ ;  $t = 0,163$ ;  $p < 0,001$ ) Es war festzustellen, dass sich in der Aqua dest. Lösung größere Mengen von Ammonium nachweisen ließen. Durchschnittlich wurden 50,8% mehr Ammonium in Aqua dest. gelöst als in der mit Salz angereicherten Lösung. (vgl. **Abb. 3.5(b)**) Die Vergleiche der MW bei der Nitrit- ( $df = 13$ ;  $t = 818$ ;  $p > 0,1$ ) und Nitratmessung ( $df = 13$ ;  $t = 0,989$ ;  $p > 0,1$ ) weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Sowohl die gelösten Mengen im destilliertem Wasser, als auch die Menge in der 13 PSU-Lösung befinden sich unterhalb der Nachweisgrenze. Es ist davon auszugehen, dass diese Mengen nicht vom Messrauschen unterschieden wurden konnten.

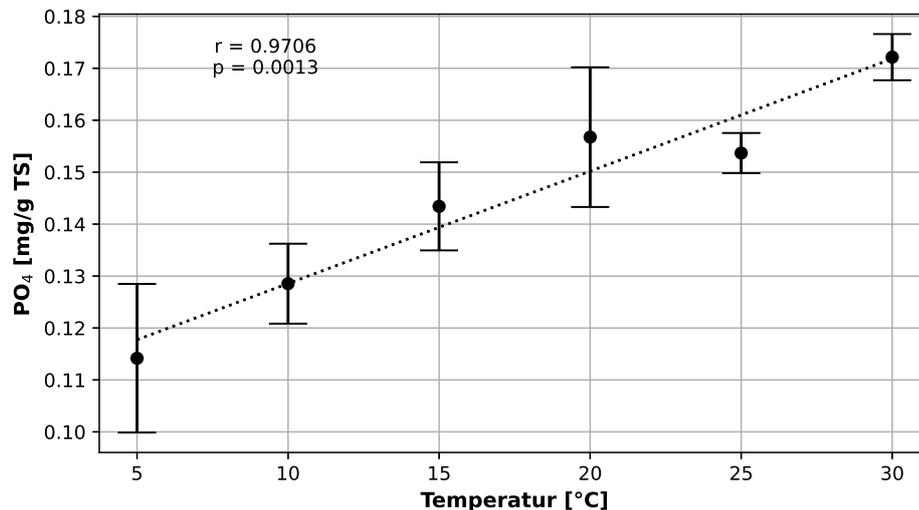
### 3.3.2 Temperatur

Es zeigte sich eine signifikante Korrelation zwischen der Variable der Temperatur und den Messwerten den Phosphat-Mengen ( $r^2_{\text{PO}_4} = 0,971$ ;  $p < 0,001$ ). Die Menge von gelöstem Phosphat war in dem 30 °C-Ansatz um ca. 66% größer als die im 5 °C-Ansatz. (**Abb. 3.6**) Auch bei der Messung der Ammonium-Mengen bei variabler Temperatur ergibt sich eine signifikante Korrelation ( $r^2_{\text{NH}_4} = 0,817$ ;  $p < 0,05$ ). (**Abb. 3.7**) Im Vergleich zum 5 °C-

### 3 Ergebnisse



**Abbildung 3.5:** Gelöste Mengen an Phosphat (a) und Ammonium (b) in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 2 \times 3 \times 3 = 18$ )

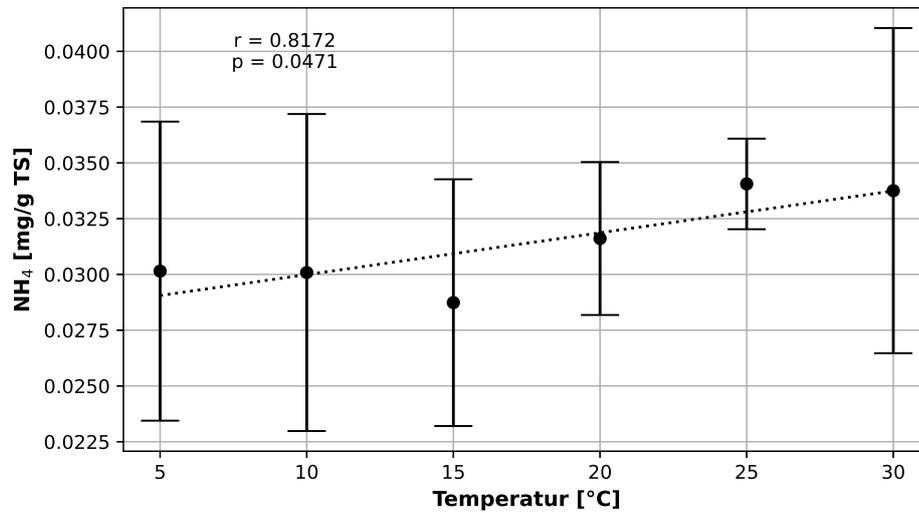


**Abbildung 3.6:** Darstellung der gelösten Phosphatmengen (MW) in Abhängigkeit zur Temperatur. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 6 \times 3 = 18$ )

Ansatz ist die Menge von Ammoniumionen im 30 °C-Ansatz um ca. 89% erhöht.

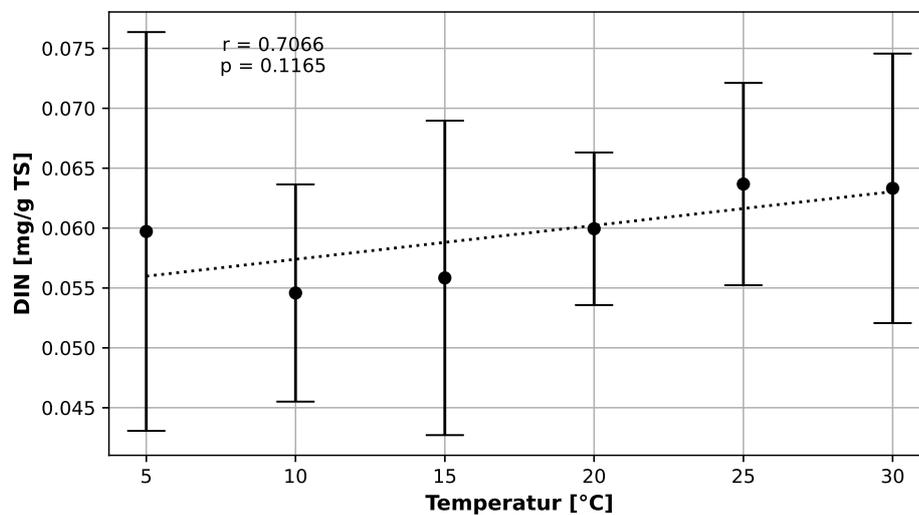
Die gemessenen Nitrat- und Nitritmengen werden im folgenden nicht weiter aufgeführt, da die Mengen die Nachweisgrenze unterschritten. Die Messungen unterschieden sich nicht signifikant vom Messrauschen.

Die Summe der gemessenen wasserlöslichen anorganischen Stickstoff-Verbindungen wird als "Dissolved inorganic carbon"-(folgend als DIN) bezeichnet. Dieser Wert entsteht rechnerisch aus der Summe der Nitrit-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen. Die DIN-



**Abbildung 3.7:** Darstellung der gelösten Ammonium-Mengen (MW) in Abhängigkeit zur Temperatur. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 6 \times 3 = 18$ )

Konzentrationen wiesen in Korrelation zur Temperatur einen nicht-signifikanten Trend auf ( $r^2_{\text{DIN}} = 0,7066$ ;  $p > 0,1$ ). (**Abb. 3.8**)

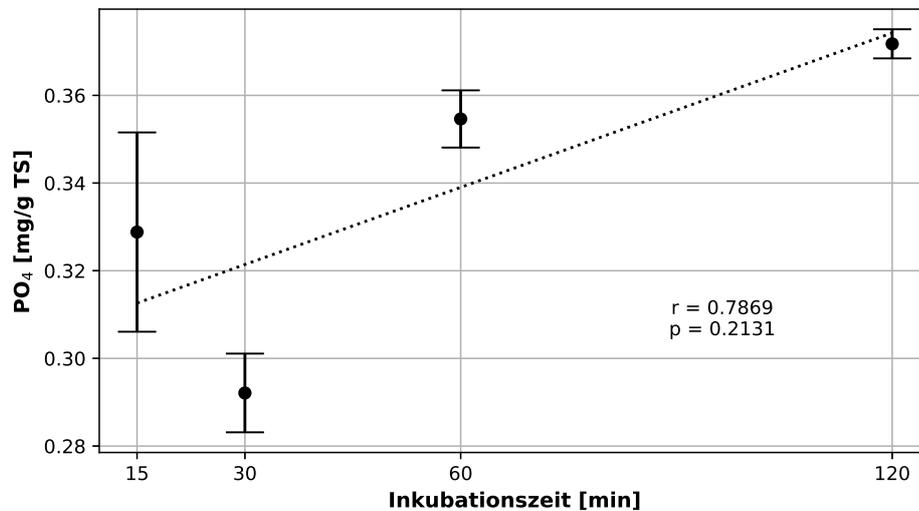


**Abbildung 3.8:** Darstellung der gelösten DIN-Mengen (MW) in Abhängigkeit zur Temperatur. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 6 \times 3 = 18$ )

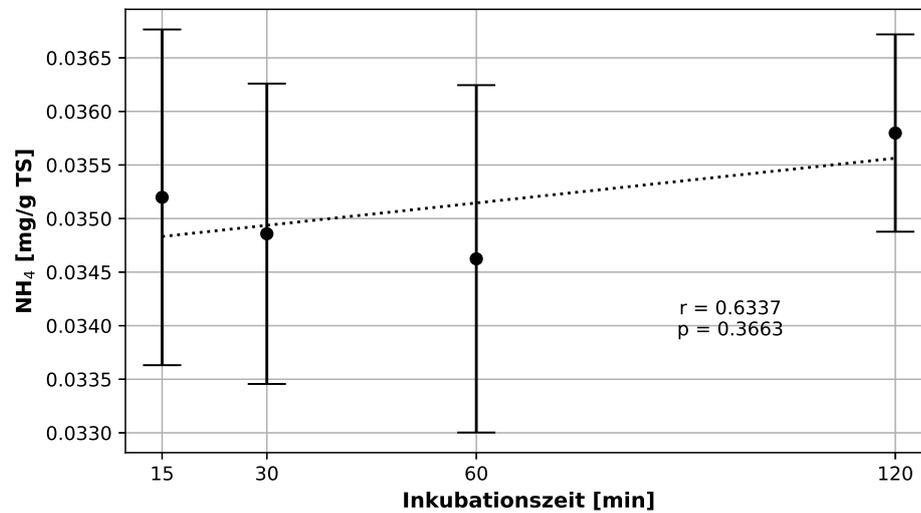
### 3.3.3 Inkubationszeit

Ein nicht-signifikanter Trend war bei der Messung der Phosphat- ( $r^2_{\text{PO}_4} = 0,7869$ ;  $p > 0,1$ ) und der Ammonium-Mengen ersichtlich ( $r^2_{\text{NH}_4} = 0,6337$ ;  $p > 0,1$ ). (vgl. **Abb. 3.9** und **Abb. 3.10**)

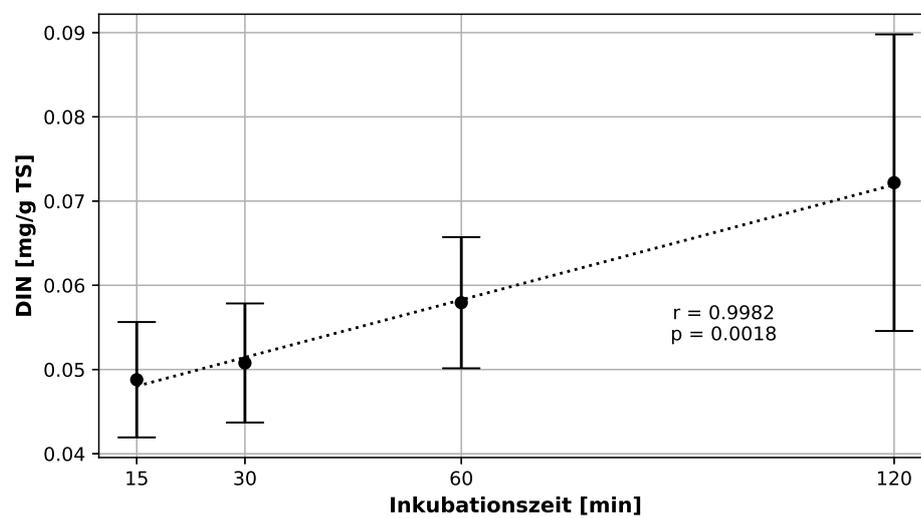
Da aber die Nitrat-Mengen mit der erhöhten Inkubationszeit korrelierten ( $r^2_{\text{NO}_3} = 0,9978$ ;  $p < 0,01$ ), wies auch die DIN-Menge eine statistisch signifikante Korrelation zur Inkubationszeit auf ( $r^2_{\text{DIN}} = 0,9982$ ;  $p < 0,01$ ) (vgl. **Abb. 3.11**).



**Abbildung 3.9:** Darstellung der gelösten Phosphatmengen (MW) in Abhängigkeit zur Inkubationszeit. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ )



**Abbildung 3.10:** Darstellung der gelösten Ammoniummengen (MW) in Abhängigkeit zur Inkubationszeit. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ )



**Abbildung 3.11:** Darstellung der gelösten DIN-Mengen (MW) in Abhängigkeit zur Inkubationszeit. Angaben in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ )

## 4 Diskussion

### 4.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Das erste Ziel dieser Arbeit war der Nachweis- und die Bestimmung der gelösten Nährstoffe aus dem Treibsel in den Sandstrand des Ostseestrandes. Zu diesem Ziel wurde die These formuliert, dass alle gemessenen Nährstoffe die Bedingung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfüllen.

Wie bereits in **2.3** belegt, erfüllen die Phosphat- und Ammoniummengen ihre jeweiligen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Somit ist festzustellen, dass die Methode zur Bestimmung von Phosphat und Ammonium (vgl. **2.5.1** und **2.5.2**) zur quantitativen Bestimmung geeignet ist. Die bestimmten Konzentrationen und Mengen können folglich als absolute Werte angenommen und mit den Ergebnissen anderer Studien verglichen werden. Somit wird die These für Phosphat und Ammonium angenommen.

Die Mengen des bestimmten Nitrats, bzw. des Nitrits erfüllten die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nicht. Es ist davon auszugehen, dass sich die Mittelwerte dieser Nährstoffe nicht signifikant von den Mittelwerten der Blindproben unterschieden. Somit muss die These für Nitrit und Nitrat verworfen werden. Für die sehr geringen Mengen ( $\text{NO}_3=0,013 \text{ mg/g TS}$ ;  $\text{NO}_2= 0,003 \text{ mg/g TS}$ ) könnte der Test nicht sensitiv genug sein. Durch den Einsatz von Vanadiumchlorid, welches per se eine bläuliche Färbung hat, waren die Reagenzienblindwerte sehr hoch. Somit ergaben sich wesentlich höhere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. (vgl. **Tab. 3.1**)

## 4.2 Güte der Nährstoffbestimmungen

**Messwiederholungen und Messparallelen** Wie in **Abschn. 3.2.1** beschrieben, wurden die Varianzen innerhalb der Messwiederholungen mit denen der Messparallelen verglichen. Es war festzustellen, dass die Varianzen innerhalb der Messwiederholungen im Allgemeinen größer waren, als die der Messparallelen. Dies spricht für eine hohe Varianz verursacht durch das Aufschwämmverfahren, das Abwiegen der Proben oder durch die Filtration. Die Begründung liegt vermutlich in der Zusammensetzung der Probe. Wie Rollhäuser (2019) oder Feike (2004) feststellten, sind die Nährstoffkonzentrationen des Treibseils wesentlich höher als die des Sediments. Sollten sich in einer Probe Partikel organischen Materials befunden haben, so ist eine hohe Konzentration der Nährstoffe in der Aufschwämmung zu erwarten. Diese Abweichungen sind stark genug um hohe Varianzen innerhalb von Messwiederholungen zu verursachen.

Im Gegensatz dazu waren die Varianzen innerhalb der Messparallelen vergleichsweise gering. Dies spricht für die Güte der Reagenzienmethodik. Folglich sind geringere Abweichungen durch das Pipettieren bzw. durch die photometrische Messung zu erwarten.

**Phosphat** Die Messungen der Phosphatmengen ergaben einen Mittelwert von  $0,2893 \pm 0,014$  mg/g TS, was einer mittleren prozentualen Abweichung von 4 % entsprach.

Vergleichend ist die Studie von Stefanowicz et al. (2019) heranzuziehen, die in ihren Messungen einer Düne der westlichen Ostsee mit nativer Vegetation einen Phosphatwert von 0,295 mg/g festgestellt haben. (vgl. Stefanowicz et al. (2019) Tab. 1) Der Unterschied in der Methodik zu dieser Arbeit besteht in der Aufschwämmdauer, die bei Stefanowicz et al. eine Stunde betrug. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichten, korreliert die Inkubationszeit positiv mit der gelösten Konzentration. Diese Arbeit erfasste bei einer Inkubationszeit von einer Stunde eine Phosphatmenge von 0,35 mg/g TS. Somit wurden in dieser Arbeit ca. 19 % höhere Phosphatmengen festgestellt als bei Stefanowicz et al. (2019). Des Weiteren wurden die Proben vor der Inkubation pulverisiert. Damit erhöhte sich die Oberfläche der Probe, was die Löslichkeit steigen sollte. Es ist anzunehmen, dass die Orte der Probenentnahme nur bedingt vergleichbar sind.

Auch in der Studie von Schaub et al. (2019) wurden geringere Phosphatmengen verzeichnet als in dieser Arbeit. Dabei wurden diverse deutsche Strände auf ihre Nährstoffbeschaffenheit untersucht. Laut der vom Autor benannten Definition der Strandabschnitte ähnelt sich der „landward slope“ dem Probenentnahmeort dieser Studie. Auch bei dieser Studie betrug die

Inkubationszeit 60 Minuten. In dieser Arbeit wurden ca. 64 % mehr Phosphat verzeichnet als bei Schaub et al. (2019). Diese Unterschiede könnten durch die Nährstoffabgabe des Treibselns zu begründen sein, der sich bei den Proben dieser Arbeit über dem Sediment befunden hatte.

In der Studie von Feike (2004) werden Phosphatmengen von 1,69 mg/g betitelt, welche sich mit den Abgaben von Rollhäuser (2019) nahezu decken. Diese Studien betrachteten jedoch die Gesamtmenge, die bei der Zersetzung der Biomasse erhalten wird. Im Vergleich zu dieser Arbeit kann jedoch festgestellt werden, welche Mengen im Sediment verbleiben und welche Mengen in den Nährstoffkreislauf übergehen. Um diesen Zusammenhang zu überprüfen müsste in einer Studie die Konzentration der Nährstoffe im Sediment mit der Konzentration der Nährstoffe im Filtrationswasser bestimmt werden.

Die geringen Standardabweichungen der Phosphatkonzentrationen ( $0,2893 \pm 0,014$  mg/g TS) lassen annehmen, dass die Reliabilität der Messung als gut bewertet werden kann. Die Abbildungen **Abb. 3.1** und **3.2** verdeutlichen die Streuung der Werte um den ermittelten Mittelpunkt der Gesamtmessung. Zusammenfassend sind in dieser Arbeit sehr viel höhere Mengen gemessen worden, als in den Vergleichsstudien.

**Ammonium** Die Messungen zur Ammoniumkonzentration ergaben einen MW und SD von  $0.036 \pm 0.0036$  mg/g TS bei einer mittleren prozentualen Abweichung von 12.75 % .

Die Messdaten sind mit denen von Stefanowicz et al. (2019) vergleichbar. Die Forschungsgruppe erfasste in Dünen mit nativer Vegetation eine Ammoniumkonzentration von 0.62 mg/kg. Dieser Konzentration entsprechen  $0,00062$  mg/g, was nur etwa 1,72 % der Menge entspricht, die in dieser Arbeit gemessen werden konnte.

In der Studie von Dugan et al. (2011) wird in der Anschwemmzone eine Ammoniumkonzentration von rund  $1 \mu\text{M}$  ermittelt, was mit dem MW dieser Arbeit von  $1.99 \mu\text{M}$  zu vergleichen ist. In höher gelegenen Abschnitten stellten Dugan et al. (2011) weit höhere Ammoniumkonzentrationen fest. (Dugan et al. (2011) Abb. 5) Der Autor der Studie geht davon aus, dass Ammoniumkonzentrationen unter  $10 \mu\text{M}$  festzustellen sind, was diese Arbeit bestätigte. Wie in den **Abb. 3.3** und **3.4** zu sehen ist, schwanken die MW um den Mittelwert der Messung. Die geringen Standardabweichungen verdeutlichen die geringe Streuung der Messdaten. Somit ist die Messung als reliabel zu bewerten.

Die Studien von (Dugan et al. (2011) und Schaub et al. (2019) wiesen Unterschiede zu dieser Arbeit, besonders in der Behandlung der Proben, auf. So wurden die gesammelten Proben nicht bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet, sondern bei Raumtemperatur.

Stefanowicz et al. (2019) weist sogar ausdrücklich auf die unterschiedliche Behandlung hin, da in dieser Studie nur die Proben für die Kohlenstoff-, Calcium-, Stickstoff-, Natrium- und Phosphormessung im Trockenschrank dehydriert worden sind. Die Proben für die Ammonium-, Nitrit- und Nitratmessung wurden auch hier bei Raumtemperatur getrocknet. Diese Unterschiede könnten den Unterschied in den erhaltenen Konzentrationen begründen. Das chemische Ammoniak-Ammonium Gleichgewicht liegt bei erhöhten Temperaturen beim Ammoniak, der bei der Trocknung gasförmig geworden sein könnte.

**Nitrit und Nitrat** Sowohl die Messungen der Nitrit-, als auch die Nitratkonzentrationen zeigten teils starke Abweichungen. Die mittleren prozentualen Abweichungen von  $NO_2 = 24,03\%$  und  $NO_3 = 18,46\%$  lassen sich am ehesten mit der geringen Konzentration begründen. So kann bei einer Reagenzienmenge von nur 60 µl SAN und 60 µl NED ein Rückstand an der Pipettenspitze zu einer großen Änderung in der Konzentration führen. Die Berechnungen ergaben, dass sowohl Nitrit, als auch Nitrat unterhalb der Nachweisgrenzen liegen. Durch die generell sehr gute Löslichkeit dieser Nährstoffe könnte eine regelmäßige Benetzung in der Anschwemmzone die Nährstoffe stark ausgewaschen haben. Somit wären die Konzentrationen in Sedimentproben der Anschwemmzone generell niedrig. Es ist zu vermuten, dass Nitrat und Nitrit eher kurze Verweildauern im Sediment des Strandes haben.

In der Arbeit von Feike (2004) wurde darauf hingewiesen, dass ein „nicht unerheblicher Teil [des Nitrats] zu atmosphärischem Stickstoff denitrifiziert wird“. Auch in dieser Arbeit wurden sehr geringe Mengen an Nitrit bestimmt, die im Prozess der Denitrifikation in die Luft übergegangen sein könnten.

## 4.3 Abhängigkeit zu den Inkubationsbedingungen

### 4.3.1 Salz

Die Ergebnisse in der Löslichkeit von Nitrit und Nitrat weisen laut dieser Studie nicht auf einen Einfluss hin. Dieser könnte dennoch bestehen.

Die Messungen zur Abhängigkeit der Löslichkeit von der Salzkonzentration wiesen einen

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Literaturangaben der verschiedenen Nährstoffe bezogen auf die Methodik der Studien

Region	Literatur- angabe	PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	Methodik
Mecklenburg- Vorpommern	die vorliegen- de Arbeit	3,06 µM = 0,2893 ± 0,014 mg/g;	1.99 µM = 0.036 ± 0.0036 mg/g	30 min Inkubationszeit; Trocknung bei 100°C; Sand-probe unter Treibsel
Mecklenburg- Vorpommern	Schaub et al. (2019)	0,1993 - 0,2227 mg/g	nicht erhoben	60 min Inkubationszeit; Trocknung bei Raum- temperatur; Sandprobe einer Düne
Santa BABA- ra	Dugan et al. (2011)	<11 µM	~1 µM	Messung von Filtrations- wasser; Trocknung bei Raumtemperatur; Proben der Anlandungszone (unter anderem)
Hel Peninsula	Stefanowicz et al. (2019)	nicht erhoben	0,00062 mg/g	30 min Inkubationszeit; Trocknung bei Raum- temperatur; Sandproben aus Dünen
Mecklenburg- Vorpommern	Feike (2004)	1,69 mg/g	<0,034 mg/g als NO <sub>2</sub> und NH <sub>4</sub>	Gesamtexport aus <i>Zostera marina</i> -Anwurf

statisch signifikant Unterschied bei der Phosphat- und Ammoniummessung nach, was einen Einfluss aufzeigt.

So zeigte sich eine schlechtere Löslichkeit von Phosphat im destillierten Wasser, als in der mit Salz angereicherten Lösung. Dieser Umstand lässt sich chemisch nicht begründen. Dieses Ergebnis sollte in einer Wiederholungsstudie überprüft werden. Es ist davon auszugehen, dass das Ergebnis nicht bestätigt werden kann.

Die Hypothese, dass die Salzkonzentration des Lösungsmittels die Löslichkeit negativ beeinflusst, kann für Ammonium angenommen werden. Im Gegensatz dazu löste sich in der 13 PSU-Lösung mehr Phosphat als im destillierten Wasser. Entgegen der Annahme, dass die bereits gelösten Teilchen ein weiteres Lösen negativ beeinflussen könnten, wies diese Arbeit eine höhere Löslichkeit nach.

Für die Phosphat- und Ammoniummessung kann diese Abhängigkeit angenommen werden, sodass diese bei folgenden Untersuchungen berücksichtigt werden muss.

Die unterschiedliche Löslichkeit in Abhängigkeit der Salinität des Lösungsmittels könnten für das Ökosystem Strand von Bedeutung sein. So könnte weniger Ammonium durch die Überschwemmung mit Habitatswasser gelöst werden als durch das Beregnen mit Regenwasser. Dies könnte bedeuten, dass weniger Ammonium in der Anschwemmzone gelöst wird als in den hinteren Zonen des Strandes. Die gelösten Nährstoffe gelangen folglich eher in das Sediment als in das Meer, da die Salzkonzentration die Lösung behindern könnte.

Im Gegensatz dazu könnte die erhöhte Löslichkeit des Phosphats in Habitatswasser zur vermehrten Rückführung dieses Nährstoffes in das angrenzende Meer führen. Dies könnte eine zusätzliche Eutrophierung der Gewässer bedingen.

### 4.3.2 Temperatur

Die Ergebnisse der Löslichkeit der Nährstoffe bei Änderung der Temperatur zeigen eine positive Korrelation in der Löslichkeit von Phosphat und Ammonium. Auch wenn die Löslichkeit von Nitrit und Nitrat keine statistische Abhängigkeit zur Temperatur zeigen, so ist ein Zusammenhang nicht ausgeschlossen. Bei der Messung der Nitrat- und der DIN-Konzentrationen lässt sich aufgrund des nicht-signifikanten  $r^2$ -Wertes ein Trend hingegen nur vermuten. Die positive Korrelation lässt sich vermutlich auf die Temperaturabhängigkeit der Brownsche Molekularbewegung zurückführen. (Kappler, 1939) Bei dieser wird davon ausgegangen, dass sich Teilchen unter dem Entzug jeglicher Energie (=0 Kelvin) nicht bewegen. Die Molekularbewegung wird mit zunehmender Temperatur (Zuführen von Energie) gesteigert und damit auch die Verteilung der Teilchen in der Lösung. Somit ergibt sich im Allgemeinen eine bessere Lösung der Teilchen.

Da die Löslichkeit von Phosphat und Ammonium positiv mit der Inkubationstemperatur korrelierten, kann diese These angenommen werden.

Für folgende Forschungen muss festgehalten werden, dass die Temperatur des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Löslichkeit von Phosphat und Ammonium hat. In den Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung sind Aussagen zur Temperatur der Aufschwämmung nicht getroffen worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen jedoch dar, dass höhere Temperaturen in den Aufschwämmungen höhere Löslichkeiten bedingen. Für die Vergleichbarkeit von Daten muss dieser Parameter folglich konstant gehalten werden, um auszuschließen, dass hierdurch mehr bzw. weniger Nährstoff gelöst wird.

Für den voranschreitenden Klimawandel könnten diese Erkenntnisse hoch bedeutsam sein. So könnten erhöhte Temperaturen zu einer erhöhten Auswaschung der Nährstoffe aus dem Sediment des Strandes führen, was gleichzeitig die Eutrophierung der Meere begünstigt. Folglich könnte die Nährstoffarmut des Strandes verstärkt werden, was zu einem Verlust von Biodiversität führen würde. Es ist anzunehmen, dass dieses System aufgrund der sehr geringen Mengen von Nährstoffen besonders störanfällig ist.

### 4.3.3 Inkubationszeit

Die Messungen der Konzentration unter Änderung der Aufschwämmzeiten ergab für Nitrat eine positive Korrelation. Des Weiteren waren für die Konzentrationen von Phosphat und Ammonium ein nicht-signifikanter Trend ersichtlich. Es ist davon auszugehen, dass die Konzentrationen mit erhöhter Aufschwämmzeit steigen. Es kann weiterhin angenommen werden, dass die Konzentrationen bei weiterem Erhöhen der Aufschwämmdauer ein Maximum erreichen. Um die Vergleichbarkeit der Konzentrationen zu gewährleisten, muss die Aufschwämmzeit verglichen werden. Die Messung der Nitritkonzentrationen schien unabhängig von der Aufschwämmdauer zu sein. Die Begründung könnte hierbei bei der sehr guten Löslichkeit dieses Nährstoffes liegen. So konnte eine verhältnismäßig kleine Inkubationszeit zur vollständigen Lösung führen.

Die These, dass die Inkubationszeit positiv mit der gelösten Konzentration korreliert, kann für Nitrat angenommen werden. Es ist davon auszugehen, dass die These in einer Wiederholungsstudie für die Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen angenommen werden kann, da sich hier ein Trend abzeichnete.

In dieser Arbeit konnte keine vollständige Lösung der Phosphat und Ammonium-Ionen festgestellt werden, welche durch ein Plateau angedeutet wäre. Im Rahmen weiterer Untersuchungen könnte dies untersucht werden. Dafür müssten geringere Zeitdifferenzen untersucht werden.

## 4.4 Fazit

Die Methodik, die in dieser Studie gewählt worden ist, erwies sich bei der Messung von Phosphat und Ammoniumkonzentrationen als sehr zuverlässig. Die Standardunsicherheiten erwiesen sich als gering, was für die Reliabilität der Arbeit spricht. Die Messungen für Nitrit- und Nitrat wiesen aufgrund der sehr geringen Konzentration des Nährstoffes im Messverfahren

größere Unsicherheiten auf. Mit der verwendeten Messmethodik konnten diese Nährstoffe nicht nachgewiesen oder quantifiziert werden.

Diese Arbeit zeigte gleichermaßen auf, dass die Trocknung der Probe einen Einfluss auf die erhaltenen Konzentrationen hatte. In vergleichbaren Studien wurden die Proben bei Raumtemperatur getrocknet. Diese Studien wiesen erheblich höhere Nitrit und Nitrat-Konzentrationen auf, als die in dieser Arbeit erfassten. Es wird vermutet, dass die Methode der Trocknung einen Verlust an Nährstoffen zur Folge hatte.

Weiterhin zeigte diese Studie auf, dass sowohl die Salzkonzentration als auch die Temperatur der Aufschwämmelösung und die Dauer des Aufschwämmverfahrens einen Einfluss auf die gemessene Nährstoffkonzentrationen haben kann. Es ist zu empfehlen diese Parameter in folgenden Studien konstant zu halten und diese Parameter in der Auswertung der Daten zu berücksichtigen.

## Abkürzungsverzeichnis

**CONTRA** COnversion of a Nuisance To a Resource and Asset

**DOM** Dissolved organic matter

*df* Freiheitsgrade (Degrees of Freedom)

**MW** Mittelwert

**n** Stichprobenanzahl

*p* Wahrscheinlichkeit (Probability)

**POM** Particulate organic matter

**PSU** Practical Salinity Units

**SRP** Soluble Reactive Phosphorus

**SD** Standardabweichung

**DIN** Dissolved Inorganic Nitrogen

**TS** Trockensubstanz

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Temperaturen des Oberflächenwassers der Ostsee . . . . .	7
2.1	Schematischer Versuchsaufbau . . . . .	10
2.2	Kalibriergerade der $\text{PO}_4$ -Messung . . . . .	12
2.3	Kalibriergerade der $\text{NH}_4$ -Messung . . . . .	13
2.4	Kalibriergerade der $\text{NO}_2$ -Messung . . . . .	13
2.5	Kalibriergerade der $\text{NO}_3$ -Messung . . . . .	14
3.1	Mittelwerte der $\text{PO}_4$ -Mengen . . . . .	22
3.2	Messdaten der $\text{PO}_4$ -Konzentrationen . . . . .	22
3.3	Mittelwerte der $\text{NH}_4$ -Mengen . . . . .	23
3.4	Messdaten der $\text{NH}_4$ -Konzentrationen . . . . .	24
3.5	Gelöste Mengen an Phosphat und Ammonium in Abhängigkeit der Salzkonzentration . . . . .	25
3.6	Gelöste Phosphatmengen in Abhängigkeit zur Temperatur . . . . .	25
3.7	Gelöste Ammonium-Mengen in Abhängigkeit zur Temperatur . . . . .	26
3.8	Gelöste DIN-Mengen in Abhängigkeit zur Temperatur . . . . .	26
3.9	Gelöste Phosphatmengen in Abhängigkeit zur Inkubationszeit . . . . .	27
3.10	Gelöste Ammoniummengen in Abhängigkeit zur Inkubationszeit . . . . .	28
3.11	Gelöste DIN-Mengen in Abhängigkeit zur Inkubationszeit . . . . .	28

# Tabellenverzeichnis

2.1	Herstellung der Stammlösungen . . . . .	11
3.1	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen . . . . .	19
3.2	Phosphat - Vergleich der Messparallelen . . . . .	20
3.3	Ammonium - Vergleich der Messparallelen . . . . .	21
4.1	Zusammenfassung der Literaturangaben . . . . .	33
A	MW und SD der PO <sub>4</sub> -Mengen . . . . .	IV
B	Messdaten der PO <sub>4</sub> -Messung . . . . .	IV
C	MW und SD der NH <sub>4</sub> -Mengen . . . . .	V
D	Messdaten der NH <sub>4</sub> -Messung . . . . .	V
E	MW und SD der NO <sub>2</sub> -Mengen . . . . .	V
F	Messdaten der NO <sub>2</sub> -Messung . . . . .	VI
G	MW und SD der NO <sub>3</sub> -Mengen . . . . .	VI
H	Messdaten der NO <sub>3</sub> -Messung . . . . .	VI
I	Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Salzkonzentration. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ . . . . .	VII
J	Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Inkubationstemperatur. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 6 \times 3 = 12$ . . . . .	VII
K	Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Inkubationszeit. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ . . . . .	VII

# Anhang

**Tabelle A:** MW und SD der PO<sub>4</sub>-Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen  
( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

Datum	MW	SD
05.12.2019	0,2789	0,0147
09.12.2019	0,3065	0,0134
27.04.2020	0,2813	0,0214
02.05.2020	0,2936	0,008
15.05.2020	0,3027	0,0087
19.05.2020	0,2733	0,0180

**Tabelle B:** Messdaten der PO<sub>4</sub>-Messung in [μmol/L] aufgeschlüsselt nach Messtagen. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

05.12.2019	09.12.2019	27.04.2020	02.05.2020	15.05.2020	19.05.2020
2,7725	3,0888	2,6882	3,0888	3,2575	2,878
2,7093	2,9623	2,6039	3,1731	3,1942	2,646
2,8358	3,2786	2,7725	3,2364	3,2575	2,9623
3,1731	3,1731	3,131	3,1099	2,9834	3,0466
3,0677	3,2996	3,1521	3,131	3,1099	2,7304
3,0888	3,2153	3,2575	3,0888	3,1942	2,8147
2,9834	3,4261	3,0045	3,0045	3,2575	2,646
2,878	3,3629	3,0677	2,9834	3,1731	3,2153
2,9201	3,2364	2,9834	3,0045	3,2575	2,9623

**Tabelle C:** MW und SD der PO<sub>4</sub>-Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen  
( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

Datum	MW	SD
05.12.2019	0,0332	0,0018
09.12.2019	0,0251	0,0044
27.04.2020	0,0379	0,0021
02.05.2020	0,0391	0,003
15.05.2020	0,0407	0,0033
19.05.2020	0,0401	0,0073

**Tabelle D:** Messdaten der NH<sub>4</sub>-Messung in [μmol/L] aufgeschlüsselt nach Messtagen. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

05.12.2019	09.12.2019	27.04.2020	02.05.2020	15.05.2020	19.05.2020
1,7781	1,0873	1,999	2,1292	2,1162	2,7934
1,7193	1,2048	2,0771	2,0771	2,4418	2,7934
1,7193	1,2048	2,1162	2,2855	2,4418	2,6501
1,797	1,7045	2,025	1,9208	2,4678	2,0381
1,9985	1,6898	2,012	2,2724	2,1943	1,973
1,9397	1,7192	1,9599	2,1943	2,012	2,1162
1,9251	1,293	2,1683	2,2595	2,025	1,88179
1,8222	1,293	2,2464	2,1292	2,3636	1,8738
1,8516	1,3077	2,3115	2,2204	2,2595	1,8738

**Tabelle E:** MW und SD der PO<sub>4</sub>-Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen  
( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

Datum	MW	SD
05.12.2019	0,0037	0,0005
09.12.2019	0,0031	0,0011
27.04.2020	0,003	0,0012
02.05.2020	0,0017	0,0006
15.05.2020	0,0017	0,0005
19.05.2020	0,0031	0,0006

**Tabelle F:** Messdaten der NO<sub>2</sub>-Messung in [μmol/L] aufgeschlüsselt nach Messtagen. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

05.12.2019	09.12.2019	27.04.2020	02.05.2020	15.05.2020	19.05.2020
0,0799	0,071	0,0533	0,0222	0,0266	0,0355
0,0799	0,1154	0,0533	0,0222	0,0266	0,0621
0,0799	0,071	0,0178	0,0222	0,0266	0,0533
0,071	0,0355	0,0888	0,0399	0,0444	0,0621
0,071	0,0533	0,071	0,0399	0,0355	0,0621
0,071	0,0444	0,0976	0,0399	0,0621	0,0710
0,0799	0,0799	0,0976	0,0666	0,0355	0,0621
0,0799	0,071	0,0444	0,0399	0,0355	0,0799
0,1065	0,0621	0,0533	0,0311	0,0355	0,0799

**Tabelle G:** MW und SD der PO<sub>4</sub>-Mengen in [mg/g TS] aufgeschlüsselt nach den Messtagen ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

Datum	MW	SD
05.12.2019	0,0096	0,0048
09.12.2019	0,0121	0,0031
27.04.2020	0,0104	0,0035
02.05.2020	0,0182	0,0032
15.05.2020	0,0149	0,0015
19.05.2020	0,0136	0,0038

**Tabelle H:** Messdaten der NO<sub>3</sub>-Messung in [μmol/L] aufgeschlüsselt nach Messtagen. ( $n = 6 \times 3 \times 3 = 54$ )

05.12.2019	09.12.2019	27.04.2020	02.05.2020	15.05.2020	19.05.2020
0,0542	0,125	0,1811	0,2872	0,3049	0,3255
0,0748	0,1838	0,1339	0,2872	0,2576	0,2576
0,0955	0,1662	0,2459	0,3846	0,2665	0,2046
0,2075	0,1811	0,237	0,2104	0,2164	0,1545
0,2281	0,2046	0,1545	0,3107	0,2370	0,1545
0,1662	0,1722	0,1044	0,3047	0,2281	0,1662
0,2812	0,178	0,1751	0,2428	0,2783	0,2989
0,0955	0,2488	0,0955	0,3167	0,2193	0,3018
0,0895	0,2989	0,1986	0,2872	0,2193	0,2193

**Tabelle I:** Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Salzkonzentration. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ )

Methode	PO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub>		NO <sub>2</sub>		NO <sub>3</sub>	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
Aqua dest.	0,2894	0,0140	0,036	0,0036	0,0027	0,0008	0,0131	0,0033
PSU	0,3446	0,0116	0,0177	0,0033	0,0024	0,0008	0,0062	0,0081

**Tabelle J:** Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Inkubationstemperatur. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 6 \times 3 = 12$ )

Temp.	PO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub>		NO <sub>2</sub>		NO <sub>3</sub>		DIN	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
5	0,114	0,014	0,0302	0,007	0,0001	0,0	0,029	0,01	0,06	0,017
10	0,129	0,008	0,0301	0,007	0,001	0,0	0,024	0,002	0,055	0,01
15	0,143	0,009	0,0288	0,006	0,001	0,0	0,027	0,007	0,056	0,013
20	0,157	0,014	0,0316	0,003	0,001	0,001	0,028	0,003	0,06	0,006
25	0,1547	0,004	0,0341	0,002	0,001	0,001	0,029	0,006	0,064	0,009
30	0,172	0,004	0,0338	0,0074	0,001	0,001	0,029	0,003	0,063	0,011

**Tabelle K:** Abhängigkeit der Nährstoffmengen zur Inkubationszeit. MW und SD in [mg/g TS]. ( $n = 4 \times 3 = 12$ )

Zeit	PO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub>		NO <sub>2</sub>		NO <sub>3</sub>		DIN	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
15	0,329	0,023	0,035	0,002	0,001	0,001	0,012	0,005	0,049	0,007
30	0,292	0,009	0,035	0,001	0,002	0,001	0,014	0,005	0,051	0,007
60	0,355	0,007	0,035	0,002	0,002	0,001	0,021	0,001	0,058	0,008
120	0,372	0,003	0,036	0,001	0,002	0,001	0,035	0,016	0,072	0,018

# Literaturverzeichnis

- Bos, U. und Junker, A. (1983). Nachweis- und Bestimmungsgrenze als kritische Verfahrenskenngrößen vollständiger Meßverfahren in der Umweltanalytik. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 316(2):135–141.
- Boudreau, B. P., Huettel, M., Forster, S., Jahnke, R. A., McLachlan, A., Middelburg, J. J., Nielsen, P., Sansone, F., Taghon, G., Van Raaphorst, W., et al. (2001). Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. *EOS, Transactions American Geophysical Union*, 82(11):133–136.
- Bratton, A. C. und Marshall Jr, E. (1939). A new coupling component for sulfanilamide determination. *Journal of Biological Chemistry*, 128(2):537–550.
- Brown, A. C. und McLachlan, A. (2010). *The ecology of sandy shores*. Elsevier.
- Chubarenko, H. Schubert, J. W. (2021). Report of the Interreg Project CONTRA. <https://www.beachwrack-contra.eu/wp-content/uploads/2021/05/CONTRA-Output05-WEB.pdf> (Zugriff am 28.07.2021).
- DIN 32645 (2008). Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN 38402-1 (2011). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 1: Angabe von Analyseergebnissen (A 1).
- DIN EN 26777 (1993). Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984).
- Dugan, J. E., Hubbard, D. M., Page, H. M., und Schimel, J. P. (2011). Marine macrophyte wrack inputs und dissolved nutrients in beach sands. *Estuaries und Coasts*, 34(4):839–850.
- Ebel, S. und Kamm, K. (1983). Statistische definition der bestimmungsgrenze. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 316(4):382–385.
- Feike, M. (2004). Die Bedeutung des Strandanwurfes für das Ökosystem Sandstrand.
- Gressner, A. M. und Arndt, T. (2013). *Lexikon der medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*.

- Springer-Verlag.
- Hagen, E., Tiesel, R., Fennel, W., Lass, H. U., Magaard, L., Matthäus, W., und Strübing, K. (1996). Meteorologie und Ozeanographie. In *Meereskunde der Ostsee*, pages 43–86. Springer.
- Harris, C. und Strayer, D. L. (2011). *The Ecology of Wrack: Decomposition und Use by Invertebrates on Natural und Engineered Shorelines of the Hudson River*. PhD thesis, University at Albany, Program in Biodiversity, Conservation & Policy.
- Hempel, G., Hempel, I., und Schiel, S. (2006). Faszination Meeresforschung. *Hauschild, Bremen*.
- Hütter, L. (1994). AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser-und Schlamm-untersuchung Hrsg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Ergänzbare Sammlung von Merkblättern zu den AQS-Empfehlungen der LAWA. Grundlieferung bis einschließlich 3. Lieferung. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994, 114 S., DM 68,—(Staffelpreise).
- Kaiser, H. (1965). Zum Problem der Nachweisgrenze. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 209(1):1–18.
- Kappler, E. (1939). Die Brownsche Molekularbewegung. *Naturwissenschaften*, 27(39):649–658.
- McLachlan, A., MacLachlan, A., und McGwynne, L. (1986). Do sandy beaches accumulate nitrogen? *Marine Ecology Progress Series*, 34(1/2):191–195.
- Mecklenburg Vorpommern-Ministerium für Wirtschaft, A. u. G. (o.J.). Tourismus. <https://www.regierung-mv.de/Landesregierung/wm/Tourismus/> (Zugriff am 22.07.2021).
- Mossbauer, M., Schernewski, G., und Bock, S. (2012). The effectiveness of coastal management web portals—a critical analysis. *Journal of Coastal Conservation*, 16(4):439–448.
- Müller, F., Bicking, S., Ahrendt, K., Bac, D. K., Blindow, I., Fürst, C., Haase, P., Kruse, M., Kruse, T., Ma, L., et al. (2020). Assessing ecosystem service potentials to evaluate terrestrial, coastal und marine ecosystem types in Northern Germany—An expert-based matrix approach. *Ecological Indicators*, 112:106116.
- Otten, J. und Kischkat, J. (2017). Die Akzeptanz eines nachhaltigen Strandberäumungskonzeptes—eine Befragung von Strandnutzenden im Ostseeheilbad Graal-Müritz.
- Richterich, R. (1971). *Klinische Chemie Theorie und Praxis*. Karger, Basel [u.a.], 3., erw. aufl. edition. [http://slubdd.de/katalog?TN\\_libero\\_mab21289595](http://slubdd.de/katalog?TN_libero_mab21289595).

- Rollhäuser, R. (2019). Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von Treibsel als Grundlage für den Einsatz in der Landwirtschaft.
- Schaub, I., Baum, C., Schumann, R., und Karsten, U. (2019). Effects of an early successional biological soil crust from a temperate coastal sand dune (NE Germany) on soil elemental stoichiometry and phosphatase activity. *Microbial ecology*, 77(1):217–229.
- Schumann, R. (2019). Standard Operating Procedures (SOPs) zur photometrischen Bestimmung von Nährstoffen. <https://www.bsz.uni-rostock.de/lehre/grundlagen-anleitungen/naehrstoffe/> (Zugriff am 20.07.2021).
- Schwikal, J. (2020). Charakterisierung der Nährstoffabgabe aus verschiedenen Strandanwurf-Gemischen und -Bestandteilen der westlichen Ostseeküste.
- Stefanowicz, A. M., Zubek, S., Stanek, M., Grześ, I. M., Rożej-Pabijan, E., Błaszowski, J., und Woch, M. W. (2019). Invasion of *Rosa rugosa* induced changes in soil nutrients and microbial communities of coastal sand dunes. *Science of the Total Environment*, 677:340–349.
- Voß, M. und Dippner, J. (2017). Die Ostsee. In *Faszination Meeresforschung*, pages 315–328. Springer.

# Eidesstattliche Versicherung

Erklärung Nach § 11 Absatz 5 der Rechtsverordnung

1. Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken vom Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich unter Angabe der Quellen als Entlehnungen kenntlich gemacht. Mir ist bekannt, dass gemäß § 14 der Rechtsverordnung die Prüfung wegen einer Pflichtwidrigkeit (Täuschung u. ä.) für nicht bestanden erklärt werden kann. Von der Arbeit darf eine elektronische Kopie gefertigt und gespeichert werden, um die Überprüfung mittels einer Plagiatssoftware zu ermöglichen.

---

Ort, Datum, Unterschrift

2. Ich bin damit einverstanden, dass meine wissenschaftliche Abschlussarbeit in eine öffentliche Bibliothek eingestellt und ausgeliehen werden kann.

---

Ort, Datum, Unterschrift