

Vom Eisernen Vorhang zum grünen Band

Langfristige Trends und Veränderungen der Stickstoffbilanz der Elbe

Alexander Wachholz (Dessau-Roßlau), Dietrich Borchardt (Magdeburg)

Zusammenfassung

Langfristiges Monitoring kann aufzeigen, dass sich die Saisonalität von Nährstoffkonzentrationen in Fließgewässern graduell ändern kann. Derartige Änderungen können möglicherweise schwerwiegende Auswirkungen auf aquatische Ökosysteme haben, vor allem wenn hohe Konzentrationen mit hohen Wassertemperaturen und geringen Durchflusswerten korrelieren. Die Saisonalität von Nährstoffkonzentrationen in Fließgewässern wird durch ein komplexes Zusammenspiel aus Eintrag, Transport und Retention im Fluss bestimmt. Über mehrere Jahrzehnte hinweg kann sich jeder dieser Faktoren aufgrund von sozioökonomischen Faktoren wie Konsummustern, politischen Vorgaben oder technischen Kontrollmaßnahmen ändern. Wir untersuchen die Saisonalität von Ammonium und Nitrat in der Elbe seit den 1950er Jahren, einem Zeitraum, in dem sich die sozioökonomischen Faktoren in diesem Flusseinzugsgebiet stark verändert haben. Mithilfe eines inversen Modellierungsansatzes teilen wir beobachtete Frachten und Konzentrationen in Einträge aus diffusen Quellen, Punktquellen und Retention im Fluss auf. Wir zeigen, dass eine graduelle Veränderung von Punkt- hin zu diffusen Nitratquellen zu einer totalen Veränderung der Saisonalität führte, von einem schwachen Muster mit hohen Sommerkonzentrationen zu einer ausgeprägten Saisonalität mit hohen Konzentrationen im Winter. Des Weiteren diskutieren wir die Bedeutung von Nitrat- und Ammoniumretention in der Elbe seit den 1950ern und ihre Auswirkungen auf den Sauerstoffhaushalt.

Schlagwörter: Elbe, Nitrat, Ammonium, Saisonalität, Sauerstoffhaushalt, Retention, Wassertemperatur, Nährstoffkonzentration, Durchfluss

DOI: 10.3243/kwe2024.04.002

Abstract

From the Iron Curtain to the Green Belt - Long-term trends and changes in the nitrogen balance of the Elbe

Long-term monitoring may show that seasonal changes in nutrient concentrations can change gradually in watercourses. Such changes may have potentially serious effects on aquatic ecosystems, especially when high concentrations correlate with high water temperatures and low flow rates. A complex interplay of input, transport and retention in the river influences the seasonality of river nutrient concentrations. Over several decades, each of these factors can change due to socio-economic factors such as consumption patterns, political rules or technical control measures. This article analyses the seasonality of ammonium and nitrate levels in the Elbe since the 1950s, a period of dramatic change in socio-economic factors in this river basin. Using an inverse modelling approach, we trace observed loads and concentrations back to inputs from diffuse sources, point sources and retention in the river. The authors demonstrate that a gradual change from point to diffuse nitrate sources resulted in a total change in seasonality, from a weak pattern with high summer concentrations to a pronounced seasonality with high concentrations in winter. Furthermore, the article discusses the importance of nitrate and ammonium retention in the Elbe since the 1950s and its impact on the oxygen budget.

Keywords: Elbe, nitrate, ammonium, seasonality, oxygen balance, retention, water temperature, nutrient concentration, flow rate

1 Einführung

Menschliche Aktivitäten haben die globalen Nährstoffkreisläufe dramatisch verändert und zu einem Anstieg der globalen Stickstoffemissionen seit den 1950er Jahren geführt [1], die hauptsächlich aus Düngemitteln, Abwässern und atmosphärischen Einträgen stammen [2, 3]. Die Auswirkungen von Veränderungen im Stickstoffkreislauf auf die Integrität aquatischer Ökosysteme werden jedoch nicht nur durch die Menge, sondern auch durch den Zeitpunkt (d.h. die Saisonalität) der Nährstoffverfügbarkeit beeinflusst [4, 5]. Hohe Stickstoffkonzentrationen im Sommer tragen z. B. zu Algenblüten in Küstengebieten bei [5]. Die Saisonalität der Nährstoffkonzentrationen in Flüssen wird durch den Abfluss, die Nährstoffquellen (z. B. Abwasser oder landwirtschaftliche Düngemittel) und den Umsatz im Fluss gesteuert [6, 7].

Vor allem die Nährstoffquellen haben sich seit den 1950er Jahren stark verändert, wie man am Beispiel des Elbeinzugsgebietes sehen kann, das repräsentativ für viele sozioökonomische Entwicklungen in Zentraleuropa ist. Mit der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert nahm die Verschmutzung der Elbe erheblich zu, vor allem durch Abwässer aus städtischen Gebieten, der Industrie und dem Bergbau [8]. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden in Deutschland zahlreiche Kanalisationssysteme gebaut, um die städtischen Abwässer direkt im Flussnetzwerk zu entsorgen [9], was unter anderem zu einer Zunahme von Stickstoffemissionen aus Punktquellen geführt hat.

Die Zunahme von diffusen Stickstoffquellen ist jedoch erst später zu erwarten. Während der agrarindustriellen Revolution

in der DDR zwischen den 1960er und 1980er Jahren stieg der Einsatz von Düngemitteln rapide an [10]. Nach dem Zusammenbruch der DDR führten die anschließende Schließung vieler Industriezweige und der Bau von Kläranlagen in den 1990er Jahren zu einem Rückgang der chemischen Verschmutzung aus Punktquellen, was zu einer raschen Verbesserung der Wasserqualität in der Elbe führte [11]. Im Jahr 1991, kurz nach der deutschen Wiedervereinigung, führte die Europäische Union (EU) die Nitratrichtlinie ein, um die immer noch hohen diffusen Stickstoffeinträge in die Gewässer zu bekämpfen, indem die Ausbringung von Mineräldünger und Gülle in der Landwirtschaft begrenzt wurde [12]. Auch in der Wasserrahmenrichtlinie, deren Ziel es ist, einen guten ökologischen Zustand bei Oberflächenwasserkörpern zu erreichen, spielen Maßnahmen zur Reduktion der Stickstoffeinträge weiterhin eine große Rolle [13].

Maßnahmen, die auf punktuelle Emissionen abzielten, zeigten schnelle Erfolge: So wurden beispielsweise die Stickstoffeinträge aus dem Abwasser im deutschen Einzugsgebiet der Elbe zwischen 1994 und 1998 von 4300 auf 2400 Tonnen pro Jahr reduziert und erreichten 2008 336 Tonnen [14]. Andererseits sind die diffusen Nährstoffeinträge zusammen mit den morphologischen Veränderungen nach wie vor die kritischsten Belastungen, die einen guten ökologischen Zustand der Oberflächengewässer im Elbeinzugsgebiet verhindern [14]. Im Durchschnitt der Jahre 2006-2010 stammen 84 % der Stickstoffeinträge in die Flüsse des Elbeinzugsgebiets aus diffusen Quellen [15]. Der oben zusammengefasste Verlauf der Verschmutzung und Revitalisierung der Elbe stimmen mit den Erfahrungen anderer großer europäischer und nordamerikanischer Flüsse während des letzten Jahrhunderts überein [16, 17, 18]. Der wirtschaftliche Zusammenbruch der DDR führte dazu, dass die Reduzierung der Schadstoffeinträge in einem

wesentlich kürzeren Zeitraum erfolgte als in vergleichbaren Flussgebieten.

In vielen bisherigen Studien wurden die Auswirkungen von Veränderungen der Nährstoffquellen über mehrere Jahrzehnte hinweg auf der Ebene des Einzugsgebiets untersucht, wobei jedoch in der Regel der Schwerpunkt auf langjährigen Trends lag, die auf der zeitlichen Aggregation der saisonalen Konzentrationen basieren [17, 18, 19]. Tatsächlich verbergen zeitlich aggregierte jährliche Daten Informationen über die saisonale Variabilität, die eine wichtige Determinante der ökologischen Funktion von Flüssen ist [5, 6]. Die saisonale Verfügbarkeit von Ressourcen wie Energie oder Nährstoffen hat einen großen Einfluss auf die Entwicklung aquatischer mikrobieller Lebensgemeinschaften [20]. Auf dekadischen Zeitskalen wurde festgestellt, dass saisonale Verschiebungen von Nährstoffkonzentrationen mit Änderungen der Chlorophyll-a-Konzentrationen und der Sauerstoffdynamik korrelieren, was auf die biogeochemische Relevanz der Nährstoffsaisonalität hinweist [21]. Hohe Nährstoffexporte aus Flüssen können gerade im Sommer zu schädlichen Algenblüten in Küstengebieten führen [5]. Während der Zusammenhang zwischen Nährstoffquellen und der Saisonalität von Nährstoffen auf Einzugsgebietsebene bereits hergestellt wurde [6], ist unbekannt, inwiefern eine Veränderung der Quellen über die Zeit sich auf die Saisonalität auswirkt. Daher konzentriert sich diese Studie auf Änderungen in den saisonalen Stickstoffkonzentrationen in der Elbe im Zeitraum nach 1950, in dem sich die anthropogenen Einträge ihr Einzugsgebiet drastisch verändert haben. Wir untersuchen, inwiefern Veränderungen der Stickstoffeinträge und der Umsätze im Fluss die Saisonalität der Konzentrationen beeinflussen.

2 Daten & Methoden

2.1 Wasserqualitäts- und Durchflussdaten

Für die Analyse der Veränderungen der Stickstoffbilanz der Elbe werden Zeitreihen von $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ aus Geesthacht verwendet. Diese werden seit 1954 in wöchentlicher bis monatlicher Frequenz gemessen. Für die Durchflussdaten wurde der Pegel Neu-Darchau ausgewählt, welcher 50 km oberhalb der Probenahmestelle liegt. Da das Einzugsgebiet der Probenahmestelle jedoch nur ca. 3 % größer als das des Pegels ist, halten wir die gemeinsame Analyse der Daten für vertretbar [22]. Details zu den Zeitreihen und ihrer Aufbereitung sind in [22] gegeben. Die Daten können über das Fachinformationssystem Elbe der Flussgebietsgemeinschaft Elbe (fgg-elbe.de/fachinformationssystem.html) abgerufen werden. Die Ermittlung von Trends oder Saisonalität in solchen Zeitreihen wird oft durch Änderungen der Probenahmefrequenzen und die Abflussvariabilität zwischen den Jahren erschwert [23]. Um diese Effekte zu korrigieren, berechnen wir durchflussnormalisierte Konzentrationen und Frachten mit der Funktion *WRTDS* (weighted regression on time, discharge and season) des R-Pakets *EGRET* (Exploration and Graphics for RivEr Trends [24]). Die *WRTDS*-Funktion simuliert tägliche Konzentrationen und Frachten mit einem flexiblen Regressionsmodell auf der Grundlage täglicher Abfluss- und niederfrequenter Konzentrationsmessungen. Für die Elbe wurde die Methode für Nitrat und für Ammonium validiert, wobei eine hohe Anpassungsgüte ($R^2 > 0.7$) für beide Komponenten gefunden wurde [22, 25].

Anzeige

Unser Expertentipp



DWA-M 606

Grundlagen und Maßnahmen der Seentherapie (Entwurf)
April 2023
151 Seiten, A4
Print 136,00 €*
E-Book 117,50 €*
Kombi 170,50 €*
* Fördernde Mitglieder erhalten 20% Rabatt
** Mitgliederpreis



DWA-M 624

Risiken an Badestellen und Freizeitgewässern aus gewässerhygienischer Sicht
Juni 2016; auf Aktualität geprüft 2021
64 Seiten, A4
Print 105,50 €*
E-Book 92,00 €*
Kombi 133,00 €*
* Fördernde Mitglieder erhalten 20% Rabatt
** Mitgliederpreis



DWA-Themen T1/2022

Hygiene in der Wasser-, Abwasser- und Abfallwirtschaft
April 2022
68 Seiten, A4
Print 103,50 €*
E-Book 90,00 €*
Kombi 130,50 €*
* Fördernde Mitglieder erhalten 20% Rabatt
** Mitgliederpreis

2.2 Modellierung

Um die mit *WRTDS* berechneten Nitrat- und Ammonium Frachten in Punkt- und diffuse Quellen zu unterteilen sowie die Umsetzung (Retention) abzuschätzen, verwenden wir ein inverses, konzeptuelles Modell, das in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde [22]. Die grundlegende Annahme des Modells ist, dass die Saisonalität von Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen zwischen Punktquellen, diffusen Quellen und Retention im Fluss erklärt werden kann (Details in [22]). Unter der Retention einer Stickstoffverbindung (hier Nitrat oder Ammonium) verstehen wir hier jeden Prozess, der die entsprechende Verbindung kurz- oder langfristig entfernt. Dies kann entweder durch Umwandlung in eine andere Stickstoffverbindung (z. B. Ammonium in organisch gebundenen Stickstoff oder Nitrat) oder die permanente Entfernung der Stickstoffverbindung (Denitrifikation des Nitrats) geschehen.

Das Prinzip des Modells ist, dass unterschiedliche Nährstoffquellen im Einzugsgebiet zu unterschiedlichen Saisonalitäten im Fluss führen. Nährstoffe aus diffusen Quellen (z. B. Nitrat aus der Düngemittelanwendung) sind in der Regel synchron mit der Durchflusssaisonalität, d. h. hohe Nitratkonzentrationen treten bei hohen Durchflüssen auf [6]. Umgekehrt zeigen Nährstoffe aus Punktquellen eine asynchrone Beziehung zum Durchfluss, d. h. wenn die Durchflüsse am höchsten sind, werden die geringsten Konzentrationen beobachtet, was einem Verdünnungseffekt entspricht. In Einzugsgebieten mit hoher Nährstoffretention korrelieren die niedrigsten Konzentrationen nicht mit Durchfluss, sondern dem Temperaturmaximum [6].

Für die mathematische Formulierung dieser Annahmen verwenden wir Sinusfunktionen. Die Verwendung von Sinusfunktionen für die Modellierung von Saisonalität in hydrologischen Systemen wurde bereits für Durchfluss [26, 27] und z. B. für die Konzentration [28] gelöster Stoffe verwendet. Hier verwenden wir folgende Funktion

$$y(x) = a + \frac{a}{b} \cos(\omega(x - \phi)) \quad (1)$$

wobei a der jährliche Mittelwert, b die Amplitude im Verhältnis zu a , x der Tag des Jahres und ϕ der Tag des Jahres mit dem höchsten Wert ist. ω ist die Frequenz und als eine Oszillation pro Jahr ($\omega = 2\pi / 365$ Tage) definiert. Oszillationen mit einer höheren Frequenz werden bei diesem Ansatz nicht beachtet. Das hier verwendete Modell besteht aus einer Nitrat- und einer Ammonium-Komponente. Die Nitrat-Komponente beschreibt die Saisonalität der Nitratkonzentrationen (C) als Kombination von Punktquellen (PS), diffusen Quellen (DS) und Retention im Fluss (R) [22].

$$C_{NO3-N}(x) = DS_{NO3-N}(x) + PS_{NO3-N}(x) - R_{NO3-N}(x) \quad (2)$$

Mithilfe von Gl.1 kann folgendes formuliert werden

$$DS_{NO3-N}(x) = a_{dsno3} + \frac{a_{dsno3}}{b_{dsno3}} \cos(\omega(x - \phi_{dsno3})) \quad (3)$$

$$PS_{NO3-N}(x) = a_{psno3} + \frac{a_{psno3}}{b_{psno3}} \cos(\omega(x - \phi_{psno3})) \quad (4)$$

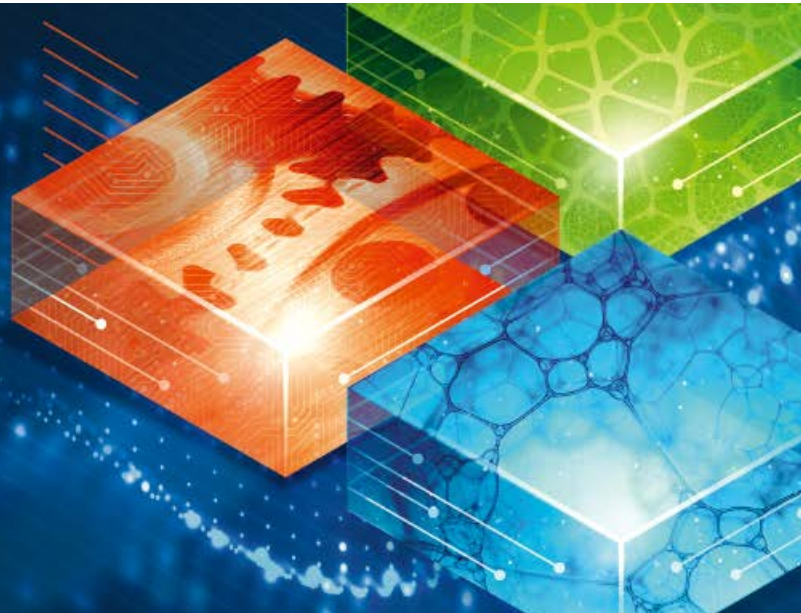
ACHEMA2024

INSPIRING SUSTAINABLE CONNECTIONS

World Forum and Leading Show for the Process Industries

ACHEMA is the global hotspot for industry experts, decision-makers and solution providers. Experience unseen technology, collaborate cross-industry and connect yourself worldwide to make an impact.

Are you ready? Join now!



+ Special Show
HYDROGEN

10 - 14 June 2024
Frankfurt am Main, Germany
#ACHEMA24

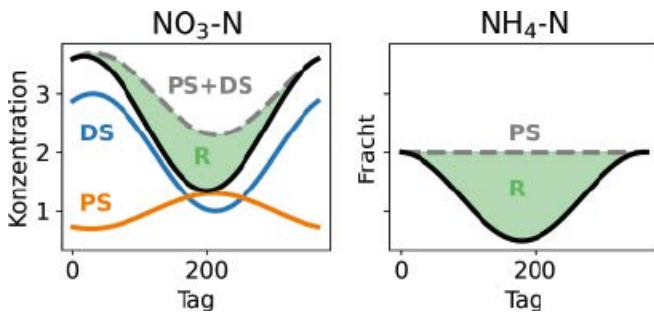


Abb. 1: Exemplarische Darstellung der verschiedenen Komponenten des Nitratkonzentrations- (links) und Ammoniumfrachtmodells (rechts) für die Elbe. PS steht für Punktquellen, DS für diffuse Quellen und R für Retention. Die schwarze Linie stellt die Summe von PS, DS und R dar.

$$R_{NO_3-N}(x) = a_{rno3} + a_{rno3} \cos(\omega(x - \phi_{rno3})) \quad (5)$$

Für die Retention in Gl.4 wurde die Amplitude dem Mittelwert gleichgesetzt, damit R_{NO_3-N} im Jahresminimum 0 ist. Die Variablen DS, PS und R sowie die Parameter a und b werden in der Einheit $mg\ l^{-1}$ angegeben und für weitere Analysen in Frachten umgerechnet.

Für die Ammonium-Komponente wurden folgende Annahmen getroffen: Die beobachteten Ammonium-Frachten sind ausschließlich durch Emission aus Punktquellen und durch Retention im Fluss zu erklären. Die diffusen Quellen wurden ignoriert, da sie, im Gegensatz zu den Punktquellen, in europäischen Flüssen keine signifikante Korrelation mit den Ammoniumkonzentrationen zeigen [29]. Die Punktquellen emittieren über das ganze Jahr eine konstante Fracht und die beobachtete Saisonalität wird nur durch Retention generiert.

$$L_{NH_4-N}(x) = PS_{NH_4-N} - R_{NH_4-N}(x) \quad (6)$$

wobei L die Fracht am Tag des Jahres x und PS die konstante Emission aus den Punktquellen ist. Die Retention R_{NH_4-N} wird analog zur Nitrat-Retention formuliert

$$R_{NH_4-N} = a_{rnh4n} + a_{rnh4n} \cos(\omega(x - \phi_{rnh4n})) \quad (7)$$

Die Interaktion der verschiedenen Quellen und Retention der Gleichungen 2 und 6 ist in Abbildung 1 exemplarisch dargestellt.

Die Parameter der Gleichungen 2 und 6 wurden mithilfe der Funktion `curve_fit()` der Python Bibliothek `SciPy` [30] ermittelt. Die Wertebereiche für die b und ϕ des Nitratmodells wurden aus [23] verwendet. Um die Unsicherheiten der Parameterwahl zu ermitteln, wurden für jedes Jahr per Bootstrap Verfahren 100 zufällige Teilproben aus den simulierten täglichen Frachten bzw. Konzentrationen entnommen, um die Parameter der Gleichungen 2 und 6 zu ermitteln. Von den 100 resultierenden Parametersätzen für jedes Jahr wurde für jeden Parameter (a_{psno3} , a_{dsno3} , a_{rno3} , PS_{NH_4-N} , a_{rnh4n} , ϕ_{rno3}) das 5., 50. und 95. Perzentil berechnet. Diese Parameter wurden nun in die Gleichungen 3, 4, 5 und 7 eingesetzt, um für jedes Jahr die Nitrat- und Ammoniumfrachten aus Punktquellen, die Nitratfrachten aus diffusen Quellen und die Retention beider Stoffe im Fluss zu ermitteln. Per Monte-Carlo Simulation wurden die Unsicherheiten der Parameter in die simulierten Frachten und Retentionen

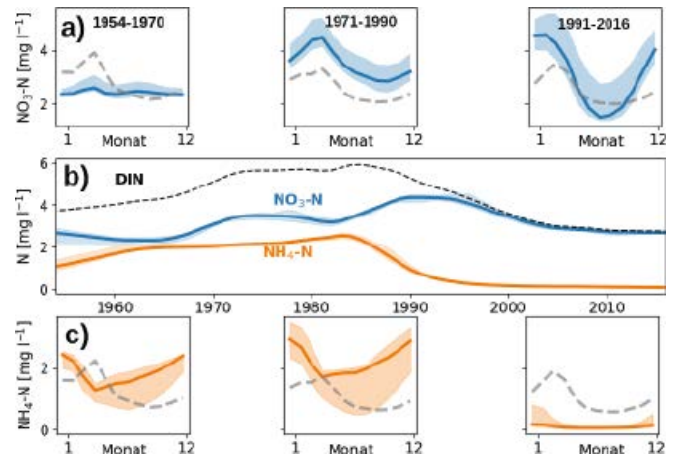


Abb. 2: Durchflussnormalisierte Konzentrationen von Ammonium und Nitrat in der Elbe gemessen bei Geesthacht. (a) und (c) zeigen die mittleren monatlichen Konzentrationen der im jeweiligen Panel angegebenen Jahre. Die graue Kurve repräsentiert die Saisonalität des Durchflusses. (b) zeigt die jährlichen Mittelwerte von Nitrat, Ammonium und DIN (hier Nitrat + Ammonium). Die schattierten Bereiche geben jeweils die 95 % Konfidenzintervalle an.

übertragen und das 5., 50. und 95. Perzentil der täglichen und jährlichen Summen bestimmt. Die Validierung der Nitrat-Komponente zeigte, dass das Sinus-Modell eine gute Annäherung für die saisonalen Nitratkonzentrationen in der Elbe ist [22]. Für die Ammonium-Komponente wurden die simulierten Frachten mit den durchflussnormalisierten Frachten verglichen, wobei sich eine sehr hohe Anpassungsgüte ($R^2 > 0.8$; Daten hier nicht gezeigt) festgestellt wurde, die nur in den Jahren zwischen 1990 und 1995 leicht abnimmt ($R^2 > 0.7$; Daten hier nicht gezeigt).

3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen

Die Änderungen der Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen sowie ihrer Saisonalitäten sind in Abbildung 2 dargestellt. Die jährlichen Nitratmittelwerte (Abbildung 2b) lagen im Jahr 1954 ca. bei $2,7\ mg\ l^{-1}$. Ihren Höhepunkt erreichten sie in den späten 1980er Jahren (ca. $4\ mg\ l^{-1}$). Ab der Mitte der 1990er Jahre sanken die Jahresmittelwerte und erreichten im Jahr 2005 ungefähr wieder den Wert von 1954. Vergleicht man jedoch die Saisonalität zwischen dem Anfang und dem Ende der Zeitreihe (Abbildung 2 a) stellt man eine gravierende Änderung trotz gleichem Jahresmittelwert fest: Vor 1970 gab es keine nennenswerten Konzentrationsschwankungen über das Jahr. Zwischen 1970 und 1990 steigen dann vor allem Winter- und Frühlingskonzentrationen stark an und das Jahresmaximum der Konzentrationen wurde im April erreicht. Nach 1990 verschob sich das Jahresmaximum in den Februar und die Sommerkonzentrationen gingen stark zurück, wobei die Winterkonzentrationen weiterhin hoch sind. Unabhängig von allen weiteren Aspekten zeigt sich bereits hier, dass sich Saisonalität und jährliche Mittelwerte unabhängig voneinander entwickeln können.

Die jährlichen Ammoniummittelwerte stiegen von ca. $1,25\ mg\ l^{-1}$ 1954 auf ca. $2\ mg\ l^{-1}$ NH_4-N in der Mitte der 1980er an (Abbildung 2a). Bereits vor dem Zusammenbruch der DDR

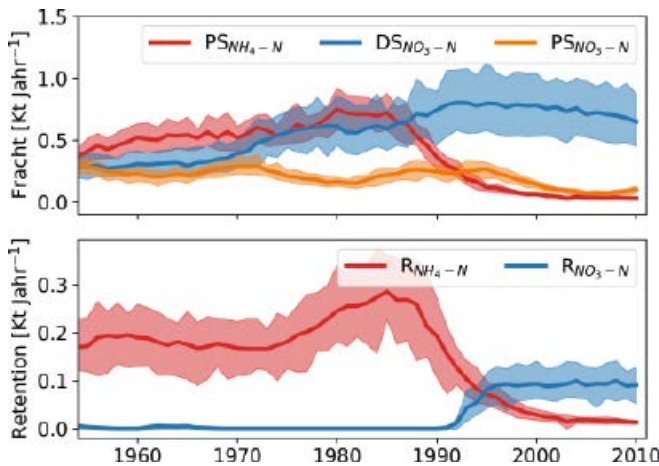


Abb. 3: (oben) Modellierte Ammonium und Stickstoffeinträge in die Elbe aus Punkt- (PS) und diffusen Quellen (DS). (unten) Modellierte Ammonium und Stickstoffretention (R) in der Elbe. Die schattierten Bereiche stellen die 95 % Konfidenzintervalle dar.

begannen die Ammoniumkonzentrationen zu sinken, wobei sie seit 2005 unter $0,1 \text{ mg l}^{-1} \text{NH}_4\text{-N}$ im Jahresmittelwert betragen. Im Gegensatz zu Nitrat zeigt die Saisonalität der Ammoniumkonzentrationen keine grundlegenden Änderungen (Abbildung 2c). Ammonium-Konzentrationen in Geesthacht sind im Winter höher als im Sommer, was mit einer Kombination aus Verdünnungs- und Retentionseffekten zu erklären sein könnte.

3.2 Modellierte Nitrat- und Ammoniumeinträge und Retentionen

Mithilfe des in 2.2 vorgestellten konzeptuellen Modells können die Ammonium- und Nitratzeitreihen in ihre Komponenten (Punktquellen – PS, Diffuse Quellen – DS, und Retention im Fluss R) eingeteilt werden. Diese sind in Abbildung 3 dargestellt. Wenn die drei Quellen (Nitrat aus Punktquellen, Ammonium aus Punktquellen und Nitrat aus diffusen Quellen) einzeln verglichen werden, ist Ammonium vor 1970 aus Punktquellen klar die dominierende Stickstoffkomponente in der Elbe. Nitrat aus Punkt- und diffusen Quellen sind in ähnlichen Mengen vertreten (siehe sich überschneidende Konfidenzintervalle in Abbildung 3). Das erklärt die geringe Saisonalität der Nitrat-Konzentrationen vor 1970 (Abbildung 2a): Bei hohen Durchflüssen erreicht viel Nitrat aus diffusen Quellen den Fluss, bei niedrigen Durchflüssen werden die Punktquellen weniger verdünnt, was zu geringer Variabilität der Konzentrationen führt. Dieser Mechanismus wurde auch von [7] beschrieben. Mit zunehmender Anwendung von mineralischem Stickstoffdünger aufgrund der agro-industriellen Revolution in der DDR werden die diffusen Nitratreinträge stärker. Das führt zu einer starken Erhöhung der Konzentrationen im Frühjahr, wenn auch der Durchfluss am höchsten ist. Insgesamt lässt sich beobachten, dass in diesem Zeitraum die Konzentrationen sehr stark mit den Durchflüssen korrelieren (siehe graue Kurve in Abbildung 2a). Dieser starke Zusammenhang ist vor allem aus Einzugsgebieten mit hohem Anteil landwirtschaftlich genutzter Fläche bekannt [6]. Diese Beobachtung lässt sich mit der Intensivierung der Landwirtschaft im Rahmen der agro-industriellen Revolution zwischen 1960 und 1980 erklären.

Ab 1990 zeigen die Nitratreinträge aus diffusen Quellen einen leichten Rückgang. Die Einträge aus Punktquellen nehmen

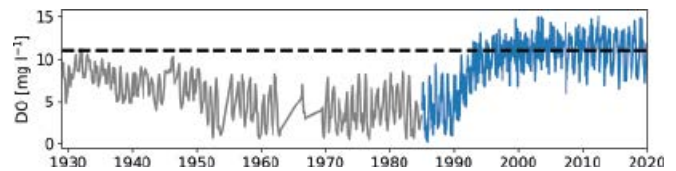


Abb. 4: Sauerstoffkonzentrationen [DO] in der Elbe bei Magdeburg (linkes Ufer) von Petermeier et al., (1996) in grau und der FGG Elbe in blau.

ab 1995 leicht ab. Auffällig ist jedoch, dass nach 1990 auch die Retention von Nitrat im Fluss zunimmt (Abbildung 3b), was sicherlich zu den sinkenden Konzentrationen im Sommer (Abbildung 2a) beigetragen hat. Viele Studien haben bereits über die rasche Erhöhung der Algenaktivität in der Elbe nach der Wiedervereinigung berichtet, z. B. [8, 31] was eine plausible Erklärung für die plötzliche Erhöhung der Nitratretention im Fluss ist. Warum genau die Algenaktivität so plötzlich nach 1990 wieder zunahm, ist nicht abschließend geklärt, aber die Schnelligkeit der Änderung lässt auf die Abschaltung industrieller Quellen schließen. Bisherige Vermutungen weisen zum Beispiel auf eine Lichtlimitation durch Abwässer aus der Zelluloseindustrie hin, die nach Zusammenbruch der DDR an Bedeutung verlor [32]. Die schnelle Änderung der Sommerkonzentrationen kann nicht nur durch erhöhte Retention im Fluss erklärt werden. Vermutlich ist der Effekt eine Kombination aus der Algenaktivität und dem Rückgang von Nitrat aus Punktquellen [22]. Ein weiterer wichtiger Prozess für die Nitratretention in der Elbe nach der Wiedervereinigung ist die Denitrifikation [33]. Da sie von Bakterien durchgeführt wird und von der Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs sowie Nitrats abhängt [34] liegt nahe, dass sie vor 1990 sogar noch eine größere Rolle gespielt haben könnte. Diese Vermutung widerspricht jedoch unseren Ergebnissen, die eine durchgehend geringe Nitratretention vor 1990 zeigen (Abbildung 3b). In diesem Zusammenhang muss die konzeptuelle Natur des Modells betont werden: Die Retentionsfunktionen implizieren, dass alle Retentionsprozesse dieselbe saisonale Dynamik aufweisen. Im Falle der Denitrifikation, die vor allem von organischer Kohlenstoff- und Nitratverfügbarkeit, könnte diese jedoch ganz anders ausfallen als zum Beispiel bei der Assimilation durch Algen, die vor allem vom Durchfluss und der Lichtverfügbarkeit abhängt [35].

Es sollte beachtet werden, dass das Nitrat welches wir hier den Punktquellen zuschreiben auch durchaus aus Nitrifikation von Ammonium im Fluss stammen könnte. Die hier ermittelten Ammonium-Retentionswerte sind fast immer ähnlich hoch oder sogar höher als die Nitratfrachten aus Punktquellen, womit Nitrifikation in der Elbe auch als Quelle infrage kommt. Bis 1989 war in der Elbe bei Magdeburg keine Nitrifikation nachweisbar war, aber für das 250 km flussabwärts gelegene Geesthacht ist diese Aussage vielleicht nicht mehr zutreffend [8]. An anderen Stellen kann die Ammonium-Saisonalität in der Elbe vor 1990 als klare Hinweise auf hohe Nitrifikationsraten gewertet werden [36].

Insgesamt lässt sich beobachten, dass die Ammonium-Retention eine ähnliche langzeitliche Entwicklung wie die Ammoniumeinträge aus Punktquellen zeigt, was bedeutet, dass die Retention vor allem durch Substratverfügbarkeit limitiert ist. Welcher Anteil der Ammonium-Retention tatsächlich auf die Nitrifikation entfällt, ist mit der hier verwendeten Methode nicht zu ermitteln und würde räumliche explizite Analysen un-

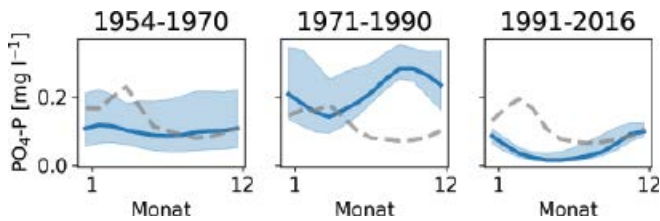


Abb. 5: Durchflussnormalisierte Konzentrationen von Orthophosphat ($PO_4\text{-P}$) in der Elbe gemessen bei Geesthacht. Die blauen Kurven zeigen die mittleren monatlichen Konzentrationen der im jeweiligen Panel angegebenen Jahre. Die graue Kurve repräsentiert die Saisonalität des Durchflusses im jeweiligen Zeitraum. Die schattierten Bereiche geben jeweils die 95 % Konfidenzintervalle an. Die Rohdaten stammen aus dem Fachinformationssystem der Flussgebietsgemeinschaft Elbe (<https://www.fgg-elbe.de/fach-informationssystem.html>) und wurden mit dem R Paket EGRET (<https://www.rdocumentation.org/packages/EGRET/versions/3.0.9>) durchflussnormalisiert.

ter Berücksichtigung der verfügbaren Sauerstoffkonzentrationen erfordern.

Ein weiterer Prozess, der hinter der Retention von Ammonium stehen kann, ist die Assimilation durch Mikroorganismen. Viele Mikroorganismen bevorzugen Ammonium gegenüber anderen anorganischen Stickstoffquellen [37, 38]. Weil die Algenaktivität in der Elbe vor 1990 in der Elbe stark eingeschränkt war, könnte diese Assimilierung vor allem von Bakterien stammen. Die Elbe bei Magdeburg war vor 1990 vor allem durch heterotrophe mikrobielle Prozesse geprägt, was diese Erklärung unterstützt [39]. Nitrifikation im Fluss ist ebenfalls auf heterotrophe Bakterien zurückzuführen [40], sodass eine Kombination aus Assimilation und Nitrifikation plausibel scheint. Studien aus anderen Einzugsgebieten zeigen, dass Nitrifikation 20-30 % der gesamten Ammoniumretention ausmachen kann [41, 42].

3.3 Ökologische Auswirkungen

Insgesamt lässt sich sagen, dass die heterotrophen Prozesse sicher einen großen Anteil an der geringen Sauerstoffkonzentration der Elbe vor 1990 hatten. Diese lassen sich jedoch nicht nur auf Ammonium-Stickstoff zurückführen, da auch andere sauerstoffzehrende Substanzen in die Elbe emittiert wurden. Eine Phosphorlimitierung für auto- sowie heterotrophe Prozesse vor 1990 scheint unwahrscheinlich, da zu den Zeiten der höchsten Stickstoffkonzentrationen (1970-1990) Phosphatkonzentrationen ganzjährig über 0,2 mg/l lagen (Abbildung 5). Die Erholung der Sauerstoffkonzentrationen in der Elbe begann zwar 1990, gleichzeitig mit dem Auftreten der Algenaktivität, aber die Konzentrationen erreichten erst zehn Jahre später das heutige Niveau (Abbildung 4), sodass auch hier von einem kombinierten Effekt aus dem Wegfall der Limitation der Algenaktivität und einer Reduzierung der sauerstoffzehrenden Punktquellen ausgegangen werden kann. Welchen Einfluss die Nitrat-Saisonalität auf den ökologischen Zustand der Elbe hatte, ist unklar. In den Küstengewässern führen erhöhte Stickstoffeinträge im Sommer zu starken Algenblüten und einer veränderten Artenzusammensetzung der Primärproduzenten [43].

Die hier gezeigte Abfolge von Punkt- zu diffus-dominierten Nitrat-Einträgen ist auch in anderen Einzugsgebieten zu erwarten, da es sich um eine charakteristische Entwicklung in der In-

teraktion von Menschen mit Gewässern handelt [22]. Historisch gesehen wurde die Entsorgung von Abwässern deutlich vor der Abwasserklärung begonnen. Ohne eine effiziente Abwasserklärung muss also vor allem bei geringen Durchflüssen mit hohen Konzentrationen von Stoffen aus Punktquellen gerechnet werden. Wenn geringe Durchflüsse mit einer hohen Wassertemperatur, also potenziell hoher biologischer Aktivität, einhergehen, ist mit einem hohen Wirkpotenzial der emittierten Stoffe auf die biologischen Prozesse zu rechnen.

Schlussfolgerungen

Mithilfe eines einfachen Modellansatzes, der das Mischungsverhältnis von punktuellen und diffusen Nitrateinträgen über einen Zeitraum von mehreren Dekaden berücksichtigt, haben wir eine prozessbasierte Erklärung für die signifikanten Veränderungen in der Nitrat-Saisonalität des viertgrößten Flusses in Mitteleuropa, der Elbe, seit den 1950er Jahren entwickelt. Wir konnten zeigen, dass menschliche Aktivitäten die Saisonalität von Nährstoffen auf multi-dekadischen Skalen vollständig verändern können und dass jährlich Mittelwerte vollständig vom saisonalen Verhalten abgekoppelt sein können. Die Saisonalität von Nährstoffen in aquatischen Ökosystemen und ihre Ursachen sollte deshalb im Einzugsgebietsmanagement stärker berücksichtigt werden als bisher.

Literatur

- [1] S.Will, W. Broadgate, L.Deutsch, O. Gaffney, C. Ludwig. 2015. *The trajectory of the Anthropocene: The Great Acceleration*. The Anthropocene Review 2., S. 81–98. <https://doi.org/10.1177/205301961564785>.
- [2] N. Caraco, J. Cole. 1999. *Human Impact on Nitrate Export: An Analysis Using Major World Rivers*. AMBIO A Journal of the Human Environment 28, S. 167–170.
- [3] D. Fowler, M. Coyle, U. Skiba, M. Sutton, J. Cape, S. Reis, L. Sheppard, et al. 2013. *The global nitrogen cycle in the twenty-first century*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>.
- [4] V. R. Rollinson, J. Granger, S. C. Clark, M. L. Blanus, C. P. Koerting, J.M. P. Vaudrey, L. A. Treibergs, et al. 2021. *Seasonality of nitrogen sources, cycling, and loading in a New England river discerned from nitrate isotope ratios*. Biogeosciences 18, S. 3421–3444. <https://doi.org/10.5194/bg-18-3421-2021>.
- [5] E. Romero, J. Garnier, L. Lassaletta, G. Billen, R. Le Gendre, P. Riou, P. Cugier. 2013. *Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone*. Biogeochemistry 113, S. 481–505. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9778-0>.
- [6] K. J. Van Meter, S. Chowdhury, D. K. Byrnes, N.B. Basu. 2020. *Biogeochemical asynchrony: Ecosystem drivers of seasonal concentration regimes across the Great Lakes Basin*. Limnology and Oceanography 65, S.848–862. <https://doi.org/10.1002/lno.11353>.
- [7] F. Worrall, T. P Burt. 1998. *Decomposition of river water nitrate time-series – comparing agricultural and urban signals*. Science of The Total Environment 210–211, S. 153–162. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00048-5).
- [8] A. Petermeier, F. Schöll, T.Tittzer. 1996. *Die ökologische und biologische Entwicklung der deutschen Elbe*. Ein Literaturbericht. Lauterbornia 24, S. 1–95.
- [9] D. Blackburn 2011. *The Conquest Of Nature: Water, Landscape, and the Making of Modern Germany*. Random House.
- [10] A. Bauerkaemper 2004. *The Industrialization of Agriculture and its Consequences for the Natural Environment: An Inter-German Comparative Perspective*. Historische Sozialforschung 29, S.124–149.
- [11] M. S. Adams, U. Ballin, T. Gaumert, B. W. Hale, H. Kausch, R. Kruse. 2001. *Monitoring selected indicators of ecological change in the Elbe River since the fall of the iron curtain*. Environmental Conservation 28, S. 333–344. <https://doi.org/10.1017/S0376892901000364>.

[12] Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen (verfügbar unter: https://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html)

[13] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (verfügbar unter: https://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html)

[14] IKSE 2010 Die Elbe ist wieder ein lebendiger Fluss: Abschlussbericht Aktionsprogramm Elbe 1996–2010 (verfügbar unter: www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user_upload/D/06_Publikationen/03_Aktionsprogramme%20und%20Bestandsaufnahmen/2010_IKSE-AP-Abschlussbericht.pdf)

[15] IKSE 2018 Strategie zur Minderung der Nährstoffeinträge in Gewässern in der internationalen Flussgebietseinheit Elbe (verfügbar unter: www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user_upload/D/06_Publikationen/01_Wasserrahmenrichtlinie/2018_IKSE_Strategie_NP.pdf)

[16] G. Billen, J. Garnier, J. Nèmy, M. Sebilo, A. Sfrattore, S. Barles, P. Benoit, M. Benoit. 2007. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *The Science of the Total Environment* 375, S. 80–97. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.005>.

[17] K. Westphal, D. Graeber, A. Musolf, Y. Fang, J. W. Jawitz, D. Borchardt. 2019. Multi-decadal trajectories of phosphorus loading, export, and instream retention along a catchment gradient. *Science of the Total Environment* 667, S. 769–779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.428>.

[18] F. Worrall, N. J. K. Howden, T. P. Burt. 2014. Time series analysis of the world's longest fluvial nitrate record: evidence for changing states of catchment saturation. *Hydrological Processes* 29, S. 434–444. <https://doi.org/10.1002/hyp.10164>.

[19] K. J. Van Meter, N. B. Basu. 2017. Time lags in watershed-scale nutrient transport: an exploration of dominant controls. *Environmental Research Letters* 12: 84017. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa7bf4>.

[20] M. A. Snell, P. A. Barker, B. W. J. Surridge, C. H. McW Benskin, N. Barber, M. Reaney, W. Tych, et al. 2019. Strong and recurring seasonality revealed within stream diatom assemblages. *Scientific Reports* volume 9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37831-w>.

[21] C. Minaudo, M. Meybeck, F. Moatar, N. Gassama, F. Curie. 2015. Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980–2012). *Biogeosciences* 12, S. 2549–2563. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2549-2015>.

[22] A. Wachholz, J. W. Jawitz, O. Büttner, S. Jomaa, R. Merz, S. Yang, D. Borchardt. 2022. Drivers of multi-decadal nitrate regime shifts in a large European catchment. *Environmental Research Letters* 17. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac6f6a>.

[23] R. M. Hirsch, D. L. Moyer, und S. A. Archfield. 2010. *Weighted Regressions on Time, Discharge, and Season (WRTDS), with an Application to Chesapeake Bay River Inputs*. JAWRA Journal of the American Water Resources Association 46, S. 857–880. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2010.00482.x>.

[24] R. M. Hirsch, L. A. De Cicco. 2014. *User Guide to Exploration and Graphics for RivEr Trends (EGRET) and dataRetrieval: R Packages for Hydrologic Data Book 4*, Hydrologic Analysis and Interpretation Techniques and Methods. <https://doi.org/10.3133/tm4A10>.

[25] A. Wachholz, J. W. Jawitz, D. Borchardt. 2024: From iron curtain to green belt: Shift from heterotrophic to autotrophic nitrogen retention in the Elbe River over 35 years of passive restoration, *Biogeosciences Discuss*, <https://doi.org/10.5194/bg-2023-184>, in Korrektur.

[26] S. J. Gnan, N. J. K. Howden, R. A. Woods. 2020. Hydrological signatures describing the translation of climate seasonality into streamflow seasonality. *Hydrology and Earth System Sciences* 24. <https://doi.org/10.5194/hess-24-561-2020>.

[27] J. W. Jawitz, H. Klammler, N. G. F. Reaver. 2022. Climatic Asynchrony and Hydrologic Inefficiency Explain the Global Pattern of Water Availability. *Geophysical Research Letters* 49. <https://doi.org/10.1029/2022GL101214>.

[28] J. Bouchez, J.-S. Moquet, J. C. Espinoza, J.-M. Martinez, J.-L. Guyot, C. Lagane, N. Filizola, L. Noriega, L. H. Sanchez, R. Pombosa. 2017. River Mixing in the Amazon as a Driver of Concentration-Discharge Relationships. *Water Resources Research* 53, S. 8660–8685. <https://doi.org/10.1002/2017WR020591>.

[29] F. Bouraoui, B. Grizzetti. 2011. Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. *Science of the Total Environment* 409, S. 4899–4916. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.015>

[30] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, et al. 2020. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods* 17, S. 261–272. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>.

[31] H. B. Guhr, H., B. Karrasch, D. Spott. 2000. Shifts in the Processes of Oxygen and Nutrient Balances in the River Elbe since the Transformation of the Economic Structure. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 28, S. 155–161. [https://doi.org/10.1002/1521-401x\(200003\)28:3<155::aid-ahch155>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/1521-401x(200003)28:3<155::aid-ahch155>3.0.co;2-r).

[32] G. Hillebrand, P. Hardenbicker, H. Fischer, W. Otto, S. Vollmer. 2018 Dynamics of total suspended matter and phytoplankton loads in the river Elbe. *Journal of Soils and Sediments* 18, S. 3104–3113. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1943-1>

[33] S. Ritz, H. Fischer. 2019. A Mass Balance of Nitrogen in a Large Lowland River (Elbe, Germany). *Water* 11. <https://doi.org/10.3390/w11112383>

[34] S. Ritz, K. Dähnke, H. Fischer. 2017. Open-channel measurement of denitrification in a large lowland river. *Aquatic Sciences* 80. <https://doi.org/10.1007/s00027-017-0560-1>

[35] N. Kamjunke, M. Rode, M. Babrowski, J. V. Kunz, J. Zehner, D. Borchardt, M. Weitere. 2021. High irradiation and low discharge promote the dominant role of phytoplankton in riverine nutrient dynamics. *Limnology and Oceanography* 66, S. 2648–2660. <https://doi.org/10.1002/lno.11778>

[36] K.-G. Malle, 1990. Vergleich von Elbe und Rhein. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 2, <https://doi.org/10.1007/BF02936910>.

[37] E. Cejudo, W. Taylor, S. Schiff. 2020. Epilithic algae from an urban river preferentially use ammonium over nitrate. *International Aquatic Research* 12. [https://doi.org/10.22034/iar\(20\).2020.671068](https://doi.org/10.22034/iar(20).2020.671068).

[38] Y. Collos, P. J. Harrison. 2014. Acclimation and toxicity of high ammonium concentrations to unicellular algae. *Marine Pollution Bulletin* 80 S. 8–23. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.006>.

[39] A. Lehmann, M. Rode. 2001. Long-term behaviour and cross-correlation water quality analysis of the river Elbe, Germany. *Water Research* 35, S. 2153–2160. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00488-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00488-7).

[40] O. S. Starry, H. M. Valett, M. E. Schreiber. 2005. Nitrification rates in a headwater stream: influences of seasonal variation in C and N supply. *Journal of the North American Benthological Society* 24, S. 753–768. <https://doi.org/10.1899/05-015.1>.

[41] N. K. Day, R. O. Hall. 2017. Ammonium uptake kinetics and nitrification in mountain streams *Freshwater Science* 36, S. 41–54. <https://doi.org/10.1086/690600>

[42] W. K. Dodds, A. J. López, W. B. Bowden, S. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, A. E. Hershey, E. Martí, W. H. McDowell, J. L. Meyer, D. Morrall, P. J. Mulholland, B. J. Peterson, J. L. Tank, H. M. Valett, J. R. Webster, W. Wollheim. 2002. N uptake as a function of concentration in streams. *Journal of the North American Benthological Society* 21, S. 206–220. <https://doi.org/10.2307/1468410>

[43] G. Radach, J. Berg & E. Hagmeier. 1990. Long-term changes of the annual cycles of meteorological, hydrographic, nutrient and phytoplankton time series at Helgoland and at LV ELBE 1 in the German Bight. *Continental Shelf Research*, 10(4), S. 305–328.

Autoren

Alexander Wachholz, M. Sc.^{*)}, Prof. Dietrich Borchardt
 Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ
 Department Aquatische Ökosystemanalyse
 Brückstraße 3a, 39114 Magdeburg

^{*)} neue Adresse:

Umweltbundesamt
 Fachgebiet Binnengewässer
 Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau

E-Mail: Alexander.Wachholz@uba.de

