

Ber. Int. Gewässerschutzkomm. Bodensee: 48,1998

ISSN 1011-1263

Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee

Bericht Nr. 48

## Langjährige Entwicklung chemischer Parameter im Bodensee-Obersee

Bearbeiter: Dr. Henno Roßknecht  
Institut für Seenforschung Langenargen

- 1998 -



# **I N H A L T**

Seite:

|          |                                                                                                                 |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|          | <b>Abstracts</b>                                                                                                | <b>I</b>   |
|          | <b>Vorwort</b>                                                                                                  | <b>1</b>   |
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                               | <b>3</b>   |
| <b>2</b> | <b>Ziele der Arbeit</b>                                                                                         | <b>4</b>   |
| <b>3</b> | <b>Methodik</b>                                                                                                 | <b>5</b>   |
| <b>4</b> | <b>Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>                                                                | <b>11</b>  |
| 4.1      | Temperatur                                                                                                      | 11         |
| 4.2      | Sauerstoff                                                                                                      | 21         |
| 4.3      | pH-Wert                                                                                                         | 29         |
| 4.4      | Leitfähigkeit                                                                                                   | 32         |
| 4.5      | Hauptionen: Calcium, Magnesium, Natrium,<br>Kalium, Carbonat, Chlorid und Sulfat                                | 35         |
| 4.6      | Pflanzennährstoffe: Phosphor, Stickstoff und<br>Silizium                                                        | 58         |
| 4.7      | Eisen und Mangan                                                                                                | 86         |
| 4.8      | Permanganat-Index, Spektraler Absorptions-<br>koeffizient, Chlorophyll(a) und Sichttiefe                        | 101        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse</b>                                                                | <b>109</b> |
| 5.1      | Entwicklung des trophischen Zustandes                                                                           | 109        |
| 5.1.1    | Welche Auswirkungen hat der Rückgang des<br>Phosphors auf das Wachstum der Algen und<br>anderer Wasserpflanzen? | 110        |
| 5.1.2    | Zeichnen sich Veränderungen am Seeboden ab?                                                                     | 112        |
| 5.1.3    | Ausblick auf die weitere Entwicklung                                                                            | 115        |
| 5.2      | Chemische Indikatoren                                                                                           | 116        |
| 5.2.1    | Stoffeinträge aus der Umgebung                                                                                  | 118        |
| 5.2.2    | Stoffumwandlungen im See                                                                                        | 120        |
| 5.2.3    | Stofftransporte im See                                                                                          | 123        |
| 5.3      | Schlußfolgerungen für die Überwachung des Sees                                                                  | 128        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                                          | <b>132</b> |
| <b>7</b> | <b>Literatur</b>                                                                                                | <b>137</b> |





## Abstracts

### Langjährige Entwicklung chemischer Parameter im Bodensee-Obersee

Auf Anregung der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee (IGKB) begannen 1961 regelmässige chemische Untersuchungen von Wasserproben aus Vertikalprofilen von zwei Entnahmestellen im zentralen Bodensee-Obersee. Monatlich wurden etwa 30 verschiedene Parameter bestimmt, wie beispielsweise Temperatur, pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff, Sichttiefe, Phosphor- und Stickstoffverbindungen, Silikat, Karbonat, Sulfat, Chlorid, Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisen und Mangan. Grafisch dargestellt und diskutiert wird die langjährige Entwicklung einzelner Parameter sowie ihre Eignung für die Bewertung fundamentaler Prozesse im See (Indikatorfunktion). Erörtert werden die Abhängigkeiten der Messgrössen von dominierenden Einflussfaktoren wie etwa biologischen Prozessen, Witterung und Zuflüssen. Der Beobachtungszeitraum involviert sowohl Phasen der stärksten Eutrophierung vor 1980, als auch die Jahre der nachfolgenden Reoligotrophierung.

Schlüsselwörter: Bodensee, Eutrophierung, Gewässersanierung, IGKB, Indikatoren, Langzeitentwicklung, Oberflächengewässer, Phosphor, Reoligotrophierung, Sauerstoff, Stickstoff, Temperatur

### Evolution à long terme des paramètres chimiques du lac de Constance (Obersee)

Sous l'impulsion de la Commission internationale pour la protection du lac de Constance (IGKB), des analyses chimiques d'échantillons d'eau provenant de profils verticaux de deux stations de prélèvement situées au centre du lac de Constance (Obersee) ont été effectuées régulièrement depuis 1961. Chaque mois, ce sont environ 30 paramètres différents qui ont été déterminés, comme par exemple la température, le pH, la conductivité, l'oxygène, la transparence, les composés de l'azote et du phosphore, le silicate, le carbonate, le sulfate, le chlorure, les métaux alcalins et alcalino-terreux, le fer et le manganèse. L'évolution à long terme des différents paramètres est présentée graphiquement et discutée, ainsi que leur adéquation à l'évaluation des processus fondamentaux ayant le lac pour cadre (rôle d'indicateur). Est abordée la dépendance des grandeurs mesurées vis-à-vis des facteurs influants dominants tels que les processus biologiques, la météorologie et les affluents. La période d'observation comprend aussi bien la phase d'eutrophisation marquée, d'avant 1980, que les années suivantes de retour vers un état oligotrophe.

Mots-clés: lac de Constance, eutrophisation, assainissement, IGKB, indicateurs, évolution à long terme, eaux superficielles, phosphore, restauration, oxygène, azote, température

### Long-term development of chemical parameters in Upper Lake Constance

In 1961, at the suggestion of the International Water Protection Commission for Lake Constance (IGKB), regular chemical analysis of water samples from vertical profiles of two sampling stations in central Upper Lake Constance began. Every month about 30 different parameters were determined, for example temperature, pH, conductivity, oxygen, depth of visibility, phosphorus and nitrogen compounds, silicates, carbonates, sulphates, chlorides, alkali metals, iron and manganese. The long-term development of individual parameters and their suitability for the evaluation of fundamental processes in the lake (their indicator function) are represented graphically and discussed. The effects of dominating influential factors such as biological processes, weather conditions and inflows on the measurements are discussed. The period of observation involves the phase of the strongest eutrophication before 1980 and also the following years of reoligotrophication.

**Key words:** Lake Constance, eutrophication, water purification, IGKB, indicators, long-term development, surface water, phosphorus, reoligotrophication, oxygen, nitrogen, temperature

## Vorwort

Die Aufgaben und Aktivitäten der INTERNATIONALEN GEWÄSSERSCHUTZ-KOMMISSION FÜR DEN BODENSEE (IGKB) basieren auf dem internationalen Übereinkommen über den Schutz des Bodensees gegen Verunreinigung vom 27. Oktober 1960. Danach sind alle Bemühungen darauf ausgerichtet, den Bodensee in ein intaktes Ökosystem zurückzuführen und diesen Zustand zu halten. Dieses Ziel verbindet den nachhaltigen Schutz dieses überregional bedeutsamen Sees mit der Sicherung seiner vielfältigen Nutzungen wie der Trinkwassergewinnung, der Fischerei und der Freizeitfunktionen.

Ausgangspunkt und Voraussetzung für alle Gewässerschutzmaßnahmen ist eine sachgerechte Bewertung des Seezustandes. Die laufenden Beobachtungen limnologisch relevanter Entwicklungen in den Seezuflüssen, in der Flachwasser- und Uferzone, am Seeboden und im Freiwasser liefern die dafür unverzichtbaren Grundlagen. In diesem Sinne ist der vorliegende Bericht über die langjährigen Veränderungen der chemischen Beschaffenheit des Wassers ein zentraler Baustein und eine wichtige Unterlage für künftige Bewertungen. Er trägt wesentlich dazu bei, Entscheidungen über weitere Maßnahmen zur Verringerung der Belastungen und die damit gekoppelte Revision der Reinhalterichtlinien für den Bodensee auf einer gesicherten Wissensbasis zu treffen.

Ohne die beispielhaft gute, von der IGKB koordinierte Zusammenarbeit aller Länder im Einzugsgebiet des Bodensees wären weder die wissenschaftlichen Erhebungen, noch die bisherigen Sanierungsmaßnahmen in dem erforderlichen Umfang möglich gewesen.

An den Untersuchungen waren folgende Institutionen beteiligt:

- Amt für Umwelt des Kantons Thurgau in Frauenfeld, Schweiz: Terminfahrten und Messungen sowie Untersuchungen des Chemismus und des Planktons im Untersee-Rheinsee.
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf, Schweiz: Datenverarbeitung.
- Landesanstalt für Umweltschutz, Institut für Seenforschung (ISF) in Langenargen, Deutschland: Terminfahrten und Mes-

sungen, Untersuchungen des Chemismus, des Planktons im Obersee und Untersee-Zellersee, bakteriologische Untersuchungen; Datenverarbeitung und Berichterstattung. Die Aufwendungen für diese Arbeiten wurden von Bayern finanziell unterstützt.

- Umweltinstitut des Landes Vorarlberg in Bregenz, Österreich:  
Untersuchungen des Chemismus in der Bregenzer Bucht.

Es wird um Verständnis dafür gebeten, daß die zahlreichen Mitarbeiter, die über mehrere Jahrzehnte an den Grundlagen für den vorliegenden Bericht mitgearbeitet haben, nicht einzeln genannt werden.

## 1 Einleitung

Der vor rund 15.000 Jahren nach der Würmeiszeit vom Eis allmählich freigegebene Bodensee wird seit über 150 Jahren naturwissenschaftlich untersucht. Geologische und biologische Erhebungen sowie erste chemische Messungen wurden bereits im vergangenen und zu Beginn dieses Jahrhunderts vorgenommen (BISCHOF, 1852; STEUDEL, 1870, 1874; HOPPE-SEYLER, 1895; AUERBACH et al., 1924, 1926). Umfangreichere chemische Untersuchungen des Freiwassers fanden erstmals von 1933 bis 1935 statt (ELSTER & EINSELE, 1937).

Die 1959 gegründete INTERNATIONALE GEWÄSSERSCHUTZKOMMISSION FÜR DEN BODENSEE (IGKB) beschloß im Oktober 1960 ein Untersuchungsprogramm zur kontinuierlichen Überwachung wichtiger limnologischer Meßgrößen im Freiwasser des Bodensees. Dieses Programm war initiiert worden, um die Belastungen des Sees und die Veränderungen in seinem Gütezustand aktuell und auf breiterer Parameterbasis als bisher verfolgen zu können. Im April 1961 begannen die regelmäßigen, überwiegend monatlichen, mehrfach aber auch zeitlich dichteren Messungen von physikalischen, chemischen und biologischen Parametern an ausgesuchten Meßstellen im Bodensee-Obersee und im Bodensee-Untersee.

Die chemischen Daten des Bodensee-Obersees von 1961 bis 1974 wurden zusammenfassend im Bericht 22 der sogenannten "blauen" Veröffentlichungsreihe der IGKB publiziert (IGKB, 1979). Seit 1974 erscheinen die Befunde regelmäßig in den Jahresberichten über den limnologischen Zustand des Bodensees, der "grünen" Veröffentlichungsreihe der IGKB (IGKB, 1976a, ff.). Nach nunmehr über 35 Jahren fortlaufender Erfassung von Meßdaten soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, für die an zwei zentralen Stellen des Obersees erfaßten chemischen Parameter eine zusammenfassende Darstellung und Bewertung vorzunehmen.

Vergleichbare mehrjährige Überblicke über biologische Untersuchungen existieren bereits über das Phytoplankton (IGKB, 1976b, 1977a, 1979a, 1989), das Crustaceenplankton (IGKB, 1977, 1987), über im Seeboden lebende Tubificiden und einige Begleitorganismen (IGKB, 1981, 1988) sowie über die Makrophyten in der Uferzone (IGKB, 1973, 1981a, 1981b, 1998a).

## 2 Ziele der Arbeit

Die vorliegenden Datenreihen stammen aus dem Meßprogramm, wie es 1960 von der IGKB beschlossen wurde und seit 1961 in seinen wesentlichen Teilen unverändert durchgeführt wird. Die Auswahl der Parameter sowie die räumliche und zeitliche Verteilung der Probenahmen im See sind mithin ein Spiegelbild der damals erkannten limnologischen Erfordernisse und methodischen Möglichkeiten.

Die mit der Auswertung der Daten verbundenen Ziele sind deshalb eng mit den ursprünglichen Fragestellungen verknüpft. Insbesondere die Überwachung wichtiger Substanzklassen, wie etwa der Pflanzennährstoffe, war und ist bis heute ein zentrales Anliegen.

Darüber hinaus wurden seinerzeit zahlreiche Parameter in das Programm aufgenommen, die geeignet schienen, allfällige Reaktionen des Sees auf die sich anbahnende Phosphorzunahme zu dokumentieren. Es gilt nun, die Aussagekraft und Eignung dieser Meßgrößen für eine adäquate Bewertung des Seezustandes kritisch zu prüfen. Hieraus ergibt sich schließlich der notwendige Untersuchungsaufwand, der für ein chemisches Grundprogramm zur Überwachung des Freiwassers auch künftig erforderlich sein wird.

Im einzelnen verbinden sich mit der vorliegenden Auswertung folgende Ziele:

- Darstellung und Bewertung der mittel- und langfristigen Entwicklungen physikalisch-chemischer Daten und von Stoffkonzentrationen im Freiwasser des Bodensee-Obersees in den letzten Jahrzehnten.
- Prüfung der ereignisabhängigen Wirkung dominierender Einflußgrößen (Witterung, Zuflüsse, biologische Prozesse u.a.) auf physikalisch-chemische und chemische Parameter im See.
- Ermittlung der Aussagekraft (Indikatorfunktion) einzelner Meßgrößen für die Bewertung fundamentaler Prozesse und mithin für die chemische Zustandsbeschreibung des Bodensees.
- Optimierung des chemischen Freiwasser-Untersuchungsprogramms zur Überwachung des Bodensees.

### 3 Methodik

Die Probenahmen für die Untersuchungen des Freiwassers des Bodensees erfolgen an mehreren zentralen Stellen des Ober- und Untersees (Abb. 1; vgl. auch IGKB, 1994):

Max. Tiefe:

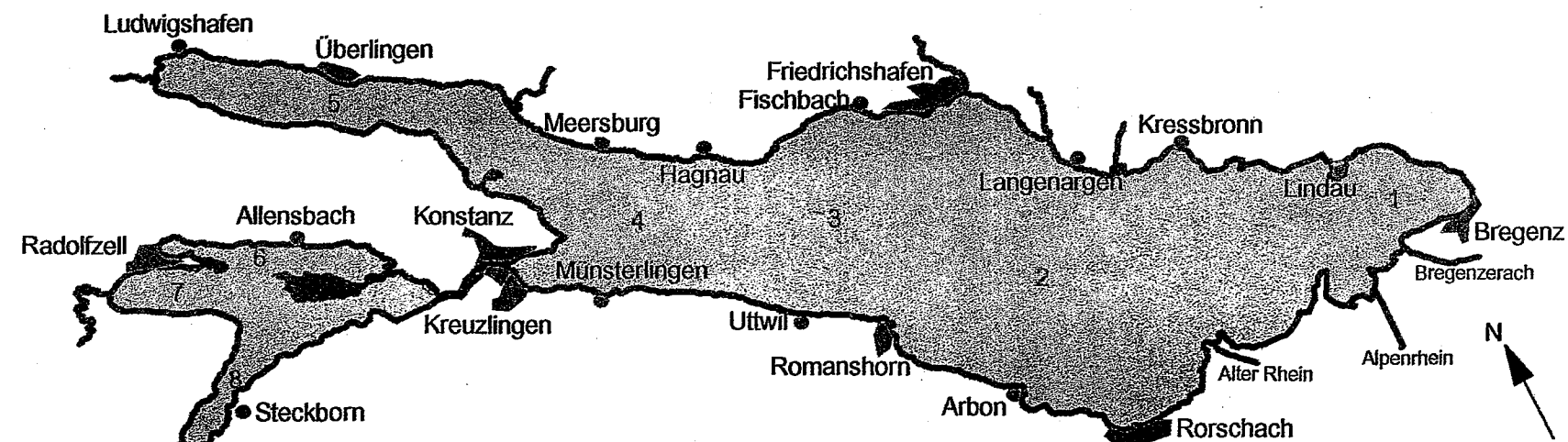
|                  |                                   |       |
|------------------|-----------------------------------|-------|
| <u>Obersee:</u>  | 1 Bregenzer Bucht                 | 50 m  |
|                  | 2 Langenargen-Arbon (LA)          | 200 m |
|                  | 3 Fischbach-Uttwil (FU)           | 254 m |
|                  | 4 Hagnau-Münsterlingen (bis 1976) | 165 m |
|                  | 5 Überlinger See *)               | 148 m |
| <u>Untersee:</u> | 6 Gnadensee (bis 1985)            | 22 m  |
|                  | 7 Zeller See                      | 26 m  |
|                  | 8 Rheinsee                        | 46 m  |

Die Untersuchungen begannen in den Jahren 1961 bis 1963 mit intensiven, an mehreren Untersuchungsstationen des Obersees und Untersees zugleich unternommenen Erhebungen. In der Folgezeit wurde das Programm bis 1974 in der Regel nur noch an der Station Fischbach-Uttwil durchgeführt. Erst ab 1974 wurden wieder mehrere Stellen im Ober- und Untersee beprobt (IGKB, 1979).

Wegen der großen Relevanz des Obersees für den gesamten Bodensee und seine Nutzungen, genießt dieser gewichtige Teil des Bodensees (98,3 % des gesamten Rauminhaltes) schon immer besondere Aufmerksamkeit. Für die vorliegende Auswertung standen die Datensätze der beiden zentralen Oberseestationen Langenargen-Arbon ab 1974 und Fischbach-Uttwil ab 1963/64 zur Verfügung (BÜHRER, 1996). Die beiden Stationen liegen ca. 10 km voneinander entfernt. An beiden Stellen werden seit September 1975 die Proben innerhalb weniger Stunden entnommen und anschließend mit identischen Methoden analysiert. Damit ist eine gute Vergleichbarkeit der Daten gegeben.

---

\*) Untersuchungen des Überlinger Sees zwischen Wallhausen und Überlingen werden von der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR) durchgeführt. Die Ergebnisse werden regelmäßig in den AWBR-Jahresberichten veröffentlicht.



#### Untersuchungsstellen im Bodensee:

- Obersee:
- 1 Bregenzer Bucht
  - 2 Langenargen-Arbon (LA)
  - 3 Fischbach-Uttwil (FU)
  - 4 Hagnau-Münsterlingen
  - 5 Überlinger See

- Untersee:
- 6 Gnadensee
  - 7 Zeller See
  - 8 Rheinsee

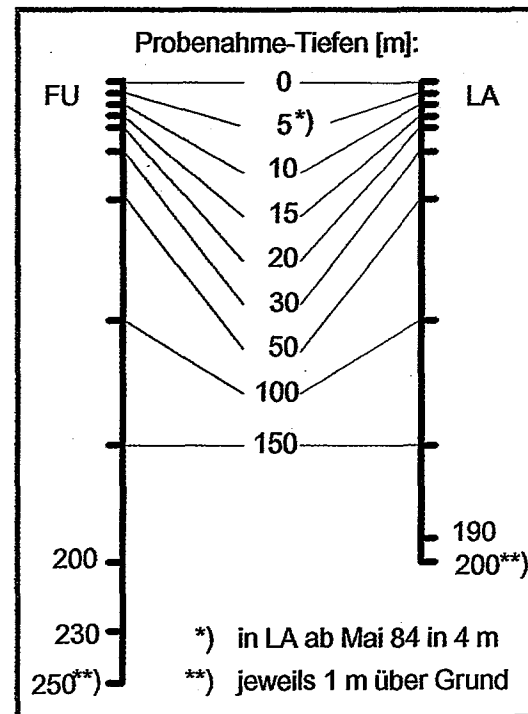


Abb. 1: Untersuchungsstellen im Bodensee und Probenahme-Tiefen an den Stationen Langenargen-Arbon (2) und Fischbach-Uttwil (3).



Die entlang von Vertikalprofilen festgelegten Entnahmetiefen haben ungleiche Distanzen (Abb. 1, unten rechts). Wegen der größeren Dynamik von physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen in den oberflächennahen Zonen und in Grundnähe erfolgen dort die Probenahmen in dichteren Abständen. In der Regel umfaßt ein Profil in LA 11 und in FU 12 Proben (Tiefenstufen), in einzelnen Jahren aber auch einige mehr.

Seit 1961 werden die chemischen und physikalisch-chemischen Meßgrößen überwiegend monatlich erhoben (meist am Monatsanfang). Über kürzere oder längere Phasen werden sie aber auch in zeitlich dichterer Folge erfaßt. Im Rahmen eines sogenannten Meßjahres wurden beispielsweise von Januar 1995 bis Dezember 1996 an der zentralen Stelle FU zusätzliche chemische und biologische Untersuchungen in vierzehntägigem, teilweise sogar in achttägigem Turnus vorgenommen. Zur Sicherung einer guten Vergleichbarkeit wurde jedoch in der vorliegenden Auswertung stets das gleiche räumliche und zeitliche Grundraster verwendet (Profile in LA mit 11 bzw. in FU 12 Proben; monatliche Entnahme)..

Die untersuchten Parameter und ihre Bestimmungsmethoden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die meisten dieser Meßgrößen werden seit Beginn der Untersuchung erfaßt. Einige Parameter, wie beispielsweise die Metalle Natrium, Kalium, Eisen und Mangan, wurden jedoch erst in späteren Jahren in das Programm aufgenommen. Im einzelnen werden die ausgewerteten Untersuchungszeiten aus den langfristigen Darstellungen der Befunde in Kapitel 4 ersichtlich.

Generell wurde versucht, die Rahmenbedingungen der Untersuchung so wenig wie möglich zu verändern, um möglichst konsistente und über lange Zeiträume vergleichbare Datenreihen zu erhalten. Dies gilt auch für die angewandten Methoden. Die Notwendigkeit, effizient zu arbeiten und die Fortschritte vor allem in der apparativen Meßtechnik zu nutzen, brachte es aber mit sich, daß im Verlauf der Jahre einige Methodenwechsel stattfanden. Diese Änderungen sind in der dritten Spalte (Bemerkungen) in der Tabelle 1 festgehalten. Dort ist auch angegeben, ob die Bestimmungen mit der unfiltrierten Rohprobe, dem Filtrat oder dem Filtrerrückstand durchgeführt wurden. Die Filtration der Wasserproben erfolgte unter Druck mit Membranfiltern aus Celluloseacetat mit 0,45 µm Porenweite.

**Tabelle 1:** Parameter und Methoden

| Parameter<br>[Einheit]                           | Methode<br>(Literatur)                                                                         | Bemerkungen                                                                |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Temperatur<br>[°C]                               | Elektr. Messung in situ<br>Kippthermometer in situ<br>(DIN 38 404 - C4-2; DEV,<br>1996)        | 0 bis 50 m Tiefe<br>100 m Tiefe bis zum Grund                              |
| Sauerstoff<br>[mg/l]                             | Elektrochem. Verfahren<br>mit Sonde in situ<br>(EN 25 814; DEV, 1996)                          | bis Februar 1987                                                           |
|                                                  | Iodometrisches Verfahren<br>(WINKLER-Methode)<br>(EN 25 813; DEV, 1996)                        | ab März 1987                                                               |
| pH-Wert                                          | Elektrometr. Verfahren<br>(DIN 38 404 - C5; DEV,<br>1996)                                      |                                                                            |
| Leitfähigkeit<br>[µS/cm 20°C]                    | Elektrochem. Verfahren<br>mit Sonde in situ<br>(EN 27 888; DEV, 1996)                          | bis Februar 1987                                                           |
|                                                  | Elektrochem. Verfahren<br>im Labor                                                             | ab März 1987                                                               |
| Calcium und<br>Magnesium<br>[mmol/l]             | AAS-Bestimmung mit Lach-<br>gas-Acetylen-Flamme<br>(DIN 38 406 - E3-1;<br>DEV, 1996)           | Rohprobe; ab Februar<br>1994 vorab angesäuert                              |
| Gesamthärte<br>[mmol/l]                          | Komplexometrische Ti-<br>tration (DIN 38 406 -<br>E3-3)                                        | Rohprobe                                                                   |
| Kalium und<br>Natrium<br>[mg/l]                  | AAS-Bestimmung mit Luft-<br>Acetylen-Flamme<br>(DIN 38 406 - E13/E14;<br>DEV, 1996)            | bis März 1994 im Fil-<br>trat; ab April 94 Roh-<br>probe, vorab angesäuert |
| Säurekapazität<br>K <sub>s 4,3</sub><br>[mmol/l] | Titration bis pH 4,3<br>(DIN 38 409 - H7-1-2;<br>DEV, 1996)                                    | Rohprobe                                                                   |
| Chlorid<br>[mg/l]                                | Titration mit Hg(II)-<br>Lösung und Diphenyl-<br>carbazon als Indikator<br>(RICHTLINIEN, 1983) | Filtrat;<br>bis August 1983                                                |
|                                                  | IC-Bestimmung (EN ISO<br>10304-1; DEV, 1996)                                                   | Filtrat;<br>ab September 1983                                              |

Fortsetzung Tabelle 1: Parameter und Methoden

| Parameter<br>[Einheit]               | Methode<br>(Literatur)                                                                                           | Bemerkungen                                   |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Sulfat<br>[mg/l]                     | Titration mit Barium-<br>perchlorat und Thorin<br>als Indikator (FRITZ &<br>YAMAMURA, 1955)                      | Filtrat;<br>bis August 1983                   |
|                                      | IC-Bestimmung<br>(EN ISO 10304-1; DEV,<br>1996)                                                                  | Filtrat;<br>ab September 1983                 |
| Orthophosphat<br>[µg/l]              | Molybdänblau<br>(DIN 38 405 - D11-1;<br>DEV, 1996)                                                               | Filtrat                                       |
| Phosphor<br>gelöst<br>[µg/l]         | Aufschluß mit Peroxo-<br>disulfat ( $K_2S_2O_8$ ) im<br>Drucktopf<br>(DIN 38 405 - D11-4;<br>DEV, 1996)          | Filtrat                                       |
| Phosphor<br>partikulär<br>[µg/l]     | Aufschluß mit Schwefel-<br>säure und Selendioxid<br>(RICHTLINIEN, 1983);<br>anschl. Orthophosphat-<br>Bestimmung | Filtrerrückstand                              |
| Phosphor<br>gesamt [µg/l]            |                                                                                                                  | Summe aus Phosphor ge-<br>löst und partikulär |
| Stickstoff<br>als Ammonium<br>[µg/l] | Indophenolblau-Reaktion<br>(DIN 38 406 - E5-1;<br>DEV, 1996)                                                     | Filtrat                                       |
| Stickstoff<br>als Nitrit<br>[µg/l]   | Diazotierung von Sulfa-<br>nilamid und Kupplung mit<br>α-Naphtylamin                                             | Filtrat;<br>bis November 1988                 |
|                                      | Fließinjektionsanalyse<br>(FIA)                                                                                  | Filtrat;<br>ab Dezember 1988                  |
| Stickstoff<br>als Nitrat<br>[mg/l]   | Umsetzung mit Natrium-<br>salicylat zu Nitrosali-<br>cylsäuren (RICHTLINIEN,<br>1983)                            | Filtrat;<br>bis August 1983                   |
|                                      | IC-Bestimmung<br>(EN ISO 10304-1; DEV,<br>1996)                                                                  | Filtrat;<br>ab September 1983                 |
| Stickstoff<br>anorganisch [mg/l]     |                                                                                                                  | Summe aus Ammonium,<br>Nitrit und Nitrat      |

Fortsetzung Tabelle 1: Parameter und Methoden

| Parameter<br>[Einheit]                                           | Methode<br>(Literatur)                                                                                                                                 | Bemerkungen                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Stickstoff<br>organisch<br>(Kjeldahl-N)<br>[ $\mu\text{g/l}$ ]   | Aufschluß mit Schwefel-<br>säure und Selendioxyd;<br>anschl. Ammonium-Best.<br>mit Indophenolblau-<br>Reaktion                                         | Filtrat;<br>Summe aus Ammonium<br>und gelösten orga-<br>nischen Stickstoff-<br>verbindungen |
| Stickstoff<br>partikulär<br>[ $\mu\text{g/l}$ ]                  | Aufschluß mit Schwefel-<br>säure und Selendioxyd<br>(RICHTLINIEN, 1983);<br>anschl. Ammonium-Best.<br>mit Indophenolblau-<br>Reaktion                  | Filterrückstand                                                                             |
| Silikat<br>als $\text{SiO}_2$<br>[ $\text{mg/l}$ ]               | Molybdänblau<br>(DIN 38 405 - D21; DEV,<br>1996)                                                                                                       | Filtrat;<br>bis Mai 1989                                                                    |
|                                                                  | Fließinjektionsanalyse<br>(FIA)                                                                                                                        | Filtrat;<br>ab Juni 1989                                                                    |
| Mangan und<br>Eisen gelöst<br>[ $\mu\text{g/l}$ ]                | AAS-Bestimmung mit<br>Graphitrohrföfen                                                                                                                 | Filtrat                                                                                     |
| Mangan und<br>Eisen parti-<br>kulär<br>[ $\mu\text{g/l}$ ]       | Aufschluß mit Schwefel-<br>säure und Selendioxyd<br>(RICHTLINIEN, 1983);<br>anschl. AAS-Bestimmung<br>mit Graphitrohrföfen                             | Filterrückstand                                                                             |
| Permanganat-<br>Index<br>[ $\text{mg/l}$ ]                       | Permanganatverbrauch<br>bezogen auf Sauerstoff;<br>photometr. Bestimmung<br>des Permanganations<br>Titration mit Oxalsäure<br>(EN ISO 8467; DEV, 1996) | Filtrat<br><br>bis Oktober 1982<br>ab November 1982                                         |
| Spektraler<br>Absorptions-<br>koeffizient<br>[ $\text{m}^{-1}$ ] | Absorption bei 240 nm<br>Absorption bei 260 nm<br>(DIN 38 404 - C5; DEV,<br>1996)                                                                      | bis Januar 1982<br>ab Februar 1982<br>Filtrat                                               |
| Chlorophyll(a)<br>[ $\mu\text{g/l}$ ]                            | Aufschluß mit Aceton;<br>photometr. Verfahren<br>(STRICKLAND & PARSONS,<br>1968)                                                                       |                                                                                             |
| Sichttiefe<br>[m]                                                | Secchi-Scheibe in situ<br>(RICHTLINIEN, 1983)                                                                                                          |                                                                                             |

## 4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der langjährigen Freiwasseruntersuchungen an den Stationen Langenargen-Arbon (LA) und Fischbach-Uttwil (FU) präsentiert und diskutiert. Gegliedert nach den einzelnen Parametern des Meßprogrammes werden die wichtigsten Befunde in einfachen Graphiken dargestellt. In zahlreichen Fällen finden Originaldaten Verwendung. Wegen der großen Datenfülle von über 150.000 Einzelwerten werden vielfach aber auch weiter verdichtete Daten (z.B. Mittelwerte) verarbeitet.

### 4.1 Temperatur

#### Temperaturdaten von 1963 bis 1996 im Überblick

In Abbildung 2 sind die mittleren monatlichen Seetemperaturen im Obersee dargestellt. Sie wurden durch die volumengewichtete Mittelung aller Einzelwerte von Meßprofilen der Station Fischbach-Uttwil berechnet. Deutlich wird eine jahreszeitliche Schwankung um durchschnittlich  $2,8^{\circ}\text{C}$  sichtbar, wobei im Beobachtungszeitraum die tiefste Seetemperatur mit  $3,4^{\circ}$  im März 1986 und die höchste im September 1994 mit  $8,2^{\circ}$  gemessen wurde. Die aus zwölf Monatswerten gebildeten Jahresdurchschnittswerte variierten von 1964 bis 1996 zwischen  $5,0^{\circ}$  (1964) und  $6,3^{\circ}$  (1994), wobei der Mittelwert über die 33 Jahre bei  $5,7^{\circ}\text{C}$  lag.

Gut lassen sich mehrere Erwärmungs- und Abkühlungsphasen unterscheiden: Nach der "Seegfrörne", die dem See in den ersten Monaten des Jahres 1963 eine geschlossene Eisdecke bescherte, schloß sich eine allmähliche Erwärmung bis 1967 an. Weitere Abschnitte mit steigenden Temperaturen folgten mit Unterbrechungen von 1971-1975 und von 1986-1994. Längere Abkühlungsperioden hingegen wurden von 1967-1971 und 1983-1986 gemessen. Kurzzeitige Temperaturrückgänge konnten in den Wintern 1972/73, 1975/76, 1980/81, 1990/91 sowie 1995/96 beobachtet werden.

Im Zuge der weltweiten Diskussion über den Treibhauseffekt und die damit verbundene globale Erwärmung, drängt sich die Frage auf, ob am Bodensee dieses Phänomen vielleicht erkennbar wird? Tatsächlich ist seit Beginn der Meßreihe eine insgesamt leicht steigende Tendenz der Seetemperatur feststellbar. Auch wenn dieser Trend der global feststellbaren Erwärmung folgt, ist er

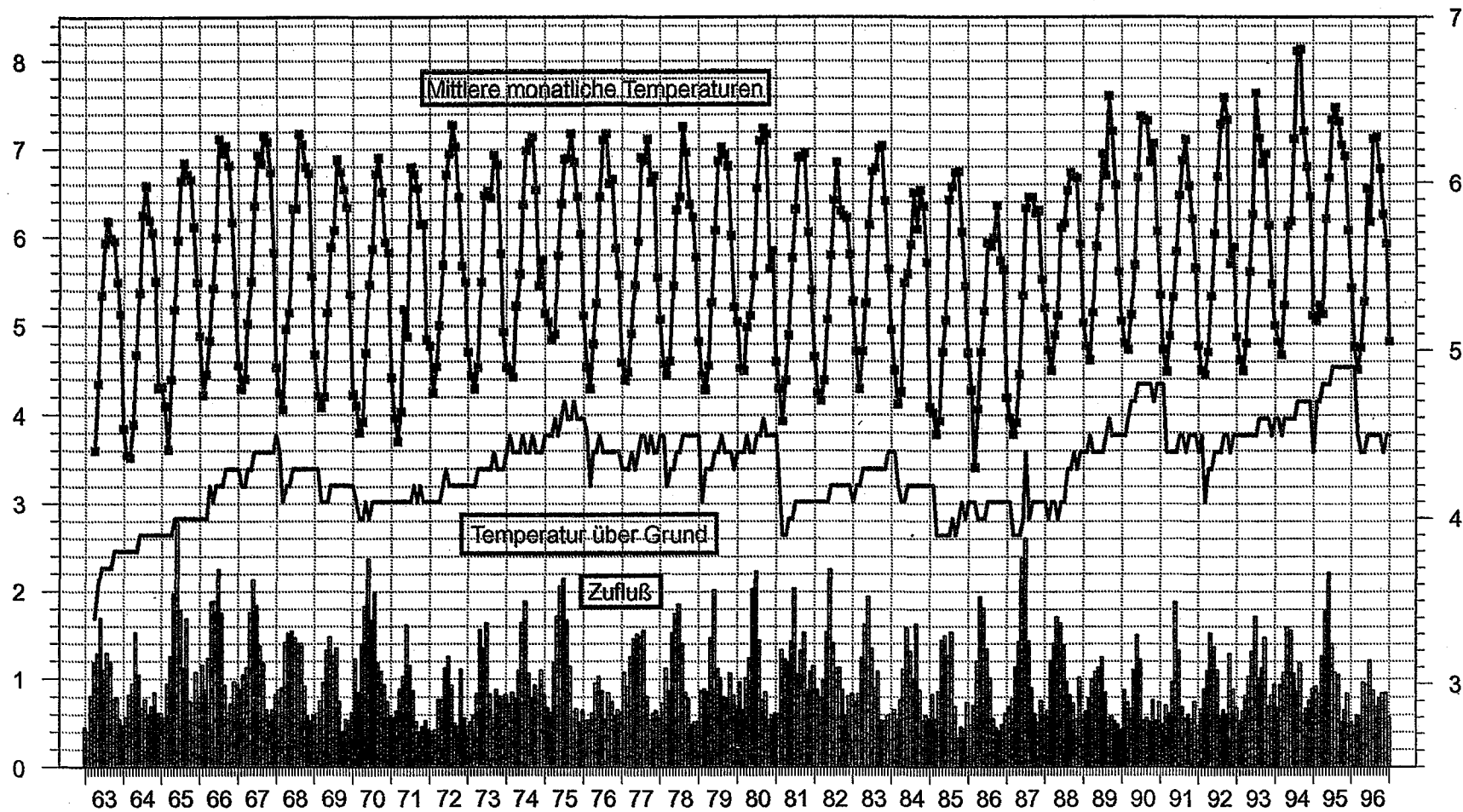


Abb. 2: Mittlere monatliche Temperaturen im Freiwasser des Obersees, berechnet durch volumengewichtete Mittelung aller Einzelwerte von Meßprofilen an der Station FU, sowie monatlich gemessene Temperaturen in 1 m über Grund (FU) und gesamter monatlicher Zufluß zum Obersee (Zufluß nach GURTZ et al., 1997).

kein Beweis für eine weltweite Klimaänderung. Dafür sind die klimatologischen Zusammenhänge zu komplex und mithin ihr Einfluß auf die Seetemperatur nicht an kurz und mittelfristigen Schwankungen so ohne weiteres ablesbar.

Dem Verlauf der Durchschnittstemperaturen im gesamten Wasserkörper entspricht im wesentlichen auch der Temperaturgang in der größten Seetiefe in 1 m über Grund an der Station FU (Abb. 2). Orientiert man sich in der Graphik an den Rasterlinien senkrecht zur Zeitachse, die jeweils den Januar markieren, so erkennt man während der genannten Abkühlungsphasen in den Monaten Februar und März häufig Temperaturschläge nach tieferen Werten hin. Diese Ausschläge betragen meist mehrere zehntel Grad und heben sich von den relativ kurzfristigen Schwankungen um jeweils ein zehntel Grad ab, die den längerfristigen Trend überlagern und im Meßfehlerbereich liegen. Deutlich treten die stärkeren Temperaturrückgänge besonders in den Jahren 1968 bis 1970 und vor allem während des sehr kalten Winters 1980/81 hervor, aber auch in zahlreichen weiteren Jahren, etwa zwischen 1984 und 1987.

Dabei kann anhand dieser Messungen zunächst nicht entschieden werden, zu welchen Anteilen die kalten Wässer aus Zuflüssen einströmen oder aus absinkenden, oberflächennah ausgekühlten Wasserkörpern gebildet werden, die insbesondere aus den flachen Bereichen großer Buchten stammen (HOLLAN, 1992, 1997). Mehrfach, zuletzt im Januar 1995 und 1997, wurden jedoch in grundnahen Wasserkörpern Stoffkonzentrationen gemessen, die typisch für Seewässer aus geringeren Tiefen waren.

Im Unterschied zur Situation in den Abkühlungsphasen fehlen grundnahe Temperaturrückgänge von über einem zehntel Grad in den Erwärmungsphasen weitgehend, wie beispielsweise von 1971 bis 1975 oder in den warmen Wintern von 1988 bis 1990. Bedingt durch milde und windarme Winter war in diesen Jahren die Abkühlung des Sees geringer und die Vertikalzirkulation meist sehr unvollständig, mit nachhaltigen Folgen für die Sauerstoffversorgung des tiefen Hypolimnions und des Seebodens, wie später noch gezeigt werden wird (Kap. 4.2).

#### Einfluß von Zuflußwasser auf die Temperatur

Ergänzend zu den Temperaturganglinien sind in Abbildung 2 die

monatlichen Zuflußmengen zum Obersee eingetragen (nach GURTZ et al., 1997). Dadurch wird im Einzelfall der Einfluß einströmender Zuflüsse auf die Seetemperaturen sichtbar. Beispielsweise stieg die grundnahe Temperatur durch das starke Sommerhochwasser des Jahres 1987 kurzfristig um ein halbes Grad an. Nicht erkennbar wird in Seemitte allerdings das extreme Hochwasser von 1965. Die Gründe dafür liegen wahrscheinlich im lückenhaften Datensatz aus grundnahen Seebereichen bis 1965, vielleicht aber auch in der seinerzeit noch nicht erfolgten Vorstreckung der Alpenrheinmündung. Denn es ist denkbar, daß die Vorstreckung den Rhein und seine grundnahen Teilströme in 1987 verstärkt zur Meßstelle in Seemitte hin ausgelenkt hatte (IGKB, 1998b).

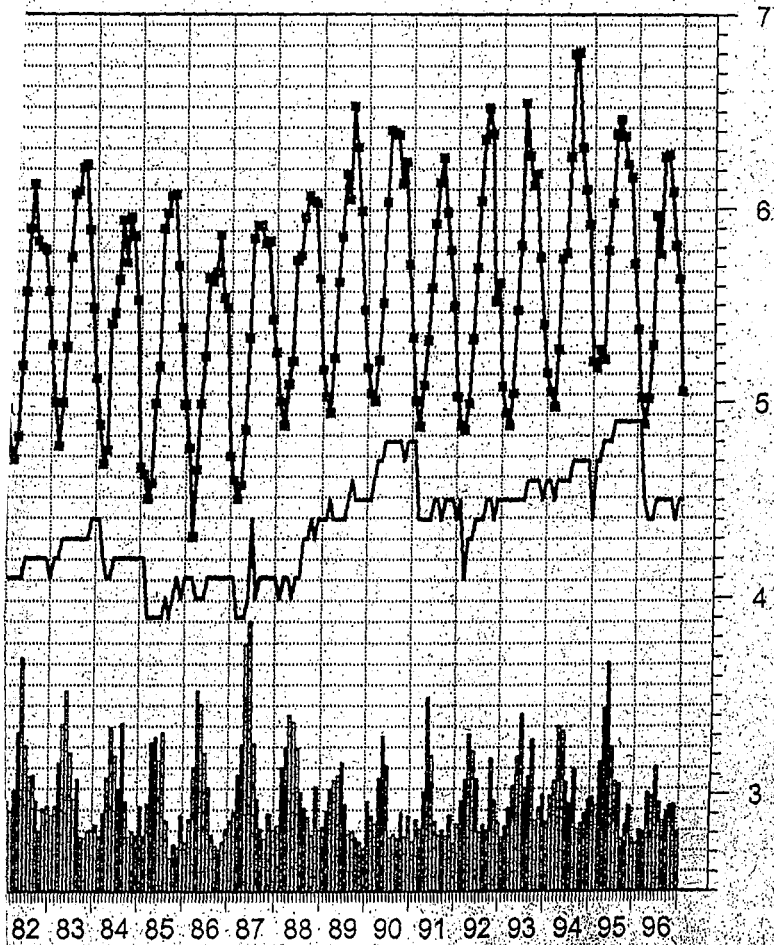
Deutlicher wird die Wirkung der Zuflüsse mit dem dominierenden Alpenrhein jedoch durch einen detaillierten Vergleich der Jahre 1976 und 1987 (Abb. 3 a-d). Während 1976 ein ausgeprägtes Niedrigwasserjahr war, mit monatlichen Zuflüssen, die auch in den wasserreichen Sommermonaten, stets unterhalb einer Milliarde m<sup>3</sup> lagen, wurde im Juli 1987 ein extrem hoher Zufluß von über 2,5 Milliarden m<sup>3</sup> erreicht.

Die Temperaturschichtung im Niedrigwasserjahr 1976 zeigt sowohl an der Station Langenargen-Arbon als auch bei Fischbach-Uttwil einen relativ ungestörten, typischen Jahresgang. Abgesehen von oberflächennahen Durchmischungsvorgängen Anfang Mai war ein relativ gleichförmiger Temperaturverlauf in allen Tiefenzonen zu beobachten. Die Temperaturen von 100 m Wassertiefe bis zum Grund schwankten dabei in LA von März bis Dezember lediglich um ein zehntel Grad und in FU von April bis Dezember nur um zwei zehntel Grad (Abb. 3 a und b).

Hingegen zeigt der Temperaturverlauf im Hochwasserjahr 1987 erhebliche Ausschläge (Abb. 3 c und d). So wies an der Station LA im August der Wasserkörper von der Oberfläche bis in 20 m Tiefe nur geringe Temperaturunterschiede auf. In 30 m Tiefe ergab sich ein ungewöhnlicher Temperatursprung von 4 Grad innerhalb von nur vier Wochen. Am auffallendsten war jedoch die Beobachtung, daß an beiden Meßstellen, sowohl in LA als auch in FU, der hypolimnische Wasserkörper von 100 m Tiefe bis über Grund innerhalb einiger Monate ungewöhnlich starke Temperaturschwankungen zeigte. Dies dokumentiert den gewaltigen Eintrag von Wärme und kinetischer Energie und mithin den enormen Einfluß starker Hochwässer auf alle Tiefenbereiche des Obersees.



Temperatur in 1 m über Grund [°C]



ist durch volumengewichtete Mittelung aller Einzelwerte von Meß-  
1 m über Grund (FU) und gesamter monatlicher Zufluß zum

Monatliche Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ] und Zufluß [ $\text{km}^3$ ]

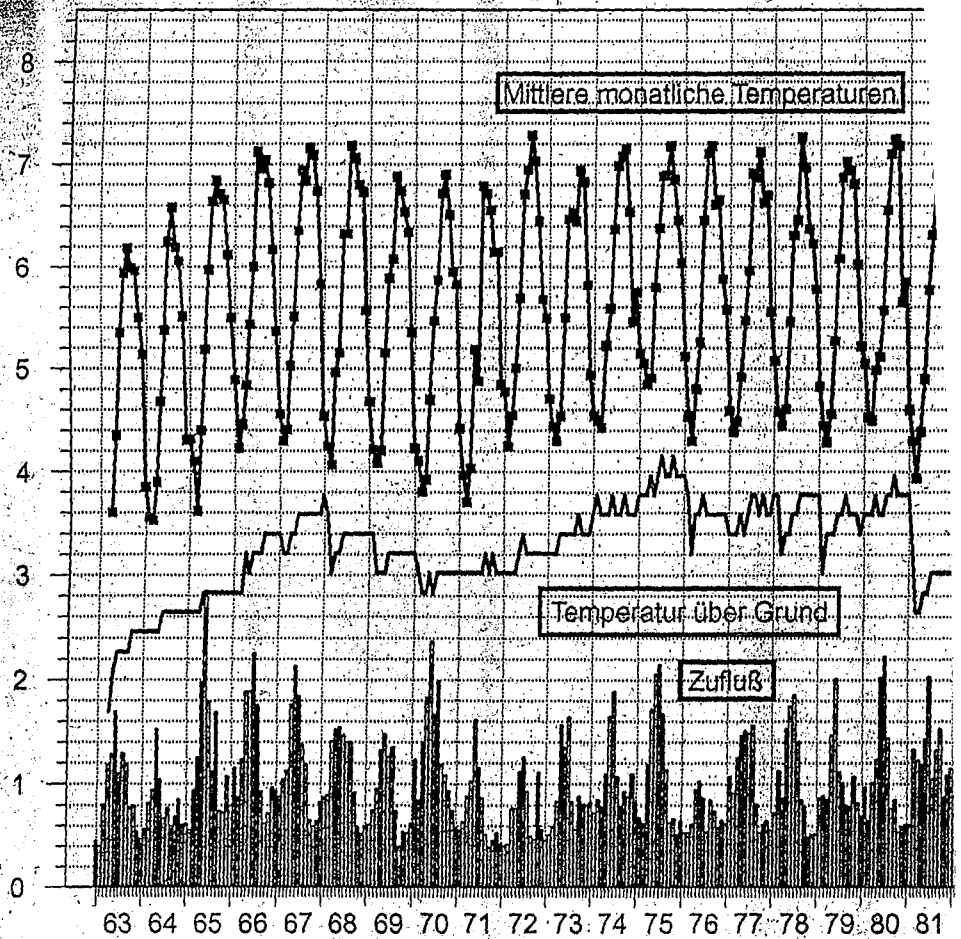


Abb. 2: Mittlere monatliche Temperaturen im Freiwasser des Obersees, berechnete Profile an der Station FU, sowie monatlich gemessene Temperaturen in Obersee (Zufluß nach GURTZ et al., 1997).

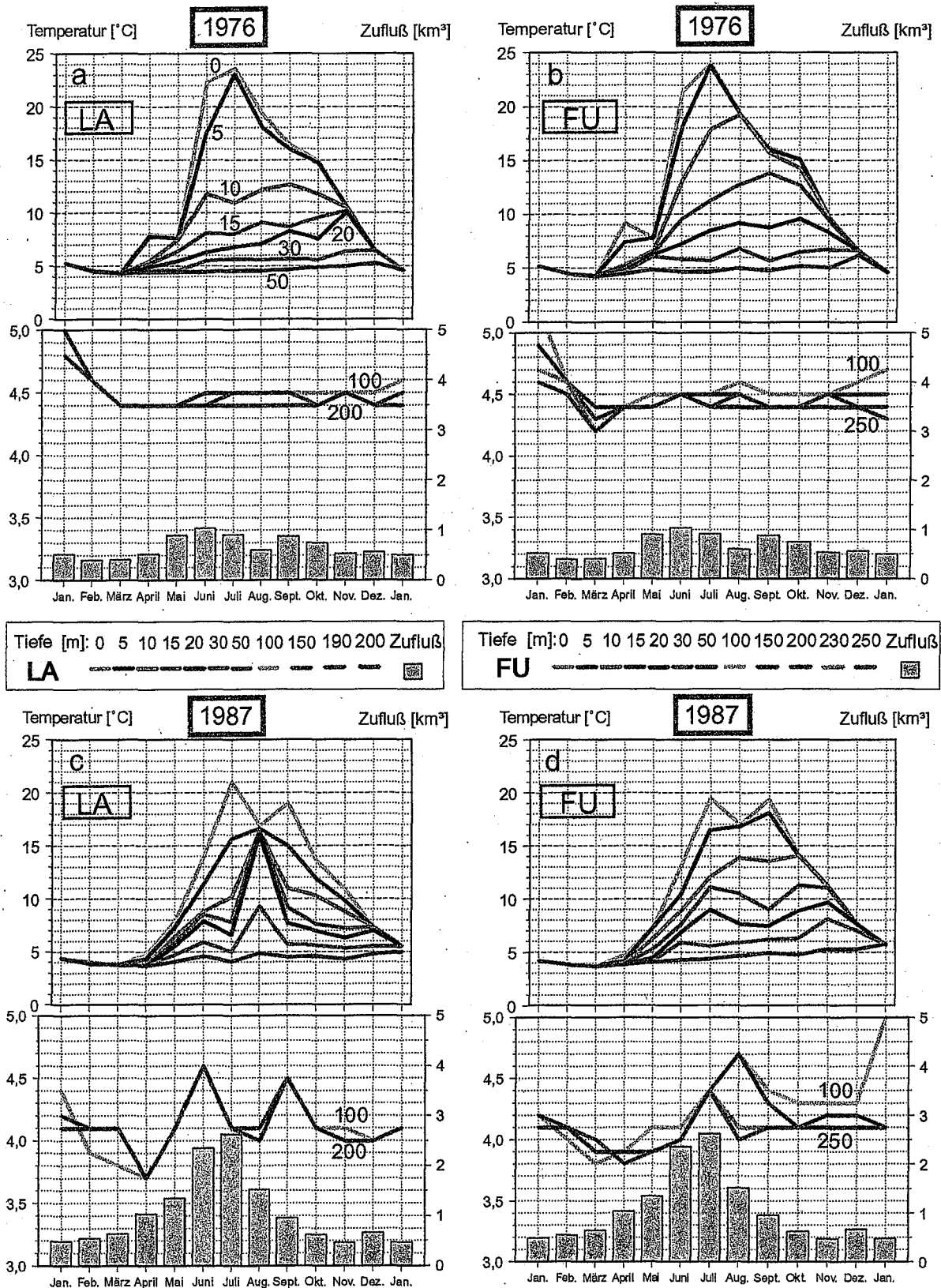


Abb. 3: Temperaturen im Niedrigwasserjahr 1976 (oben, a und b) und im Hochwasserjahr 1987 (unten, c und d) an den Stationen Längenargen-Arbon (LA, a und c) und Fischbach-Uttwil (FU, b und d) sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

Deutlich treten im Hochwasserjahr 1987 die wesentlich größeren Temperaturschwankungen hervor (unten, c und d).

### Temperaturunterschiede zwischen den Stationen Langenargen-Arbon (LA) und Fischbach-Uttwil (FU)

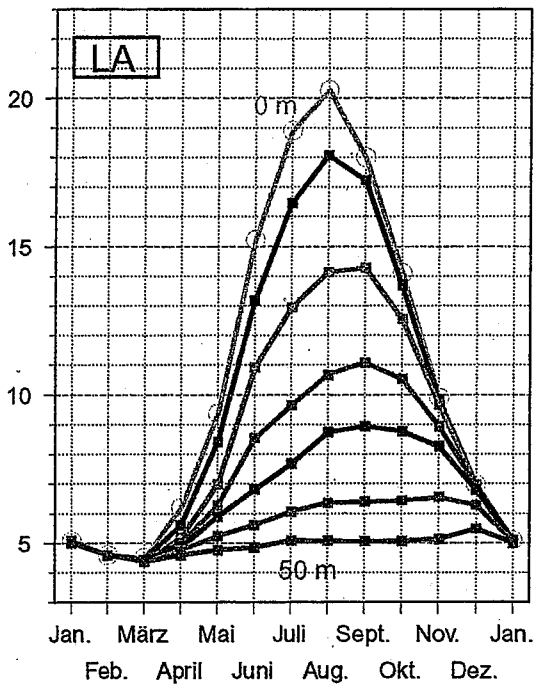
Die durchschnittlichen monatlichen Wassertemperaturen von 1974-1994 in den verschiedenen Meßtiefen von LA und FU schwankten zwischen 4 und 20 °C (Abb. 4). In diesem Zeitraum wurde das Maximum mit 24,0 °C im Juli 1976 (FU) und das Minimum mit 2,2 °C im März 1986 (LA) jeweils in 0 m Tiefe beobachtet. Ab März bis August erwärmt sich der See stetig, wenn auch unterschiedlich stark in den verschiedenen Tiefen. Ab September nehmen in 0 und 5 m die Temperaturen bereits wieder ab, in größeren Tiefen aber weiterhin zu. Erkennbar wird dann eine von der Oberfläche ausgehende Annäherung der Temperaturen, bis schließlich im März ein mehr oder weniger homogen temperierter See erreicht wird. Dabei fällt auf, daß in FU in 5-20 m Tiefe im Durchschnitt höhere Temperaturen erreicht werden und ab September die jeweils nächst tiefere Schicht rund einen Monat früher als in LA durchmischt wird. Im Durchschnitt der Jahre besteht also in FU eine mächtigere erwärmte Deckschicht (Epilimnion) als in LA.

In Abbildung 5 sind die monatlich gemessenen Temperaturdifferenzen an diesen beiden Stationen in den Tiefen von 0-150 m von 1974 bis 1994 dargestellt. Größere Unterschiede von über 3 Grad treten vor allem in 5-20 m auf, wo die sommerliche Temperaturänderung im See den höchsten Gradienten erreicht und die Zuflüsse bevorzugt einschichten.

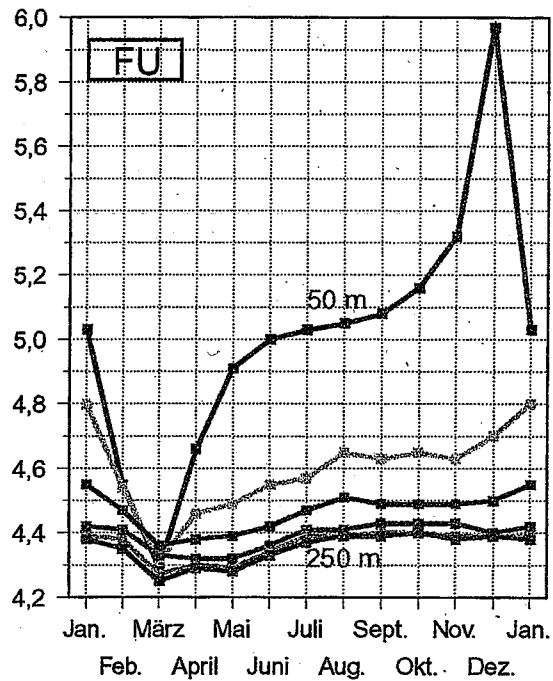
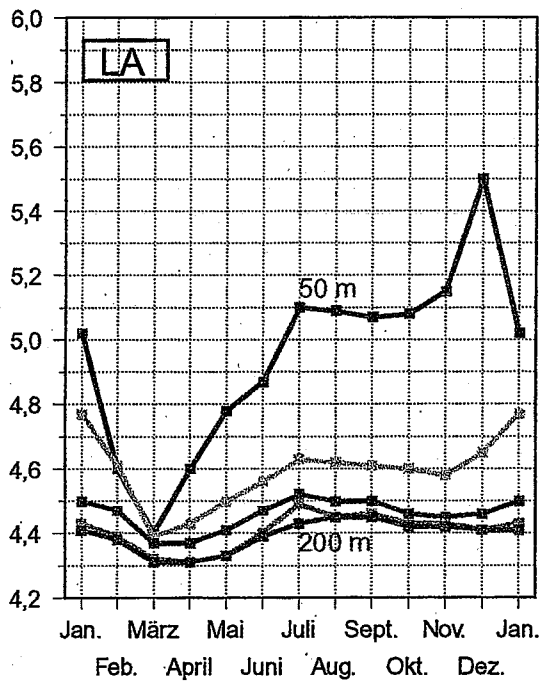
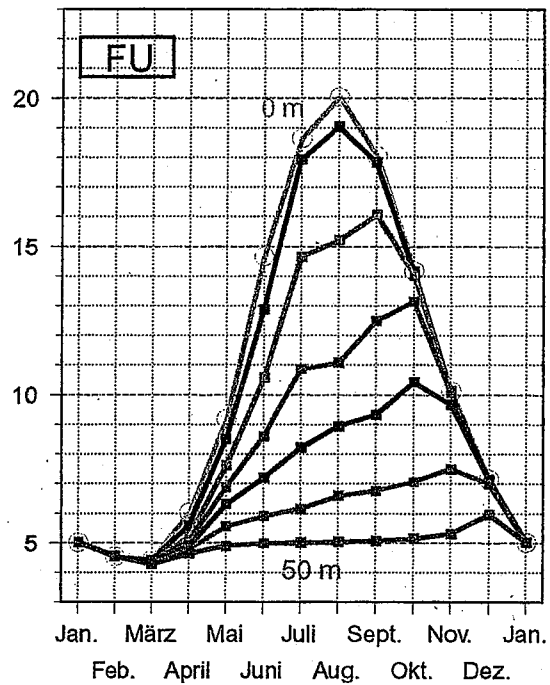
Aber erst die monatliche Mittelwertbildung von 1974 bis 1994 läßt analog zur Abbildung 4 erkennen, daß an der Station FU in vergleichbaren Tiefen durchschnittlich höhere Temperaturen herrschen als an der Station LA (Abb. 6). Wobei die im Jahresverlauf allmählich absinkende Thermokline durch eine Verschiebung der Differenzmaxima nach rechts unten erkennbar wird. Bemerkenswert ist eine leichte Abschwächung des Unterschiedes im August in 10 bis 20 m Tiefe und eine höhere Temperatur in LA im Juni von der Oberfläche bis in 10 m Tiefe.

Die häufig geringeren Temperaturen in LA könnten unter anderem auf kälteres Zuflußwasser zurückgehen. Denn die überwiegend in den östlichen Seeteil einmündenden Zuflüsse - und hier vor allem der Alpenrhein - liegen rund 10 km näher an der Station LA als an der Meßstelle FU. Diese Annahme wird gestützt durch sommerliche Kaltwassereinbrüche in LA, insbesondere im Bereich der

Temperatur [°C]



Temperatur [°C]



Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 190 200

Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 200 230 250

**Abb. 4:** Durchschnittliche Jahresgänge der Temperaturen in verschiedenen Tiefen an den beiden Obersee-Stationen LA und FU von 1974 -1994.

Nach dem Temperaturminimum im März erwärmt sich der See bis August in allen Tiefen; sowohl durch verstärkte Einstrahlung als auch durch erwärmte Zuflusssäure. Ab September führt die von der Oberfläche in die Tiefe fortschreitende Vertikalzirkulation zu einer immer mächtiger werdenden Deckschicht mit weitgehend ausgeglichenen Temperaturen.

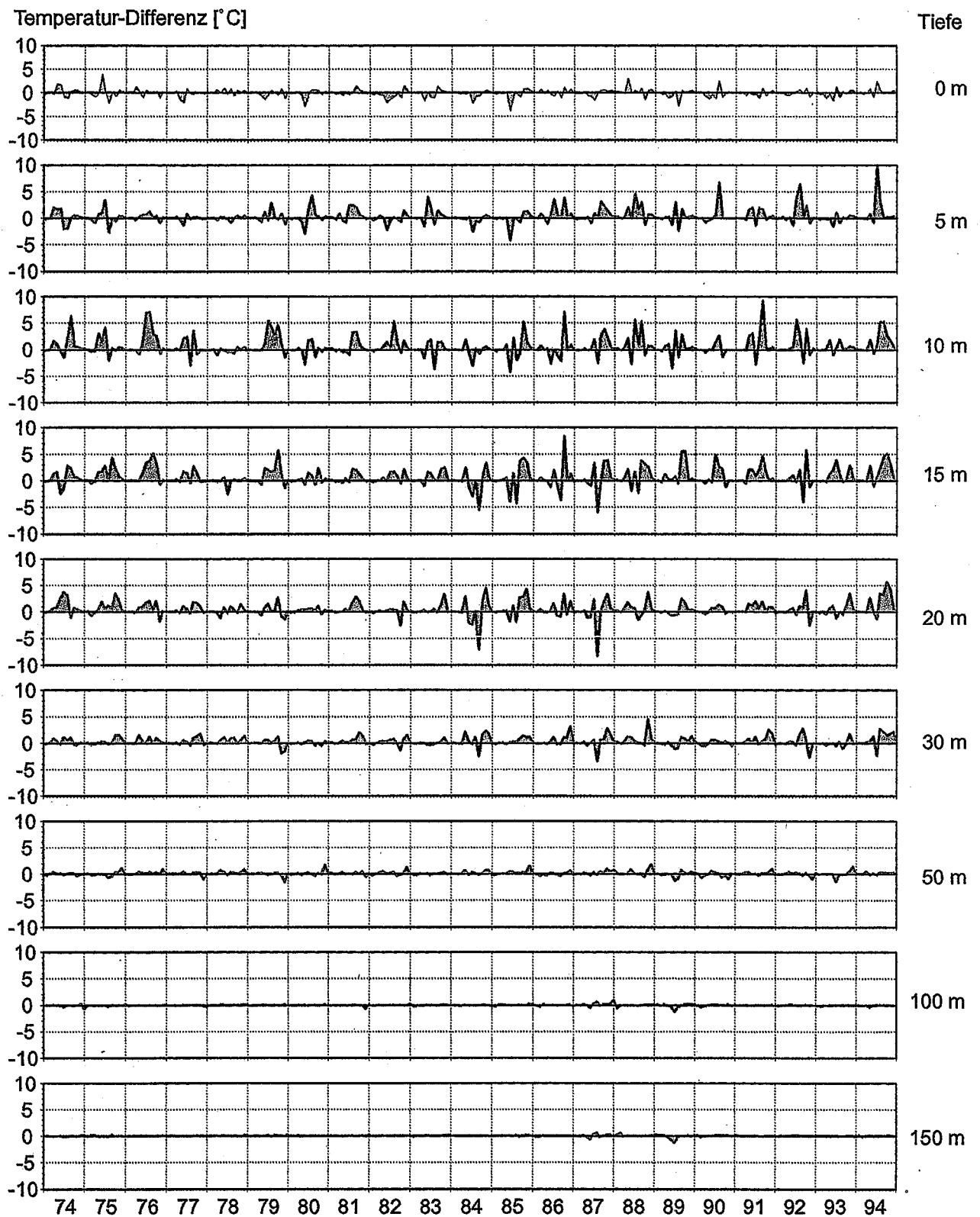
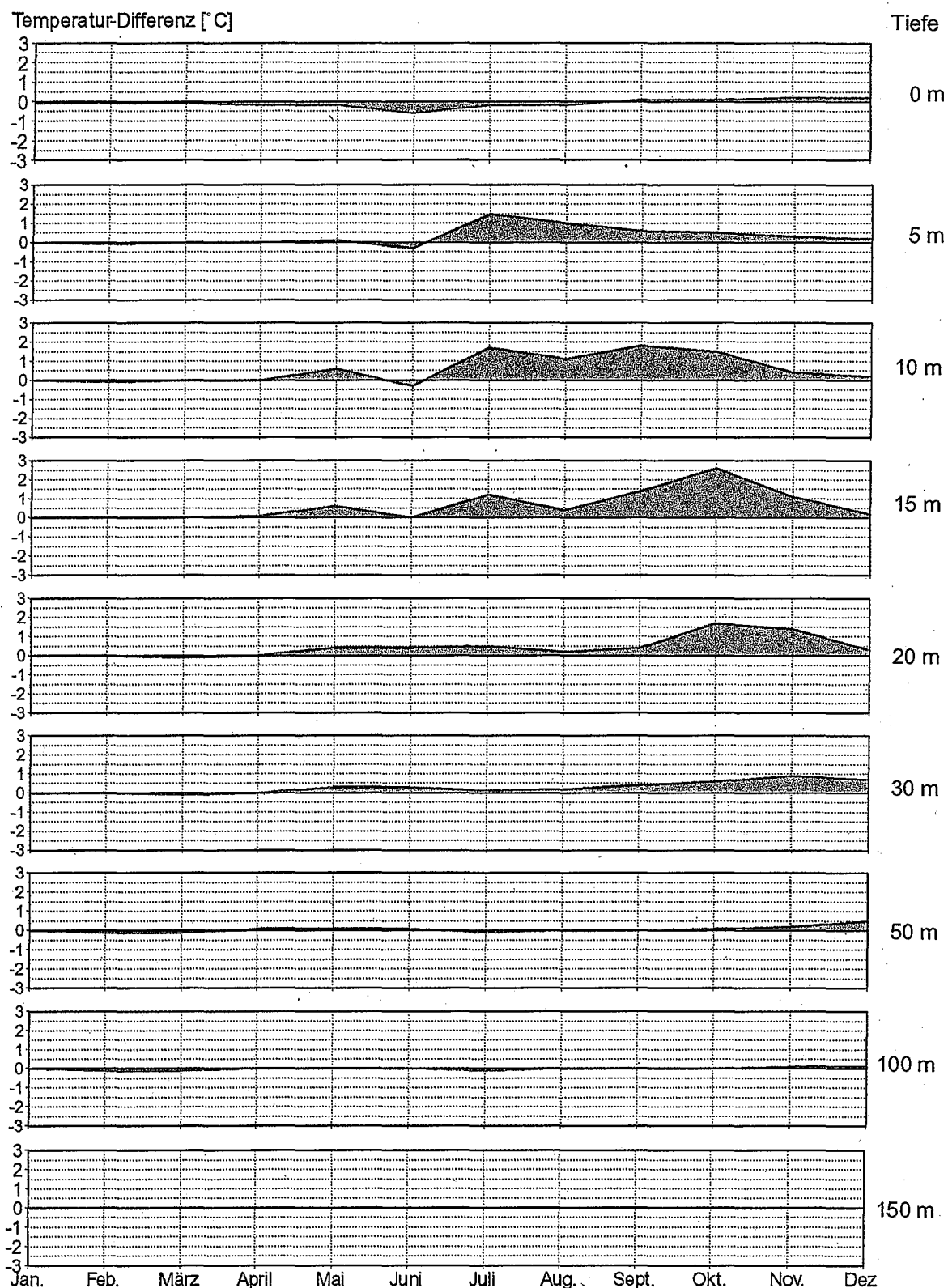


Abb. 5: Monatliche Temperaturdifferenzen zwischen den Stationen LA und FU in verschiedenen Tiefen. Positive Werte: Temperatur in FU höher; negative Werte: Temperatur in LA höher.

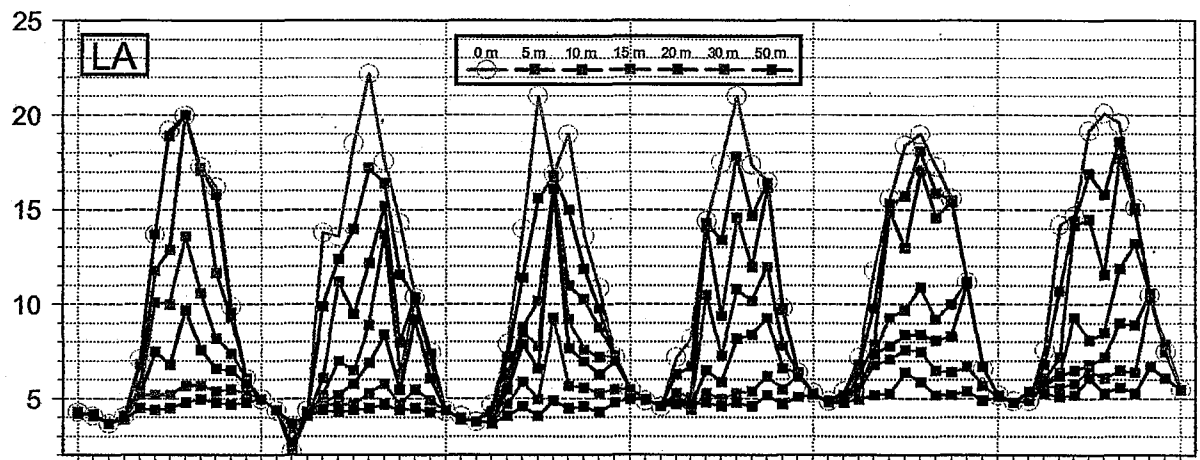
Die innerhalb von 1-2 Stunden gemessenen Temperaturen an den beiden Stationen weisen in gleichen Tiefen Differenzen bis zu  $10^{\circ}\text{C}$  auf, die vielfältige Ursachen haben (z.B. Einschichtung von Zuflußwässern, interne Schwingungen des Wasserkörpers).



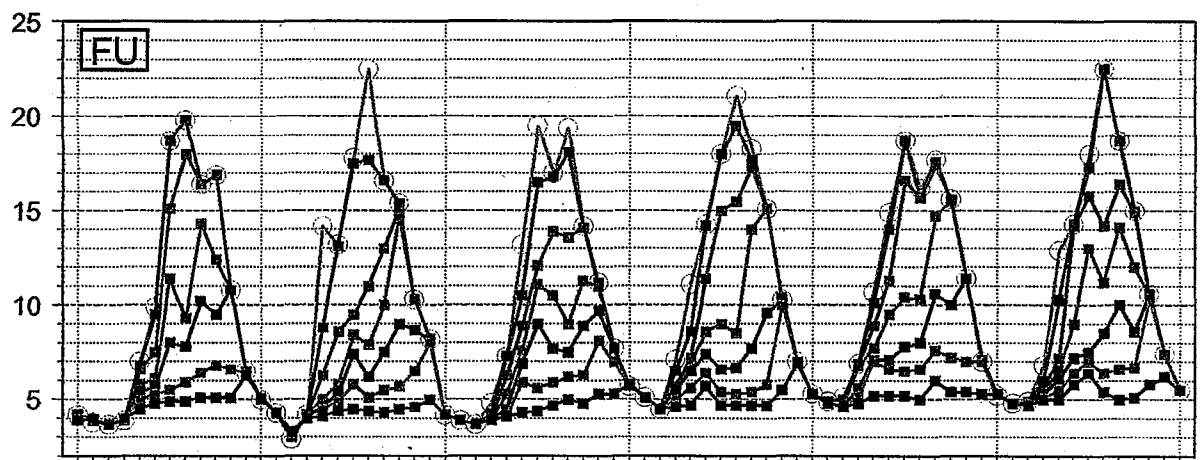
**Abb. 6:** Jahresgänge monatlicher Temperaturdifferenzen zwischen den Stationen LA und FU in verschiedenen Tiefen; Monatliche Mittelwerte von 1974-1994. Positive Werte: Temperatur in FU höher; negative Werte: Temperatur in LA höher.

Im Durchschnitt der Jahre 1974-1994 sind in der zweiten Jahreshälfte in 5-50 m Tiefe die Temperaturen in FU um bis zu 3°C höher als in LA.

Temperatur [°C]



Temperatur [°C]



Zufluß [km³]

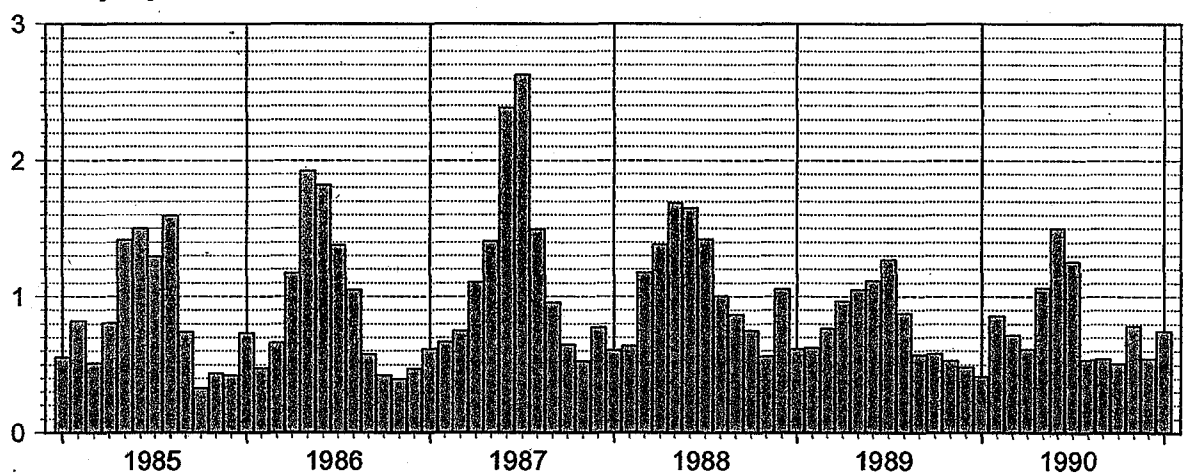


Abb. 7: Temperaturen von 0 bis 50 m Tiefe in LA und FU sowie gesamter monatlicher Zufluß von 1985-1990 zum Obersee.

Insbesondere die vom einströmenden Alpenrhein besonders tangierte Tiefe von 10 m zeigt an der Station LA wesentlich stärkere Temperaturschwankungen als an der Station FU.



Sprungschicht (vgl. die "grünen" 10-Meter-Linien in der Abb. 7). Offensichtlich ist die, im Vergleich zu LA, meist mächtigere epilimnische Deckschicht in FU durch häufig wiederkehrende, bevorzugte Schichtungsstrukturen verursacht. Die Gründe hierfür können in den morphologischen Gegebenheiten (Beckenform) und in witterungsabhängig stark variieren Einflüssen (Zuflüsse, Winde u.a.) liegen, die im Detail noch weiter erforscht werden müssen.

#### 4.2 Sauerstoff

Die Sauerstoffgehalte des Bodensees werden hauptsächlich durch folgende Prozesse geprägt:

- Sauerstoffaustausch zwischen Atmosphäre und Seeoberfläche
- Eintrag sauerstoffhaltiger Zuflußwässer in den See
- Sauerstoffeintrag durch Assimilation von Pflanzen und
- Sauerstoffverbrauch durch Stoffwechsel von Organismen

Dabei überwiegen in den oberflächennahen Wasserschichten meist die sauerstofferhöhenden und in den tieferen Seebereichen die sauerstoffzehrenden Vorgänge.

#### Jahreszeitliche Schwankungen der Sauerstoffinhalte des Sees

Bodenseewasser enthält im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, abhängig vom Luftdruck, bei einer Temperatur von 0 °C ca. 14 mg/l und bei 25 °C nur noch etwa 8 mg/l Sauerstoff gelöst. Diese Tatsache, sowie die effiziente Durchmischung des Seewasserkörpers infolge der geringeren Dichteunterschiede bei Temperaturen um 4 °C, führen dazu, daß vor allem in kalten Wintermonaten der See verstärkt Sauerstoff aus der Atmosphäre aufnimmt. Unterstützt wird die Sauerstoffaufnahme durch starke Winde in dieser Zeit.

Jährlich kann deshalb eine mehr oder weniger starke Zunahme des gesamten Sauerstoffinhalts des Obersees etwa ab November/Dezember beobachtet werden. Im April/Mai wird dann, verstärkt durch biologische Prozesse, regelmäßig ein Höchststand erreicht. Anschlie-

End nimmt der Sauerstoffinhalt des Sees mehr oder weniger kontinuierlich ab, bis zu einem Minimalwert im Herbst (Abb. 8).

Die langjährige Darstellung zeigt, daß vor allem Ende der siebziger und in der ersten Hälfte der achtziger Jahre vergleichsweise hohe Sauerstoffinhalte gemessen wurden. Diese Beobachtung deckt sich weitgehend mit der Phase der höchsten Phosphorgehalte im See und wurde deshalb als Folge einer damit verbundenen erhöhten Produktions- und Assimilationsrate interpretiert (WAGNER & KRUSE, 1995).

Geringere Sauerstoffinhalte traten hingegen 1971 bis 1974 und Ende der achtziger Jahre auf. Diese Jahre waren gekennzeichnet durch relativ warme und windarme Winter mit unzureichenden Sauerstoffeinträgen aus der Atmosphäre.

#### Die Sauerstoff-Verhältnisse in der Produktionszone

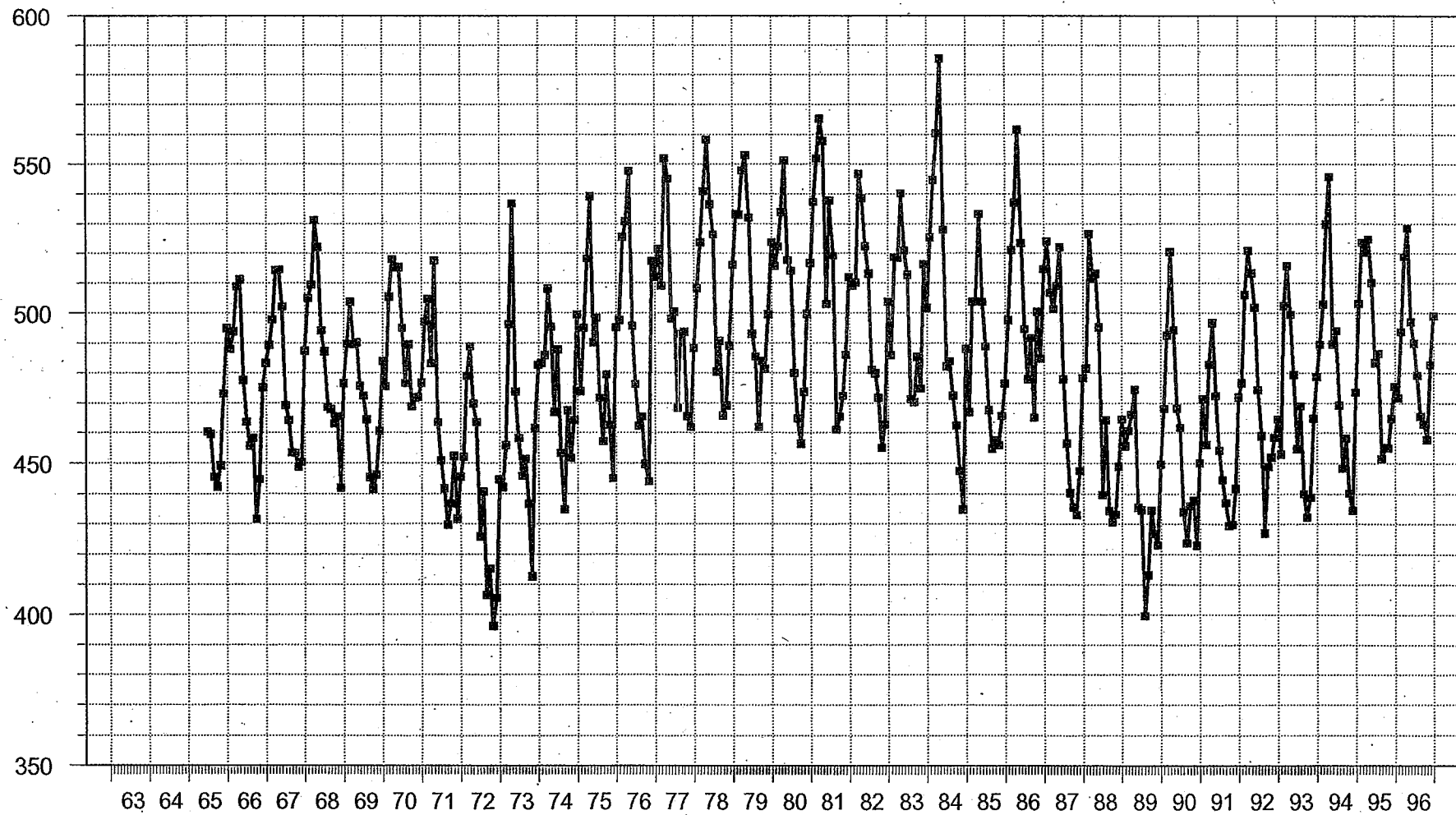
Die Sauerstoffkonzentrationen in der oberflächennahen Produktionszone von 0-5 m Tiefe liegen zu über 99 % im Bereich von 9-16 mg/l (Abb. 9, untere Kurve). Wegen der räumlichen Nähe zur Phasengrenze Wasser/Luft ist hier vor allem die Sauerstoffsättigung als Maß für die Abweichung vom Lösungs-Gleichgewicht des Gases in Wasser interessant (Abb. 9, obere Kurve).

Hohe Übersättigungen indizieren starke Algenentwicklungen mit entsprechend hohen Assimilationsleistungen. Allerdings kann aus diesen Momentaufnahmen nicht auf starke oder schwache "Algenjahrgänge" geschlossen werden. Für eine Bilanzierung der oft nur wenige Tage andauernden Algenmassenentwicklungen sind die monatlichen Messungen nicht geeignet. Infolge turbulenter Durchmischung der Wasserkörper, Einschichtung von Zuflüssen und ständigem Gasaustausch mit der Atmosphäre variieren gerade die Sauerstoffgehalte in den oberen Wasserschichten enorm. Die Erfassung von Extremsituationen ist daher eher zufällig.

#### Sauerstoffverhältnisse am Seeboden

Entscheidend für den Bodensee sind nicht die hohen Sauerstoffgehalte in der Produktionszone, sondern vielmehr ausreichende Mengen des gelösten Gases in den grundnahen Wasserschichten. Von

Sauerstoff [Tonnen \* 10<sup>3</sup>]



**Abb. 8:** Monatliche Gesamtinhalte von Sauerstoff im Obersee (berechnet durch volumengewichtete Mittelung aller Einzelwerte von Profilen der Station FU).  
Die Sauerstoffinhalte schwanken innerhalb eines Jahres um etwa 20%. In der Phase der höchsten Eutrophierung Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre lagen vor allem die Frühjahrsmaxima sehr hoch. Die Herbstminima waren besonders ausgeprägt in Jahren mit unvollständiger Vertikalzirkulation.

Sauerstoffsättigung [%]

Sauerstoffkonzentration [mg/l]

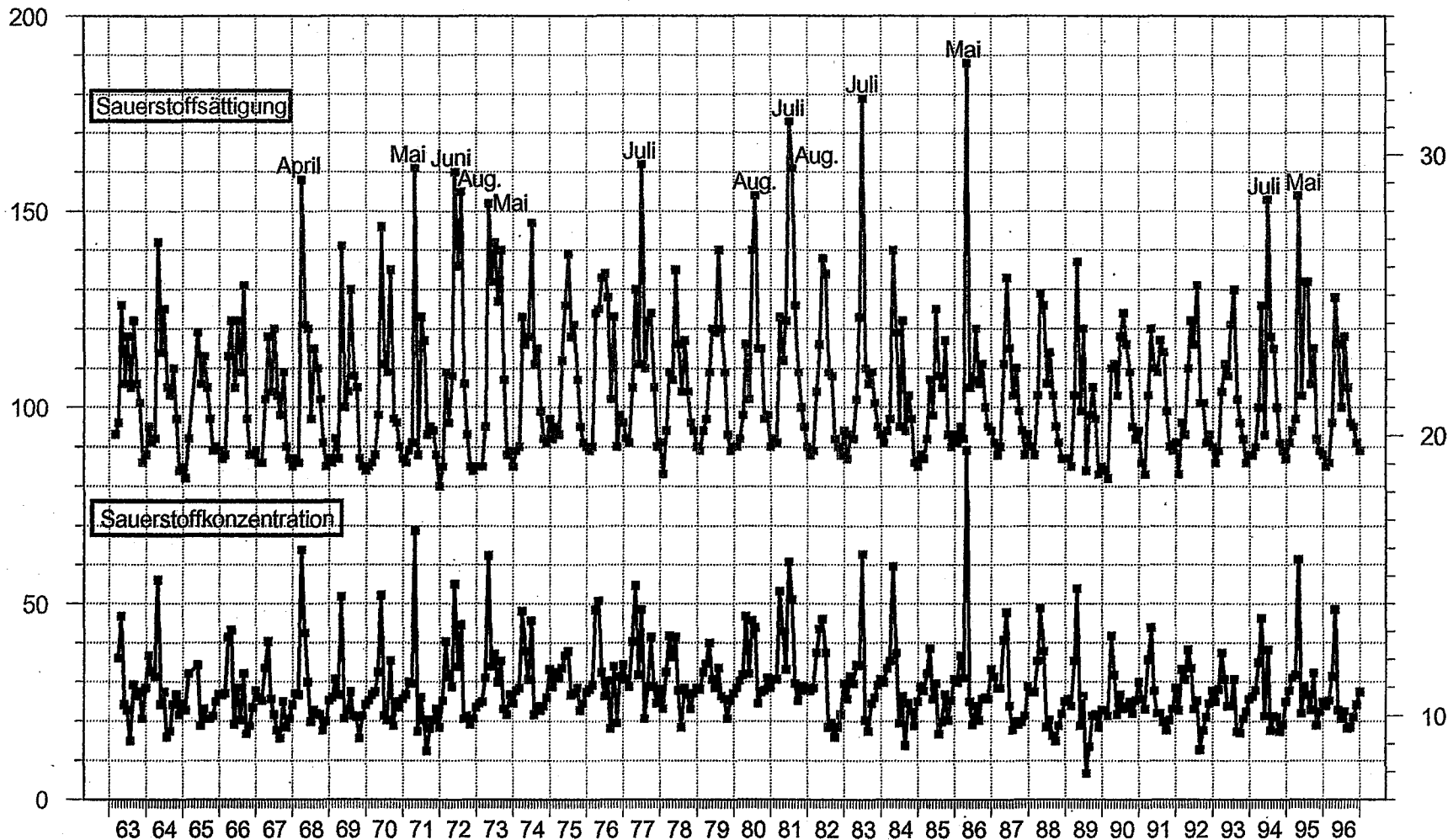


Abb. 9: Sauerstoffsättigungswerte und Sauerstoffkonzentrationen in der oberflächennahen Schicht in FU (Mittelwerte aus 0 und 5 m Tiefe).

Im Zeitraum von Mai bis August wurden am häufigsten starke Übersättigungen gemessen (Monate mit Übersättigungen von über 150 % sind benannt). Wegen Gasaustauschreaktionen mit der Atmosphäre, dem starken Einfluß von Zuflußwässern und den relativ großen zeitlichen Abständen der Messungen sind gerade die oberflächennah gemessene Sauerstoffwerte nur bedingt geeignet zur Abschätzung der Assimilationsintensität der Algen.

dort diffundiert Sauerstoff in die obersten Millimeter des Sediments und reguliert das Redoxpotential in dieser Schicht. Davon abhängig sind zahlreiche biologische und chemische Prozesse, die ihrerseits den Stoffaustausch zwischen Sediment und Wasser bestimmen. Unter sauerstofffreien Bedingungen kann vorübergehend eine erhöhte Freisetzung etwa von Nährstoffen oder von Metallen aus dem Sediment erfolgen (vgl. Kap. 4.7, Mangan). Außerdem wird der Sauerstoff beispielsweise von den dort lebenden Tieren und den am Seeboden liegenden Fischeiern benötigt.

Die monatlich gemessenen Temperatur- und Sauerstoffkonzentrationen einen Meter über Grund in Seemitte sind in Abbildung 10 dargestellt. Auch in der größten Seetiefe folgen die Sauerstoffkonzentrationen einem saisonalen Rhythmus. Ausgehend von minimalen Gehalten im Herbst steigen die Werte in den Wintermonaten meist deutlich an. In einer ganzen Reihe von Jahren fällt der Anstieg jedoch sehr gering aus. Minimale Konzentrationszunahmen (unter 3 mg/l) in den winterlichen Erholungsphasen traten bevorzugt dann auf, wenn gleichzeitig eine ausgeprägte Abkühlung (weniger als 0,1 °C) der tiefen Wasserschichten nicht beobachtet wurde (diese Jahre sind in Abb. 10 durch Kreise markiert). Dabei handelt es sich überwiegend um Jahre, in denen die Vertikalzirkulation die größte Seetiefe nur unvollständig erfaßte und auch sehr kalte, sauerstoffreiche Wasser aus der Oberfläche oder aus Zuflüssen offensichtlich weitgehend ausblieben (vgl. Kap. 4.1).

Die Ausnahmen von diesem einfachen Zusammenhang, insbesondere die kräftigen Sauerstoffanstiege in den Wintern 1973/74 und 1993/94, zeigen jedoch, daß der Eintrag von Sauerstoff in grundnahe Zonen nicht immer an einen Temperaturabfall gekoppelt sein muß. Sauerstoffreiche Wasserkörper aus Zuflüssen und aus seeinternen Austauschprozessen (Vertikalzirkulation) erreichen die größten Seetiefen auch bei höheren Temperaturen (SCHRÖDER & WAGNER, 1998). Eine solche Situation lag beispielsweise im Februar 1974 vor, als auf einem relativ hohen Temperaturniveau von 4,5 °C homotherme Verhältnisse herrschten (Abb. 11).

Die Regeneration der Sauerstoffreserven in der kalten Jahreszeit hat erhebliche Auswirkungen auf die nachfolgenden herbstlichen Mindestkonzentrationen in Grundnähe (WAGNER & KRUSE, 1995). Die geringsten Sauerstoffgehalte in der bodennahen Zone wurden bislang nach der Seegfrörne sowie in der ersten Hälfte der siebziger und Ende der achtziger Jahre gemessen. Nahezu immer dann, wenn

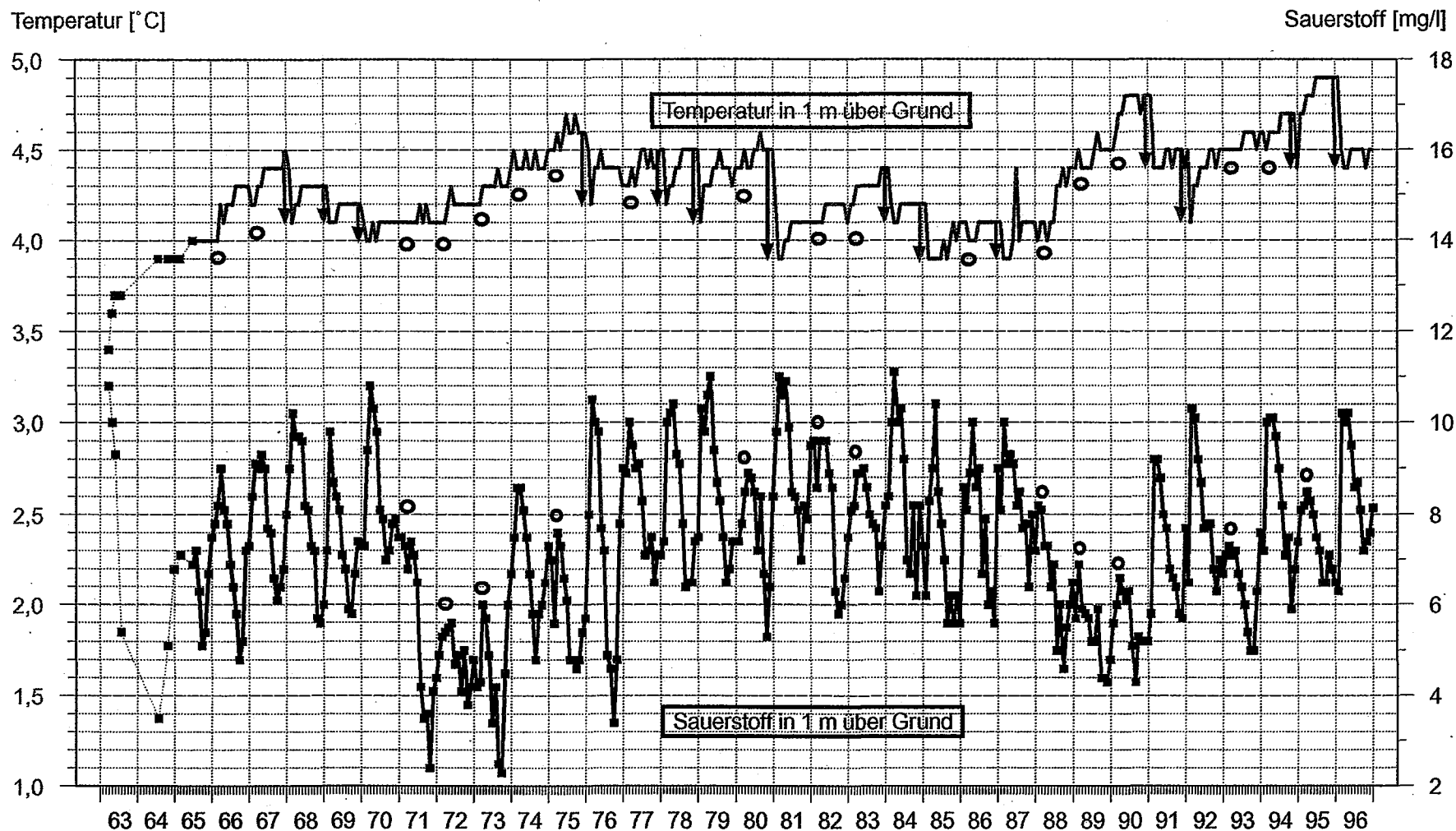


Abb. 10: Monatliche Sauerstoff- und Temperaturmeßwerte in 1 m über Grund an der Station FU. Die Kreise kennzeichnen Jahre mit fehlender oder allenfalls minimaler Abkühlung (weniger als  $0,1^{\circ}\text{C}$ ) sowie einer geringeren Sauerstoffzunahme ( $< 3 \text{ mg/l}$ ) in den Wintermonaten. Die grünen Pfeile in der Temperaturkurve kennzeichnen Jahre mit stärkerer winterlicher Abkühlung (über  $0,1^{\circ}\text{C}$ ).

Ein zum Jahresbeginn unzureichender Sauerstoffanstieg ist fast immer gekoppelt mit einer ausbleibenden Abkühlung in dieser Zeit. Dies ist ein Indiz für die Bedeutung kalter, absinkender Wässer aus oberflächennahen Randbereichen und aus tief eingeschichteten Zuflüssen für die Sauerstoffversorgung des Seebodens (HOLLAN, 1992, 1997).

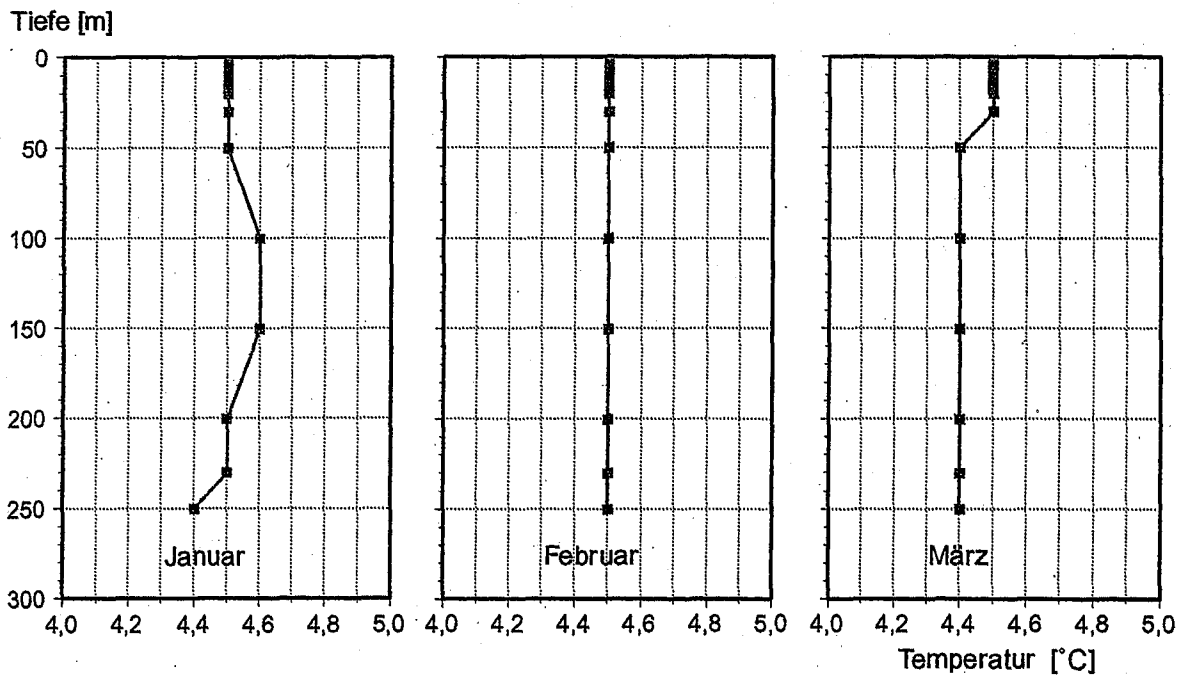


Abb. 11: Temperaturprofile von Januar, Februar und März 1974 an der Station FU.

Die Darstellung zeigt homotherme Verhältnisse im Februar und weitgehend auch im März. Dabei handelt es sich um ein sehr seltenes Ereignis im Obersee. In diesem Jahr sorgte eine effektive Vertikalzirkulation für eine gute Sauerstoffversorgung grundnaher Bereiche, trotz minimaler Abkühlung des Tiefenwassers (vgl. Abb. 10).

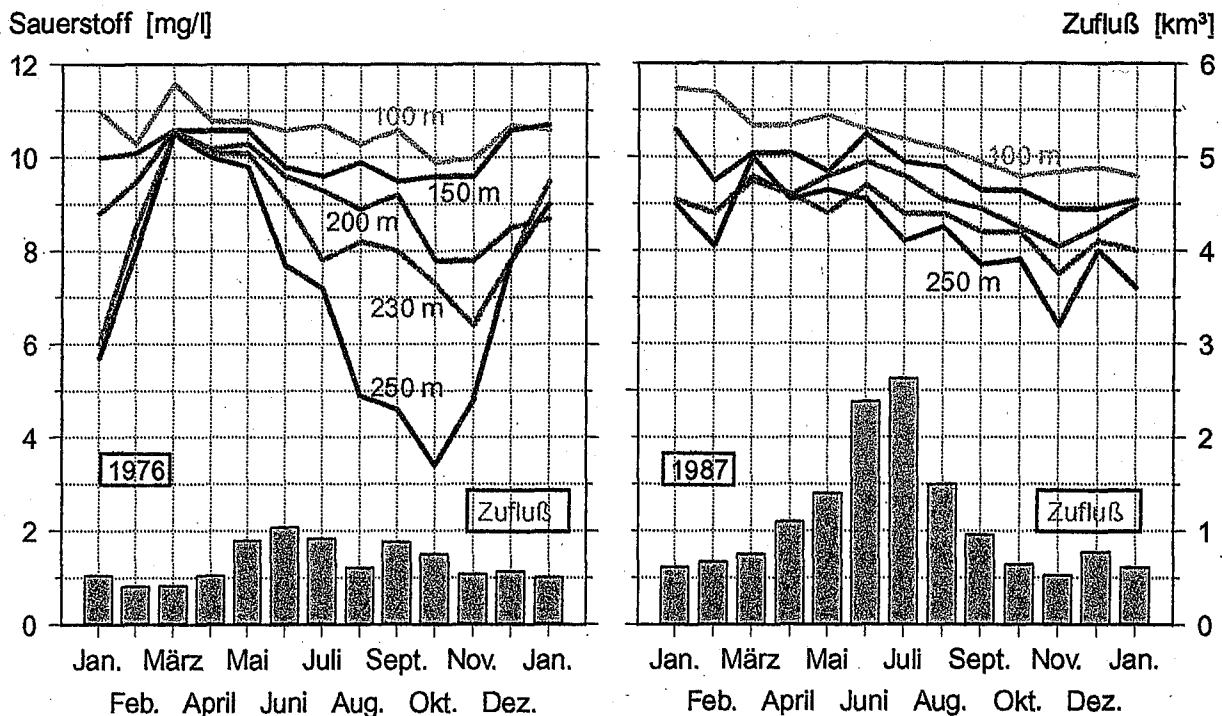


Abb. 12: Saisonale Sauerstoffentwicklung in verschiedenen Tiefenstufen an der Station FU sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee in den Jahren 1976 und 1987.

Trotz besserer Sauerstoffversorgung im März ist im Niedrigwasserjahr 1976 der nachfolgende Sauerstoffrückgang über Grund erheblich stärker als im Hochwasserjahr 1987. In 1987 wurden die sommerlichen Zehrungsverluste durch tief eingeschichtete, sauerstoffreiche Zuflußwässer teilweise ausgeglichen.

die vorausgegangene winterliche Auffüllung der Sauerstoffvorräte unzureichend geblieben war. Besonders gravierend wirkt sich aus, wenn dies mehrere Jahre hintereinander geschieht (vgl. Abb.10: 1988-1990). Die jeweils sechs bis acht Monate danach erreichten Mindestgehalte zeigen, daß mit kritischen Sauerstoffgehalten über Grund überwiegend in Erwärmungsphasen des Sees zu rechnen ist. Einen Sonderfall stellte die Seegfrörne dar, wo der Sauerstoffeintrag in den See durch eine Eisdecke behindert war.

#### Einwirkung von Zuflußwasser auf den Sauerstoffgehalt über Grund

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich einströmende Zuflüsse im Sommer meist nahe der Temperatursprungschicht, also unterhalb der erwärmten Oberfläche und über dem kalten Tiefenwasser, in den See einschichten. In diesem Seebereich treten die geringsten Dichteunterschiede zwischen Fluß- und Seewasser auf. Bei Hochwasser, wenn die Flüsse enorme, dichtesteigernde Schwebstofffrachten mit sich führen, gelangen aber auch erhebliche Wassermengen über Grund bis in die größten Seetiefen (WAGNER & KRUSE, 1995). Dies gilt vor allem für den mächtigen Alpenrhein, der rund zwei Drittel des Gesamtzuflusses zum Bodensee bringt.

In Abbildung 12 sind die gemessenen Sauerstoffgehalte in den Jahren 1976 und 1987 im Hypolimnion von 100 m Wassertiefe bis in 1 m über Grund in Seemitte (FU) einander gegenübergestellt. Ausgewählt wurden erneut das extreme Niedrigwasserjahr 1976 und das Hochwasserjahr 1987, die bereits für die Diskussion über den Einfluß des Zuflusses auf die Seetemperaturen wertvolle Aufschlüsse ermöglichten (Kap. 4.1).

Obwohl im März 1976 die Sauerstoffkonzentrationen im gesamten Hypolimnion merklich höher waren als 1987, fielen sie in 1 m über Grund in 1976 binnen eines halben Jahres auf den kritischen Wert von 3,5 mg/l. Dagegen blieb 1987 die Situation mit einem Minimalwert von 6,5 mg/l erheblich günstiger. Dies zeigt anschaulich den Einfluß der sauerstoffreichen Flußwässer 1987. Noch deutlicher wird deren Wirkung auf die grundnahen Zonen, wenn man die Redox-Änderungen in der Wasser/Sediment-Grenzschicht anhand der sommerlichen Freisetzung von Mangan aus den Sedimenten verfolgt. Wegen der verbesserten Sauerstoffversorgung der Sedimente nach dem Hochwasser im Juli 87 reduzierte sich die Manganauf-freisetzung auf ein Minimum (Kap. 4.7, Abb. 45 und 46).

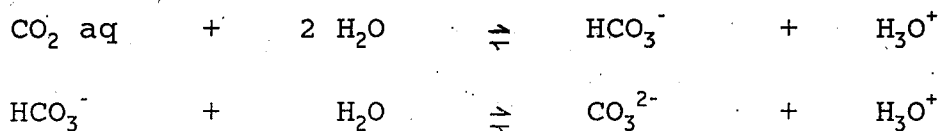


### 4.3 pH-Wert

Über 99% der im Bodenseewasser gemessenen pH-Werte liegen im leicht basischen Bereich von 7,5 - 9,0. Der aus den Wasserstoffionen-Aktivitäten berechnete langjährige Mittelwert beträgt 8,01.

Über die Stoffwechselfvorgänge der Organismen besteht im See ein Zusammenhang zwischen Sauerstoff und einer Reihe von anorganischen Kohlenstoffverbindungen. Die bei der Assimilation der Algen (Aufbau) gezehrten und bei der Atmung sowie dem bakteriellen Abbau organischer Substanz (Abbau) freigesetzten Kohlenstoffverbindungen beeinflussen dabei unmittelbar den pH-Wert.

Im einzelnen werden diese Zusammenhänge von einer Reihe von physikalischen und chemischen Gleichgewichten beschrieben, die im See eine wichtige Rolle spielen. Entscheidend für den pH-Wert sind die Reaktionen zwischen Kohlendioxid, Karbonaten und Wasser, wobei Wasserstoffionen freigesetzt oder gebunden werden (ROSS-KNECHT, 1976, 1977):



Abhängig von den gerade dominierenden Prozessen in den verschiedenen Seebereichen werden daher pH-Änderungen zu höheren, basischen (Aufbau) oder niedrigeren, sauren Werten (Abbau) beobachtet.

Deutlich treten die pH-Maxima in Phasen mit starker Assimilation in den oberflächennahen Schichten im Frühjahr und Sommer hervor (Abb. 13). Allerdings zeigt ein Vergleich mit den Sauerstoffgehalten in dieser Zone im Detail keine besonders große Kongruenz.

Über Grund, wo Wasseraustausch- und Durchmischungsvorgänge meist nicht so dynamisch ablaufen wie in der Oberfläche und kein Gasaustausch mit der Atmosphäre stattfindet, ist die Übereinstimmung der pH-Werte mit den Sauerstoffkonzentrationen erheblich besser (Abb. 14). Dies kann besonders gut gezeigt werden für den Zeitraum von 1975 bis 1983, als wegen einer Untersuchung zur autochthonen Calcitfällung im Obersee ein besonders hoher Meß- und Eichaufwand für die pH-Messung betrieben wurde. In dieser Zeit

pH-Wert

Sauerstoff [mg/l]

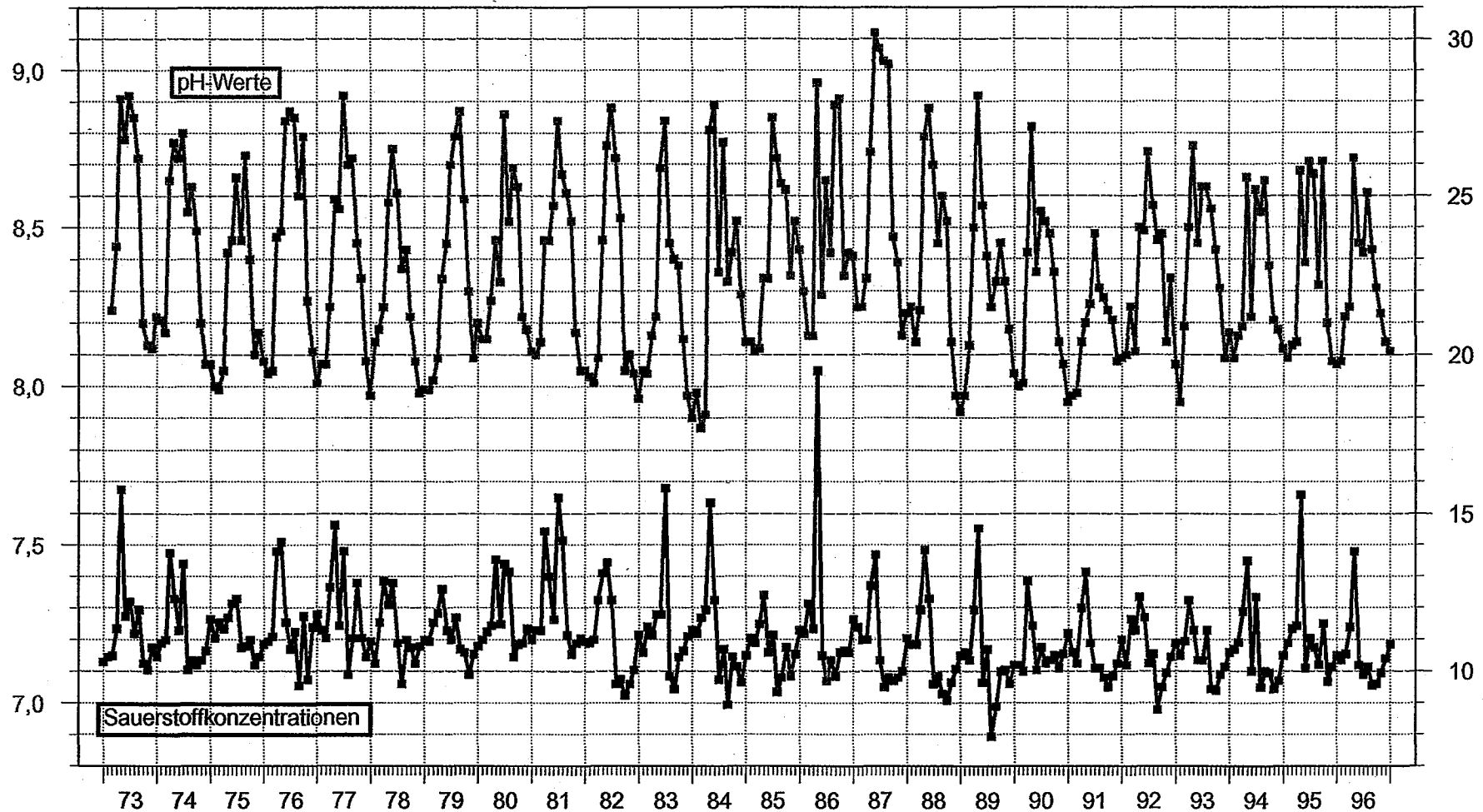


Abb. 13: Monatlich gemessene pH-Werte und Sauerstoffkonzentrationen in der oberflächennahen Schicht in FU (Mittelwerte aus 0 und 5 m Tiefe).

Der biologisch bedingte Zusammenhang zwischen den beiden Parametern ist erkennbar. Er wird jedoch unter anderem durch Gasaustauschprozesse an der Seeoberfläche gestört (vgl. Abb. 9 und 14).

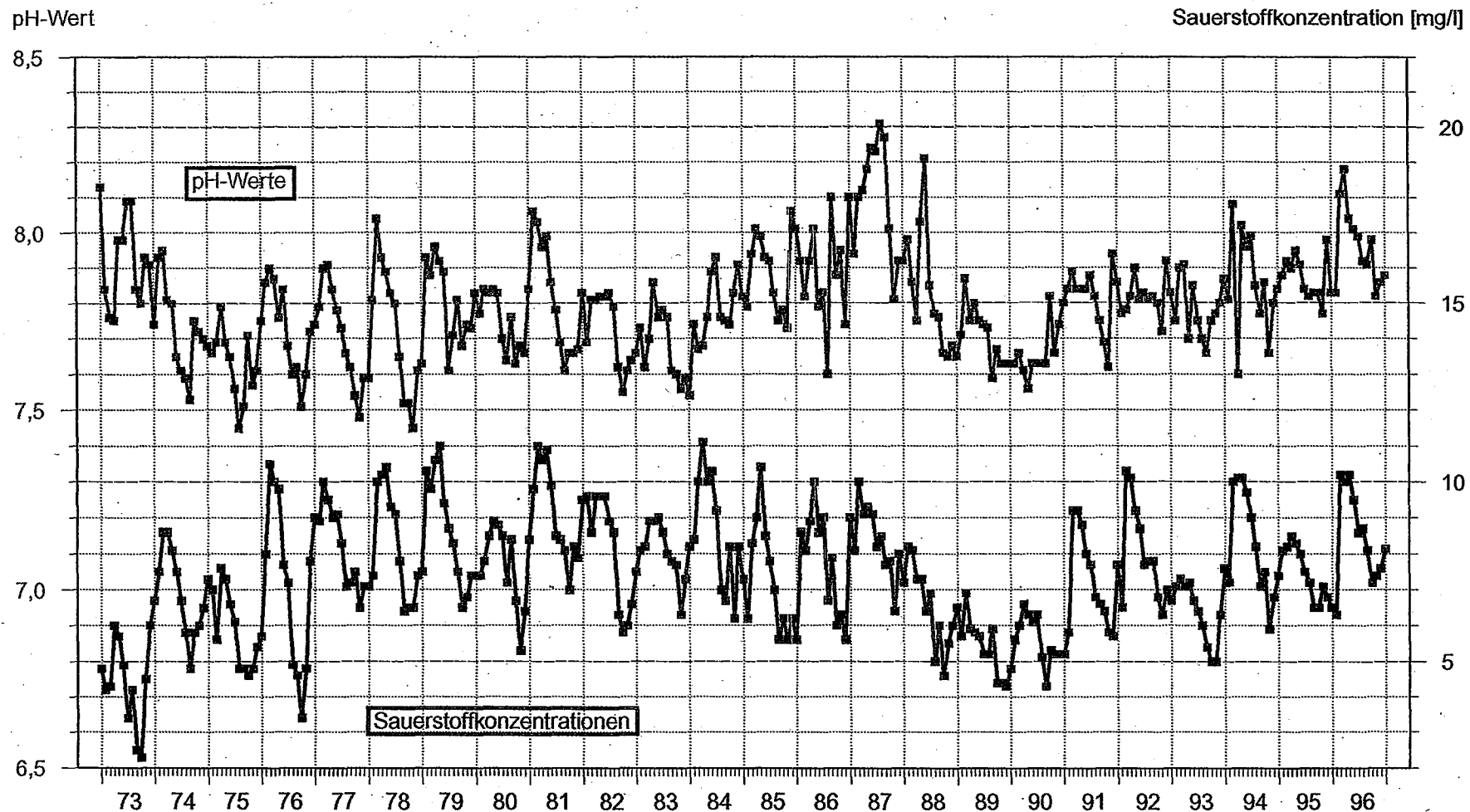


Abb. 14: Monatlich gemessene pH-Werte und Sauerstoffkonzentrationen in 1 m über Grund in FU.

Über Grund, wo ein unmittelbarer Gasaustausch mit der Atmosphäre fehlt, ist die Korrelation zwischen den beiden Parametern besser als in den oberflächennahen Wasserschichten (vgl. Abb. 13). Dies gilt insbesondere für die Phase sehr präziser pH-Messungen von 1975-1983.

wurde beispielsweise eine temperaturabhängige Korrektur des Asymmetrie-Potentials und der Steilheit der verwendeten Glaselektroden vorgenommen.

Insgesamt verlaufen die pH-Werte über Grund erwartungsgemäß weitgehend parallel zur Sauerstoffentwicklung. Das während der Stagnationsphase in den bodennahen Wasserschichten angereicherte pH-senkende Kohlendioxid wird in der Zirkulationsphase durch sauerstoffreichere und kohlendioxidärmere Wasser verdünnt und ersetzt, so daß dann die pH-Werte wieder ansteigen. Die 1975, 1980, 1982, 1983 und von 1988 bis 1990 beobachteten unvollständigen Vertikalzirkulationen führten zu einer verstärkten Kohlendioxidanreicherung mit geringeren pH-Höchstwerten. Andererseits können die hohen pH-Werte im Hochwasserjahr 1987 von Juni bis September auf kohlendioxidärmere Zuflußwasser zurückgeführt werden.

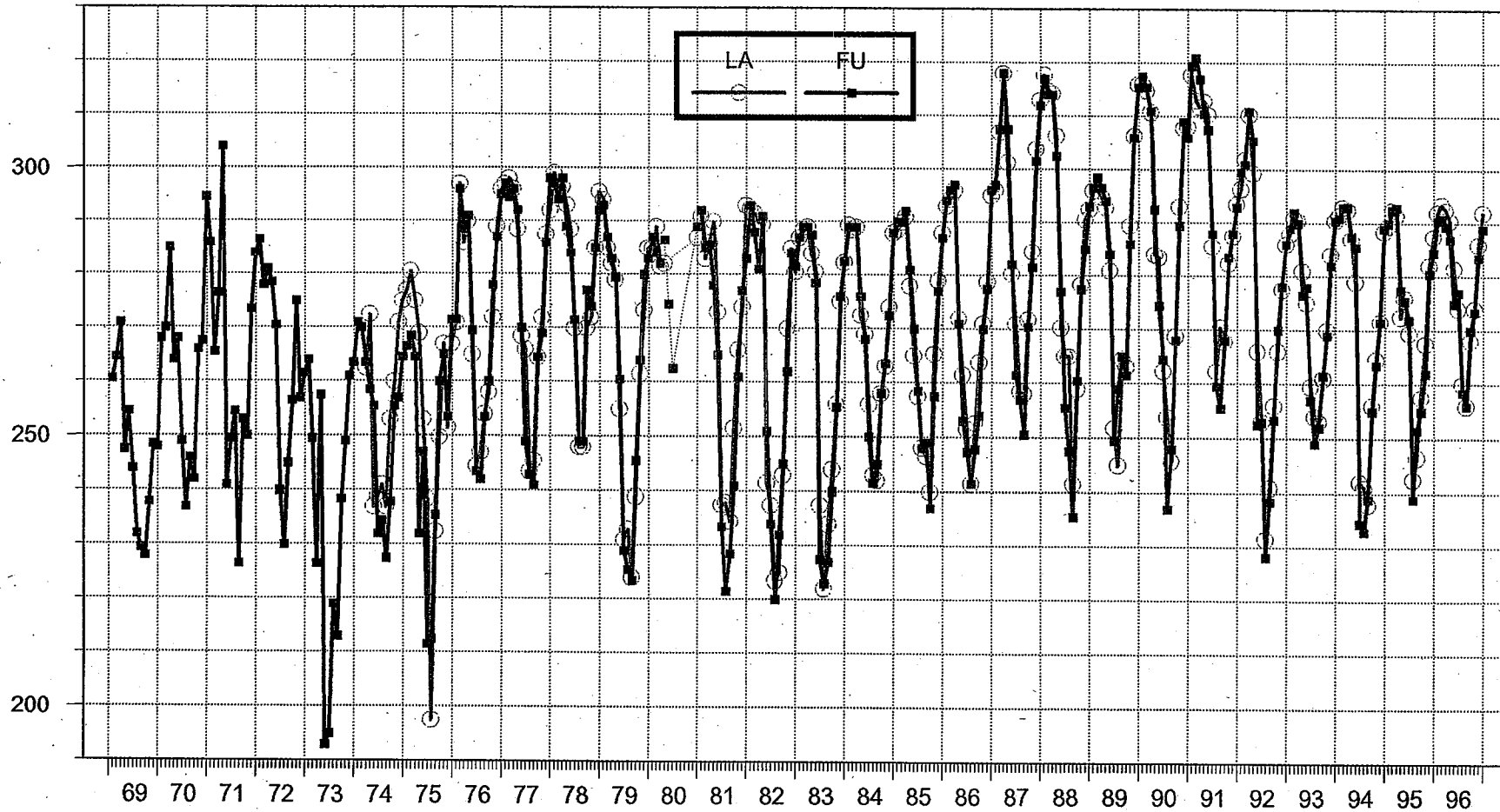
#### 4.4 Leitfähigkeit

Bedingt durch wechselnde Ionengehalte schwankt die elektrische Leitfähigkeit des Freiwassers etwa zwischen 190 und 340  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Der langjährige volumengewichtete Mittelwert (1970-1994) über alle Tiefen liegt bei rund 290  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Die größten jahreszeitlichen Schwankungen treten erwartungsgemäß in den oberflächennahen Zonen auf (Abb. 15; 16, oben). Dort gehen die gelösten Salzgehalte infolge der Einschichtung von verdünnten Zuflußwässern und wegen der Bildung sedimentierender Partikel (organische Substanz, Calcit) etwa ab Mai spürbar zurück. Die ab September allmählich tiefersinkende Sprungschicht führt zu einer laufenden Einmischung konzentrierterer Tiefenwässer und damit schrittweise wieder zu höheren Salzgehalten und steigenden Leitfähigkeiten in der Oberfläche. Wie schon beim Temperaturvergleich der beiden Stationen LA und FU erkannt, erfaßt die von oben nach unten fortschreitende Zirkulation an der Station FU die jeweils nächst tiefere Meßstufe stets einen Monat früher als in LA (Abb. 16 oben; vgl. Kap. 4.1).

Der durchschnittliche Jahresverlauf von 1976 bis 1994 zeigt aber auch, daß ein vollständiger winterlicher Konzentrationsausgleich der für die Leitfähigkeit maßgeblichen Salze regelmäßig nur in

Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]



**Abb. 15:** Mittelwerte der Leitfähigkeiten in 0-5 m Tiefe an den Stationen LA und FU. Ab September 1975 erfolgte die Messung an beiden Stationen innerhalb weniger Stunden, davor innerhalb weniger Tage.

Die überwiegend gute Übereinstimmung der Meßergebnisse an den beiden ca 10 km voneinander entfernten Stationen belegt die relativ ausgeglichene Horizontalverteilung der im Freiwasser gelösten Salze.

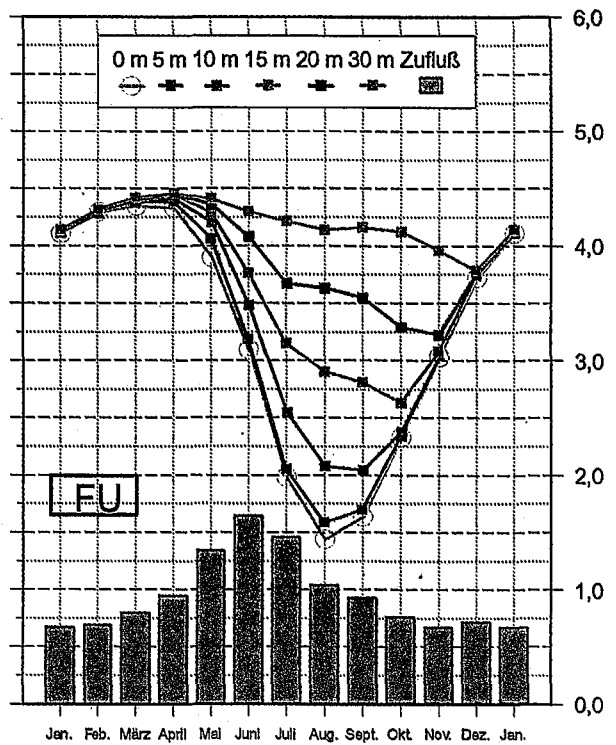
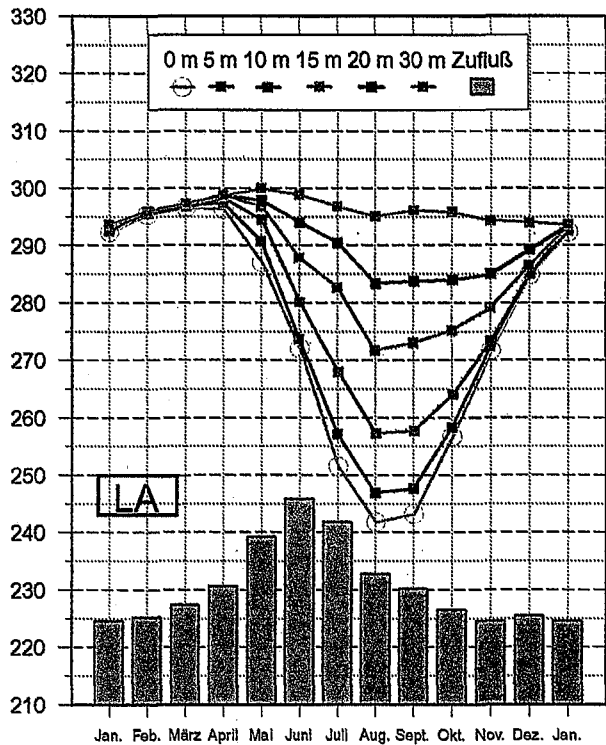
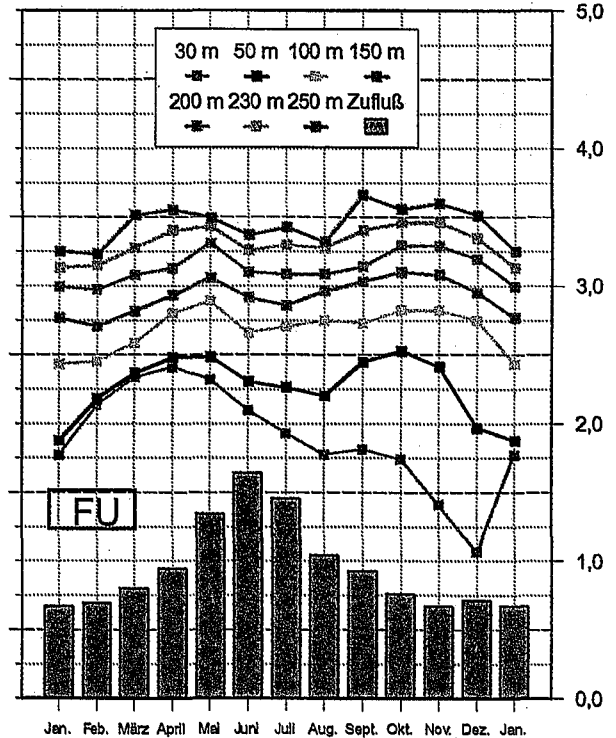
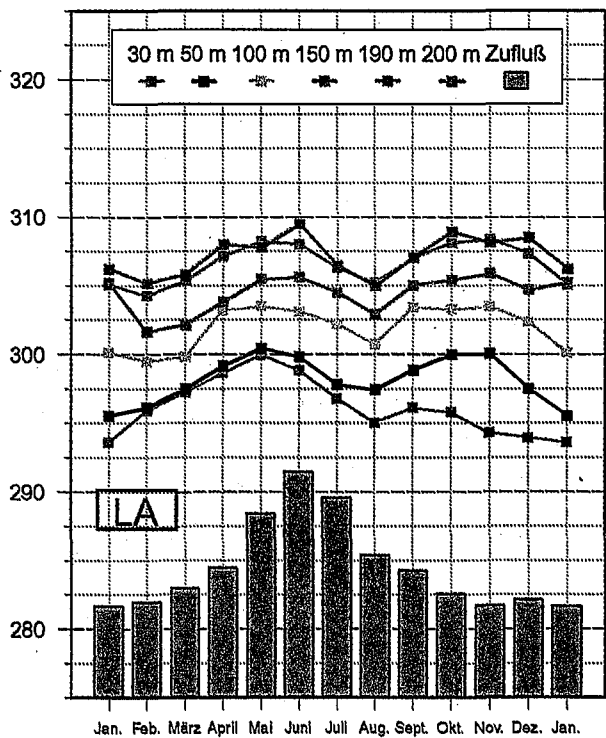
Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]Zufluß [ $\text{km}^3$ ]Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]Zufluß [ $\text{km}^3$ ]

Abb. 16: Durchschnittliche monatliche Leitfähigkeiten in verschiedenen Tiefen an den Stationen LA und FU und mittlerer monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee von 1976-1994.

In den großen Seetiefen bleibt der Konzentrationsausgleich der gelösten Salze auch während der winterlichen Vertikalzirkulation meist unvollständig (untere Bilder).

den oberen 50 Metern erfolgt. Unterhalb dieser Tiefe bleiben Leitfähigkeitsdifferenzen bis zum Seeboden hin meist ganzjährig bestehen (Abb. 16 unten).

Insgesamt zeigt der langfristige Trend einige abrupte Niveauänderungen, die möglicherweise auf methodische Fehler zurückzuführen sind (Abb. 15). So wurden bis Februar 1987 die Messungen mit einer Sonde vom Schiff aus und in der Folge mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät im Labor durchgeführt. Ähnlich unplausible Änderungen ergaben sich auch 1973 und Anfang 1976, deren Ursachen nicht bekannt sind. Aus diesem Grunde wird hier auf eine weitergehende Analyse der Ergebnisse verzichtet.

#### **4.5 Haptionen: Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Carbonat, Chlorid und Sulfat**

Nur wenige Stoffe im Freiwasser des Bodensees erreichen Konzentrationen im Milligrammbereich pro Liter. Zu ihnen zählen einige salzbildende Ionen, die unter dem Sammelbegriff "Haptionen" im folgenden dargestellt werden. Silikat und Nitrat gehören ebenfalls zu den höher konzentrierten Substanzen im Seewasser. Sie werden im Anschluß an dieses Kapitel gemeinsam mit anderen Pflanzennährstoffen besprochen.

##### Langjährige Entwicklung von Calcium und Magnesium

Die Konzentrationen fast aller Haptionen im Bodenseewasser sind primär geprägt durch die natürlichen geochemischen Verhältnisse im Einzugsgebiet des Sees. So führen kalk- und dolomithaltige Mineralien zu mittleren Calcium- und Magnesiumkonzentrationen von 1,2 mmol/l (48,2 mg/l) bzw. 0,33 mmol/l (8,0 mg/l) im Seewasser. Die im Einzelfall tatsächlich gemessenen Stoffgehalte dieser Ionen hängen jedoch immer sehr stark vom Ort und Zeitpunkt der Probenahme ab, weil Stoffumwandlungs- und Transportprozesse stets eine ungleiche Stoffverteilung im See verursachen.

Die Bestimmung der Calcium- und Magnesiumgehalte geschieht auf zweifache Art. Einerseits erfolgt seit 1976 eine Einzelbestimmung der Metalle mittels der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und

andererseits wird eine Summenbestimmung über eine komplexometrische Titration der Gesamthärte durchgeführt. Dabei werden auch weitere Erdalkalimetalle wie beispielsweise Strontium und Barium erfaßt. Der Strontiumgehalt im Seewasser beträgt mit rund 0,005 mmol/l nur etwa 3 Promille der Summe der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen. Die Bariumgehalte mit 0,0002 mmol/l und die Berylliumkonzentrationen mit  $10^{-6}$  mmol/l liegen nochmals erheblich darunter (STABEL, 1991; SINEMUS, 1996).

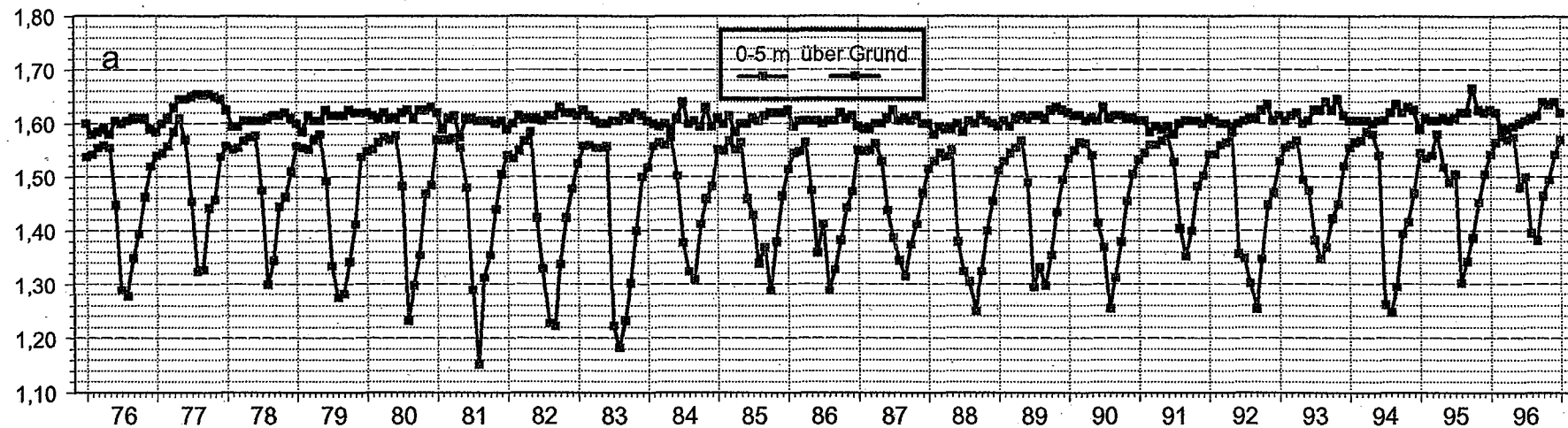
In Abbildung 17a sind die Mittelwerte aus 0 und 5 m Tiefe und die Einzelwerte der Härtebestimmung in 1 m über Grund an der Station FU dargestellt. Diese Abbildung zeigt zwar erhebliche Unterschiede bei den jährlichen Sommerminima an der Oberfläche, aber vergleichsweise geringe Schwankungen über Grund. Vor allem in der Tiefe zeigen die Härte-daten ein relativ konstantes Niveau von  $1,61 \pm 0,01$  mmol/l. Erkennbar ist auch ein von Jahr zu Jahr unterschiedlicher Konzentrationsausgleich zwischen den Oberflächen- und den Grundwerten. In Jahren mit guter Vertikalzirkulation nähern sich die Kurven im März/April stark an (z.B. 1978, 1981, 1984, 1991, 1992, 1994 und 1996). In Jahren mit unvollständiger Zirkulation bleibt die stoffliche Durchmischung hingegen sehr unvollständig (z.B. 1980, 1983, 1986, 1988-1990 und 1993).

Die 1977 über mehrere Monate hinweg gemessenen erhöhten Werte der Gesamthärte über Grund können nicht interpretiert werden. Da entsprechende Anstiege bei den Calcium- und Magnesium-Einzelbestimmungen nicht gefunden wurden, sind fehlerhafte Messungen nicht auszuschließen. Ungeachtet dieser Unsicherheit ist jedoch die Fehleranfälligkeit der Härtetitration relativ klein. Dies zeigt sich beispielsweise bei einem Vergleich der Gesamthärte-daten mit den über AAS-Einzelbestimmungen festgestellten Summen aus Calcium- und Magnesiumkonzentrationen (Abb. 17a und b). Die über die Härtemessung erfaßten Erdalkalimetallwerte lassen vor allem in der großen Meßtiefe einen sehr viel gleichförmigeren Verlauf erkennen, als die aus den Einzelbestimmungen gewonnenen Daten.

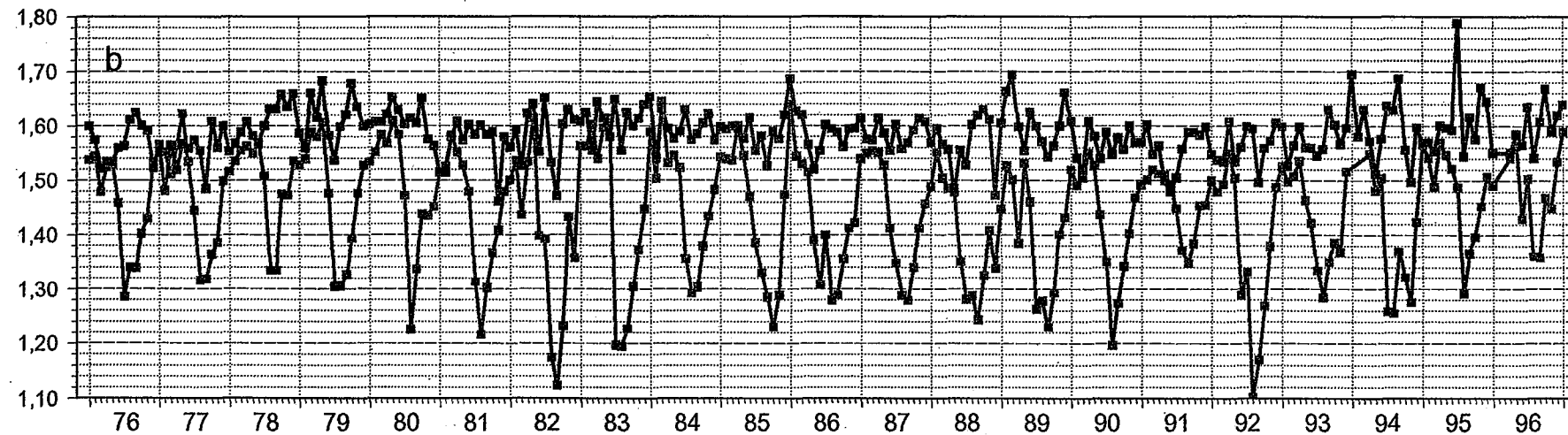
Dies gilt auch für den Vergleich der Jahresmittelwerte, die auf der Basis der FU-Daten berechnet wurden (Abb. 18a-c). Die Nichtberücksichtigung der Strontiumkonzentrationen spielt dabei keine Rolle, weil sie sich in diesen Darstellungen erst in der dritten Stelle hinter dem Komma bemerkbar macht. Die komplexometrische Titration der Gesamthärte ist deshalb besonders geeignet für Messungen über lange Zeiträume, wo es erfahrungsgemäß schwer ist,



Gesamthärte (titriert) [mmol/l]

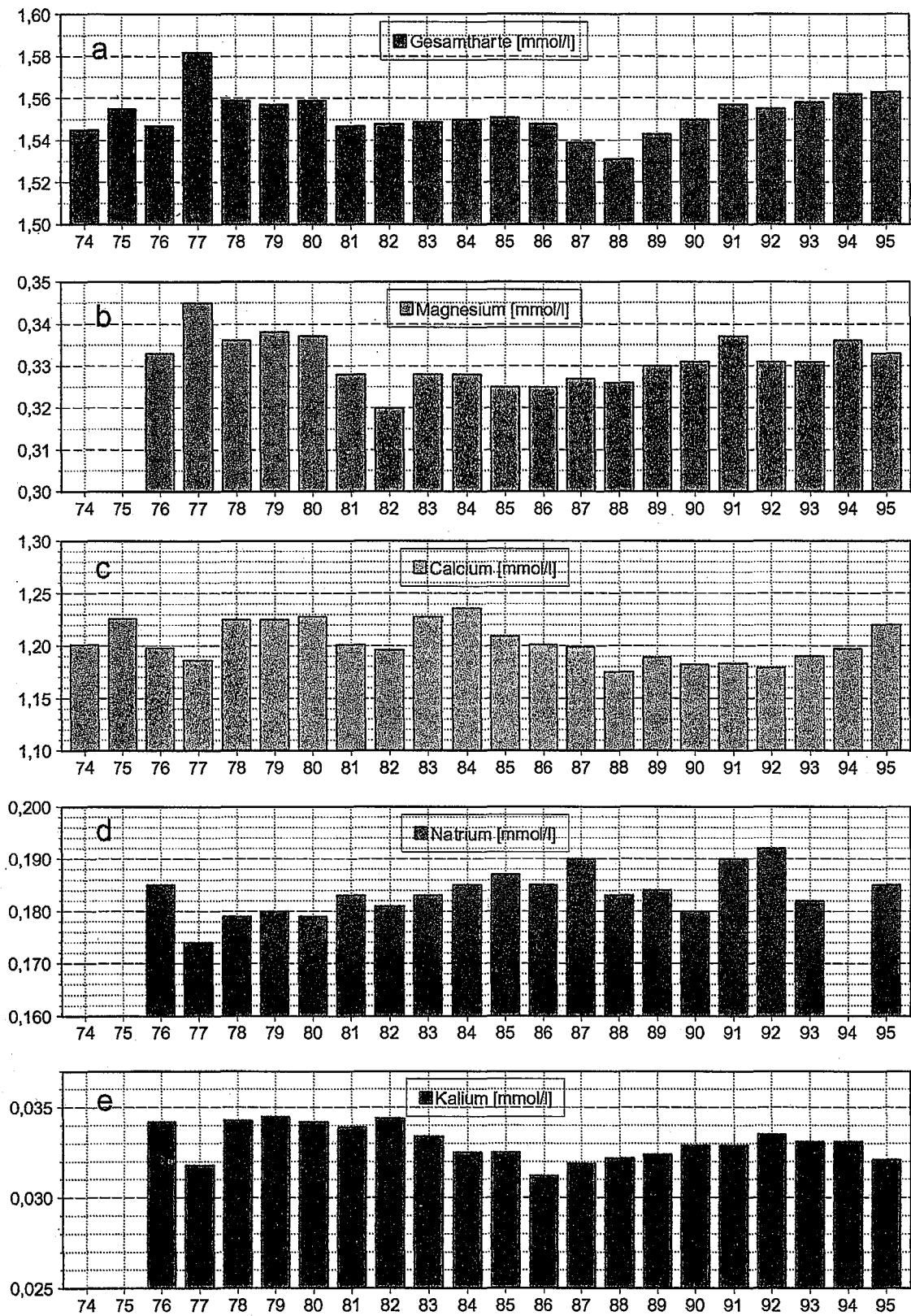


Calcium + Magnesium (AAS) [mmol/l]



**Abb. 17:** Titrierte Gesamthärten (a) und Summen der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen (b) in der Seeoberfläche (Mittelwerte aus 0 und 5 m Tiefe) und in 1 m über Grund an der Station FU.

Die geringere Streubreite bei der Gesamthärte ergibt sich aus der methodisch bedingten geringeren Standardabweichung der Titration im Vergleich zur AAS-Bestimmung (vgl. Abb. 21).



**Abb. 18:** Jahresmittelwerte von Gesamthärte (a), Magnesium (b), Calcium (c), Natrium (d) und Kalium (e); berechnet aus volumengewichteten Monatsmittelwerten von Profilen der Station FU.

immer gleichbleibende Voraussetzungen für höchste analytische Genauigkeit zu gewährleisten (vgl. Kap. 5.3).

#### Langjährige Entwicklung von Natrium und Kalium

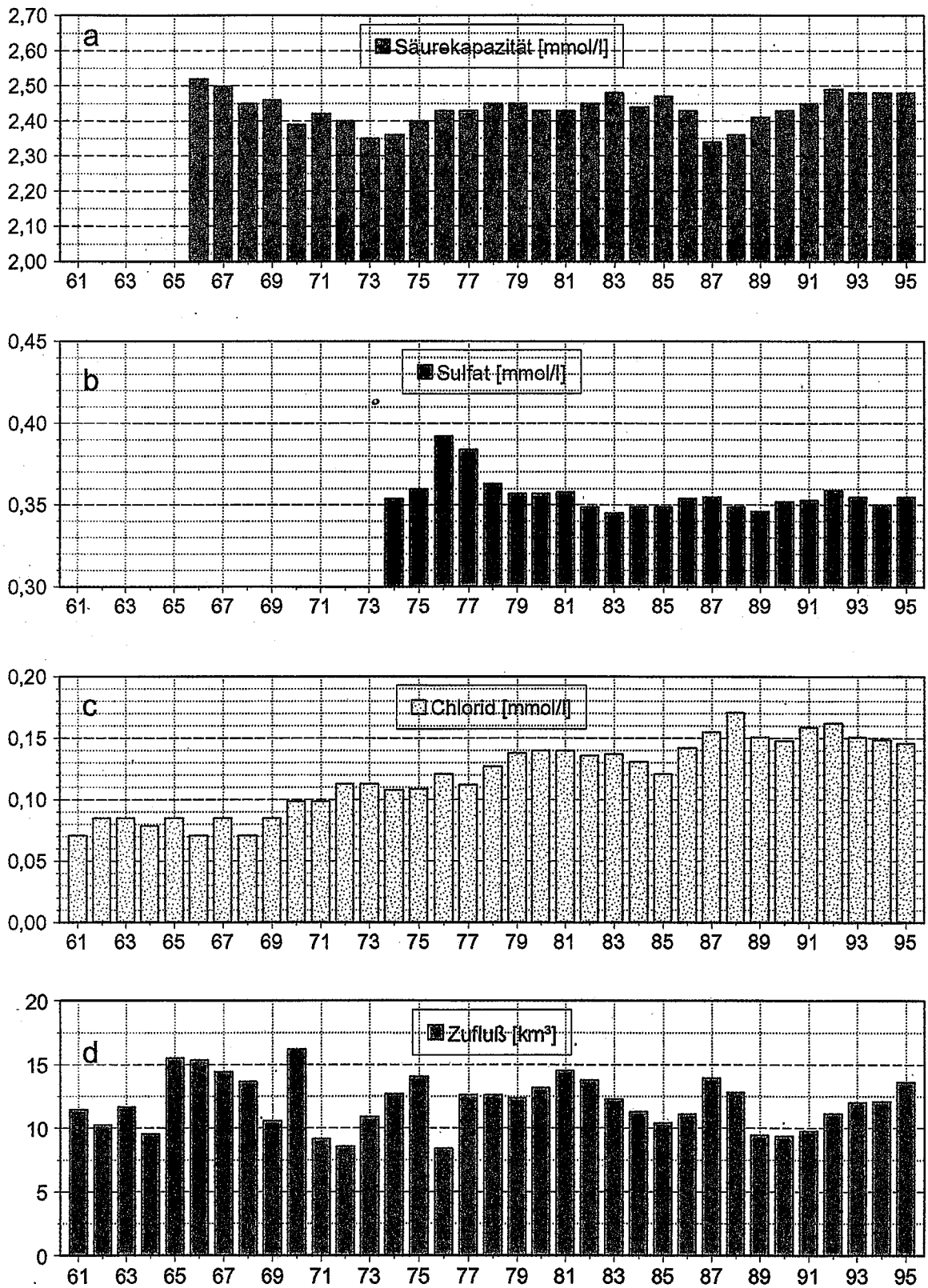
Die Entwicklung der Natrium- und Kaliumkonzentrationen verlief in den letzten 20 Jahren uneinheitlich (Abb. 18d und e), wobei das Natrium tendenziell eher zugenommen und das Kalium leicht abgenommen hat. Variiert werden die natürlichen Backgroundwerte durch wechselnde Witterungseinflüsse, aber auch durch anthropogene Quellen. In begrenzten Mengen gelangen die relativ mobilen Metalle unter anderem über geklärte und ungeklärte Abwässer sowie über die Abschwemmung aus landwirtschaftlich genutzten Flächen in den See. Zusätzliches Natrium dürfte vor allem aber aus der winterlichen Straßensalzung stammen (siehe Chlorid).

#### Langjährige Entwicklung von Carbonat, Sulfat und Chlorid

Vergleichbar den Kationen sind auch die Gehalte der vorherrschenden Anionen im Seewasser - mit Ausnahme von Chlorid - in erster Linie ein Spiegelbild der natürlichen mineralischen Zusammensetzung der Böden im Einzugsgebiet. Im langjährigen Mittel schwankten die Gehalte von Carbonat um 2,43 mmol/l (148 mg/l als  $\text{HCO}_3^-$ ) und die von Sulfat um 0,36 mmol/l (34,6 mg/l), hingegen nahmen die Chloridkonzentrationen von 0,07 (2,5 mg/l) auf 0,15 mmol/l (5,3 mg/l) zu (Abb. 19).

Vereinfachend wird hier von Carbonat gesprochen. Tatsächlich wird jedoch die Säurekapazität  $K_{s,4,3}$  bestimmt, die außer dem "echten" Carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  und Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$  noch weitere schwache Basen erfaßt. Obwohl die angewandte Methode eine Differenzierung zwischen einzelnen Verbindungen nicht zuläßt, kann davon ausgegangen werden, daß im Bodenseewasser mit der Säurekapazität - auch SBV (Säurebindevermögen) oder m-Wert genannt - überwiegend Hydrogencarbonationen analysiert werden. Der Anteil des Hydrogencarbonats im Kalk-/Kohlensäuregleichgewicht beträgt im pH-Bereich von 7,5 bis 9,0 stets über 80 Molprozent (s.u. und Kap. 4.3).

Unter Vernachlässigung der schwachen organischen Säuren ergeben sich im Bodenseewasser nach einer Modellrechnung mit teilweise extremen, aber realistischen Meßwerten für den pH und die Säure-



**Abb. 19:** Jahresmittelwerte von Säurekapazität (a), Sulfat (b) und Chlorid (c), berechnet aus volumengewichteten Monatsmittelwerten von Profilen der Station FU, sowie jährlicher Gesamtzufluß zum Obersee (d).

kapazität folgende Eckdaten für die Gehalte anorganischer Kohlenstoff-Verbindungen (ROSSKNECHT, 1977):

| pH-Wert | $K_{s\ 4,3}$<br>mmol/l | $CO_2$<br>Molare | $HCO_3^-$<br>Anteile (%) | $CO_3^{2-}$<br>(%) | Summe anorg.C<br>mmol/l (ohne $CaCO_3$ ) |       |
|---------|------------------------|------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------------------|-------|
| 8,01    | 2,44                   | 2,4              | 97,1                     | 0,4                | 2,49                                     | (I)   |
| 9,00    | 1,90                   | 0,2              | 83,4                     | 4,2                | 1,64                                     | (II)  |
| 7,50    | 2,60                   | 8,2              | 91,6                     | 0,1                | 2,83                                     | (III) |

Das Fallbeispiel (I) verwendet für die Berechnung die langjährigen Mittelwerte. Beispiel (II) beschreibt eine extreme Produktionsphase im Sommer nahe der Seeoberfläche und (III) entspricht einer intensiven Abbausituation in Grundnähe im Herbst. Die größere Abweichung zwischen Säurekapazität und der Summe aus den anorganischen Kohlenstoffverbindungen im Beispiel (II) ergibt sich durch die realistische Annahme einer zusätzlich vorhandenen Menge von 0,2 mmol/l partikulärem Kalk unter diesen Bedingungen.

Vergleicht man die durchschnittlichen Seewasserkonzentrationen der Jahre 1976-1984 mit jenen der Jahre 1985-1993, so ergeben sich für alle Hauptionen, mit Ausnahme von Natrium und Chlorid, leichte Abnahmen zwischen 0,5 und 3,5 %. Wegen der witterungsbedingt stark schwankenden Zuflußkonzentrationen können hieraus keine weiterreichenden Schlüsse gezogen werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß eine verminderte erodierende Wirkung der im jüngeren Zeitabschnitt nicht mehr so sauren Niederschläge an diesem Ergebnis mitwirkt. Von 1976-1992 nahmen die Schwefeldioxid-Emissionen beispielsweise in Baden-Württemberg von knapp 300.000 Tonnen allmählich auf rund 80.000 Tonnen ab (LfU, 1995).

Im Gegensatz zu den meisten Hauptionen zeigen die Chloridkonzentrationen in den letzten Jahrzehnten einen steigenden Trend (Abb. 19c). Von 1961 bis 1995 verdoppelte sich der Wert von 0,07 mmol/l (2,5 mg/l) auf ca. 0,15 mmol/l (5,2 mg/l). Die Ursachen für diesen Anstieg gehen auf wachsende anthropogene Chloridemissionen aus Haushalten, Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft zurück. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, daß mit einer gewissen Zeitverzögerung sowohl in den Jahren nach dem Spikesverbot für Autoreifen (1975) als auch nach den harten Wintern von 1985 bis 1987 jeweils deutliche Zunahmen zu verzeichnen waren. Dies kann mit einer verstärkten Straßensalzung in Verbindung gebracht werden, zumal auch das weniger mobile Natrium diesem Verlauf näherungs-

weise gefolgt ist. Nach dem vorläufigen Höchststand im Jahre 1988 mit 0,17 mmol/l (6,1 mg/l) hat sich der Chloridgehalt bis 1995 schrittweise auf 0,15 mmol/l ermäßigt. Möglicherweise ist dies ein Indiz für ein umweltbewußteres Verhalten, insbesondere bei der Straßensalzung.

### Beeinflussung der Konzentrationen der Hauptionen durch die autochthone Calcitfällung und durch Zuflüsse

Ergänzend zu den langjährigen Entwicklungen der Hauptionen im Freiwasser des Obersees sind auch kurzfristige Veränderungen interessant. Sie entstehen vor allem durch die witterungsbedingten saisonalen Rhythmen, die praktisch alle seeinternen Stoffumwandlungen und Stofftransporte prägen. Wie das Wetter, variieren sie innerhalb gewisser Grenzen von Jahr zu Jahr.

Jährlich wiederkehrende Konzentrationsänderungen der Hauptionen sind insbesondere das Ergebnis der folgenden Stoffumwandlungs- und Transportmechanismen:

1. Aufbau und Abbau von Stoffen, insbesondere die Bildung von sedimentierfähigen Partikeln (z.B. Algen und Calcit).
2. Laterale Einschichtung von Zuflußwässern, einschließlich sedimentierfähiger Flußschwebstoffe.
3. Vertikaler und lateraler Transport sowie Durchmischung von Seewasserkörpern (Vertikalzirkulation, Konvektion).

Wegen der ständigen Überlagerung mehrerer Effekte, die sich in ihrer Wirkung aufheben oder auch addieren können, läßt sich der Einfluß einer einzelnen Ursache auf ein Meßergebnis aus den vorliegenden Befunden praktisch nie exakt quantifizieren. Die diversen Hauptionen sind jedoch von den oben genannten Prozessen unterschiedlich stark betroffen. Über längere Meßzeiträume kristallisieren sich deshalb typische räumliche und zeitliche Verteilungsmuster in den Konzentrationsgängen heraus, die eine differenziertere Interpretation ermöglichen. Im folgenden wird versucht, aus der Struktur einzelner Jahresgänge die dominierenden Einflüsse auf den jeweiligen Parameter abzuleiten.

Die Gehalte an Calcium und anorganischem Kohlenstoff im Freiwasser

ser werden durch die autochthone Calcitfällung in erheblichem Maße geprägt (ROSSKNECHT, 1976, 1977 und 1980). Die bevorzugte Bildung der Calcitkristalle in der wachstumsintensiven Oberflächenschicht und ihre anschließende Sedimentation führen zu einer sukzessiven sommerlichen Abnahme der Calcium- und Hydrogencarbonatgehalte von etwa 30 m Tiefe zur Oberfläche hin (Abb. 20). Gleichzeitig steigen vom Frühjahr bis zum Herbst die Konzentrationen im Hypolimnion und über Grund an. Hier führt eine teilweise Rücklösung der Calcitkristalle, insbesondere in der säurereicheren Wasser-/Sediment-Grenzschicht, zu einer Zunahme\*).

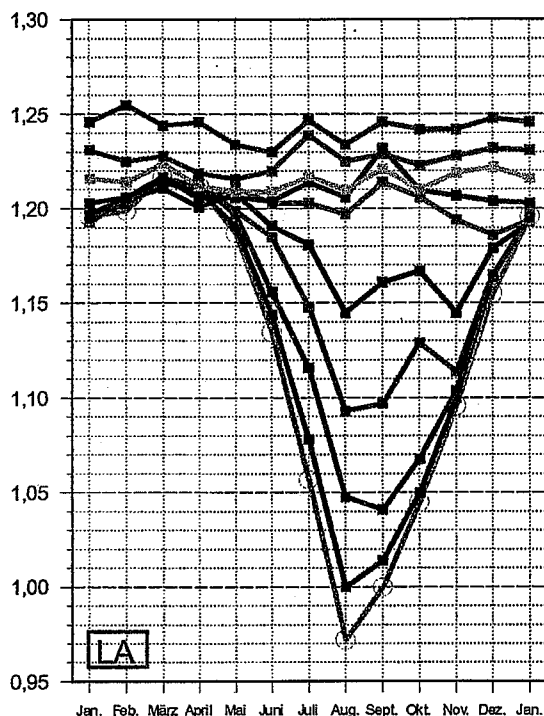
Die größte Analogie zu diesem streng tiefenabhängigen Konzentrationsgefälle von Calcium und Hydrogencarbonat zeigt das Sulfat (Abb. 22, oben). Die relative Schwerlöslichkeit von Calciumsulfat führt hier offenbar zu einer spürbaren Mitfällung im Calcit. Allerdings wird eine dem Calcit entsprechende Zunahme im tiefen Hypolimnion nicht beobachtet. In LA in 200 m und in FU in allen größeren Tiefen wird im Gegenteil eine herbstliche Abnahme registriert. Sie kann auf Verdünnungseffekte durch Zuflußwasser, vor allem aber, wie beim Nitrat, auf bakterielle Reduktionsprozesse in grundnahen Bereichen zurückgehen (BAK & PFENNIG, 1991). Wegen der, am unruhigen Kurvenverlauf erkennbaren, vergleichsweise großen Ungenauigkeit der analytischen Bestimmung ist eine sichere Interpretation jedoch nicht möglich. Das gilt auch für ein oberflächennahes Minimum in LA und in FU im März.

Eine ähnlich abgestufte Verarmung wie die Erdalkaliionen und das Sulfat erfahren auch die Pflanzennährstoffe, die anschließend im Kapitel 4.6 besprochen werden. Am Beispiel des Nitrats soll jedoch vorab ein typischer Jahresgang eines Nährstoffes den Ionen, die an der Calcitfällung beteiligt sind, gegenübergestellt werden (Abb. 22, unten). Auch das Nitrat zeigt die größte Konzentrationsabnahme unmittelbar in der Oberfläche von 0 bis 5 m Tiefe. Ein entscheidender Unterschied zum Sulfat liegt aber in der zeitlichen Entwicklung dieses Minimums.

---

\*) Wegen der höheren Meßgenauigkeit der Härtetitration gegenüber der AAS-Einzelbestimmung von Calcium und Magnesium (vgl. Abb 21 oben und unten) wird der Sachverhalt eindeutiger, wenn anstelle der schwankenden Calciumwerte (Abb. 20 oben) die stetiger verlaufenden Gesamthärtekurven betrachtet werden (Abb. 21 oben).

Calcium [mmol/l]

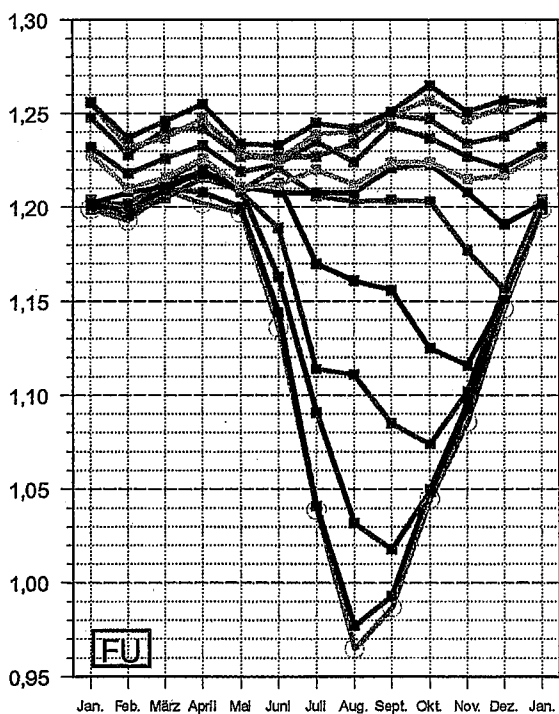


Tiefe [m]:

0 5 10 15 20 30 50 100 150 200

LA

Calcium [mmol/l]

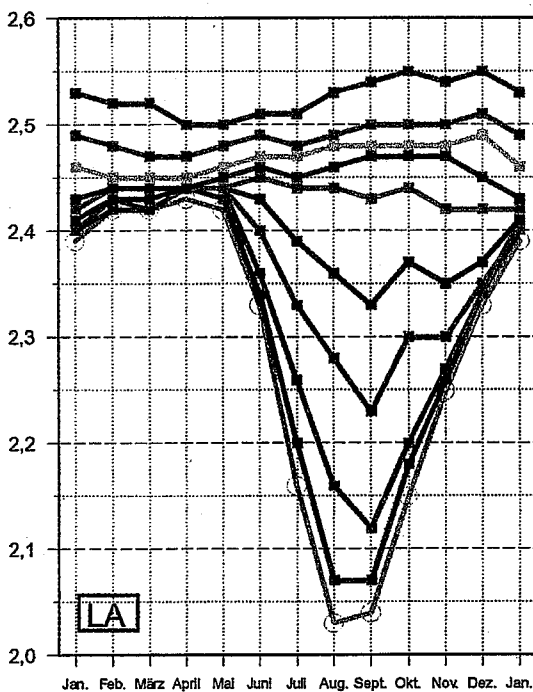


Tiefe [m]:

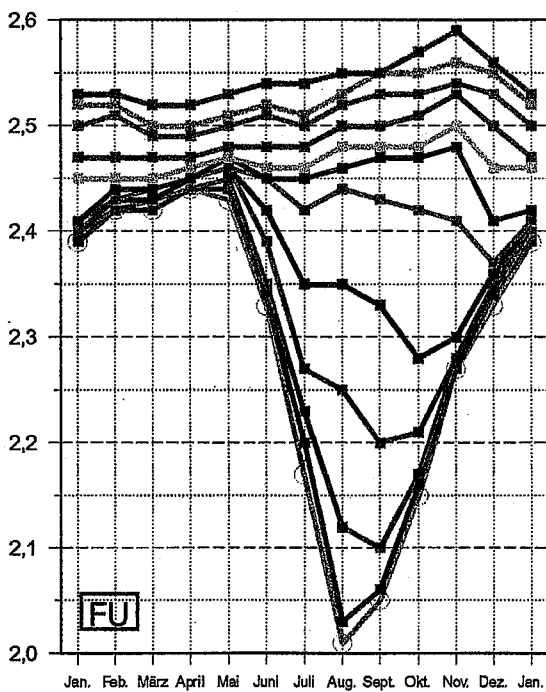
0 5 10 15 20 30 50 100 150 200 230 250

FU

Säurekapazität [mol/l]



Säurekapazität [mol/l]

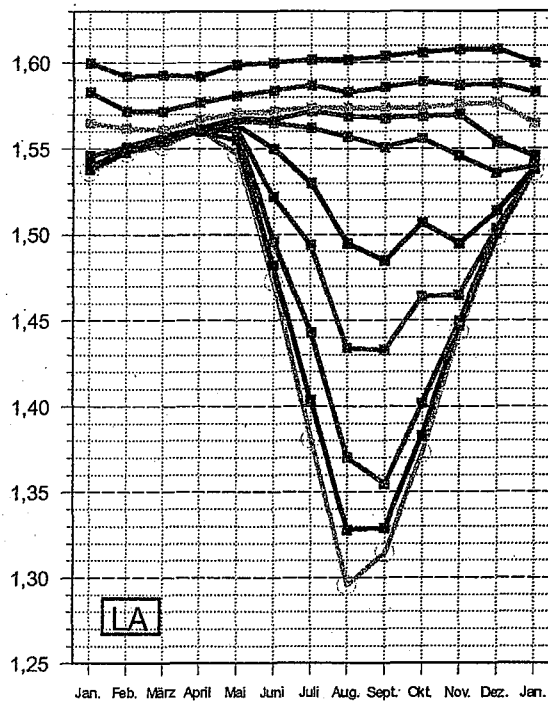


**Abb. 20:** Durchschnittliche monatliche Calciumgehalte und Säurekapazitäten von 1976 - 1993 an den Stationen LA und FU.

Vor allem die autochthone Calcitfällung und die Hochwässer des Alpenrheins verursachen die Konzentrationsabnahmen der beiden Parameter von Mai bis August in den oberen Wasserschichten. Anschließend sorgt die Vertikalzirkulation für einen zunehmenden Konzentrationsausgleich von der Oberfläche zu den größeren Tiefen hin.

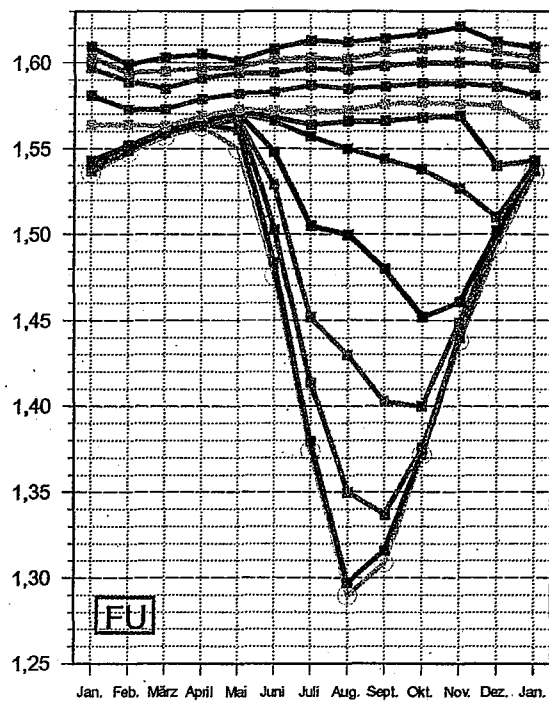


Gesamthärte [mmol/l]



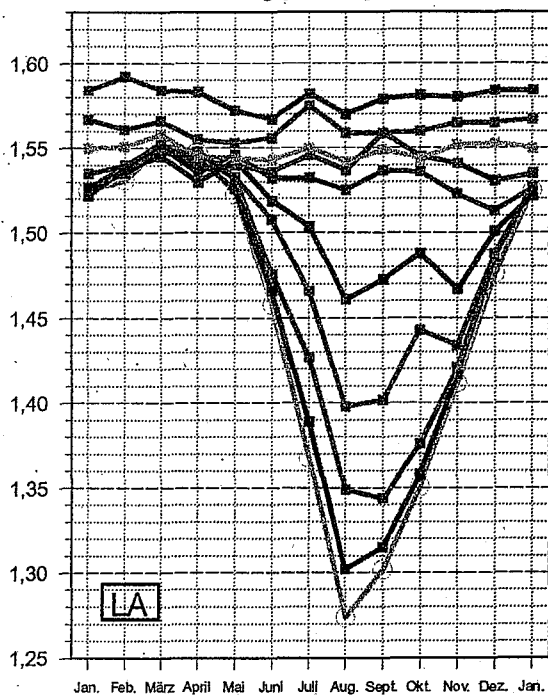
Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 200  
**LA**

Gesamthärte [mmol/l]



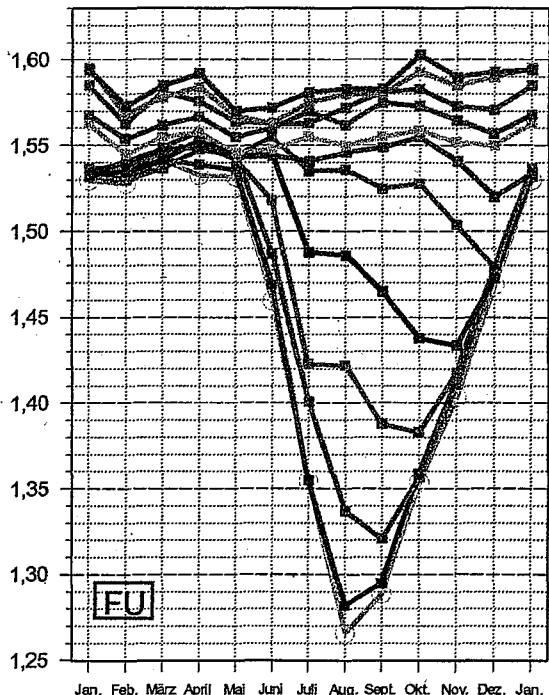
Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 200 230 250  
**FU**

Summe aus Ca und Mg [mmol/l]



**LA**

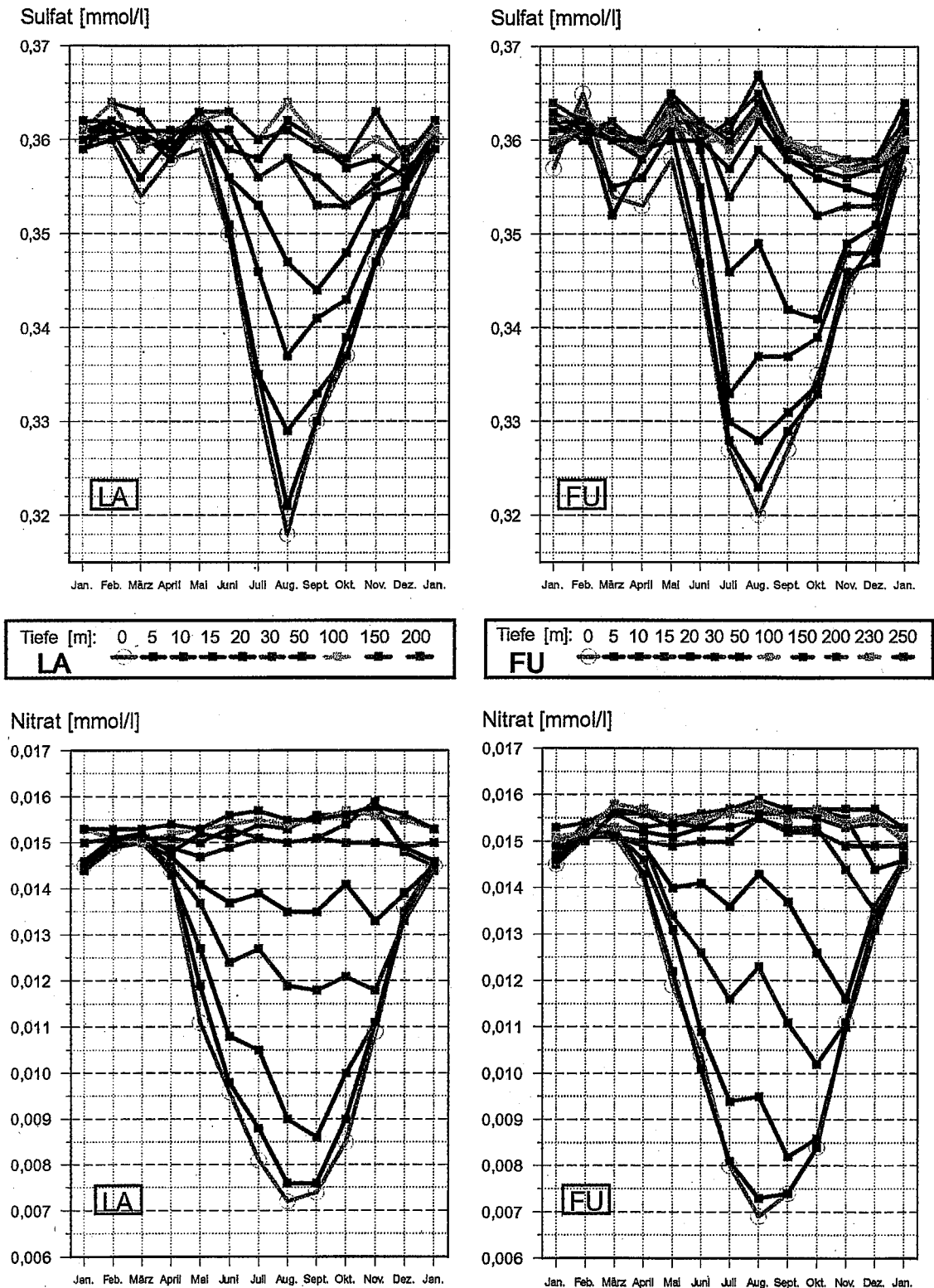
Summe aus Ca und Mg [mmol/l]



**FU**

Abb. 21: Durchschnittliche Gesamthärten (Titration) und Summen aus Calcium und Magnesium (AAS-Bestimmungen) von 1976 - 1993 an den Stationen LA und FU.

Infolge der methodisch bedingten geringeren Standardabweichung der Titration im Vergleich zur AAS-Bestimmung zeigen die Kurven in den beiden oberen Bildern einen weniger sprunghaften Konzentrationsverlauf, obwohl die Messungen praktisch zu gleichen Ergebnissen führen sollten.



**Abb. 22:** Durchschnittliche monatliche Sulfat- und Nitratgehalte von 1976 - 1993 an den Stationen LA und FU.

Die Jahresgänge der Sulfatkurven in den oberen Wasserschichten gleichen jenen des Calciums und der Säurekapazität. Offensichtlich werden erhebliche Sulfatmengen im Calcit mitgefällt. Die oberflächennahen Nitratnahmen als Folge der Algenproduktion werden bereits zwei Monate vor einer Verdünnung durch Flußwässer wirksam.

Während das Nitrat schon im April eine leichte und im Mai bereits eine erhebliche Zehrung erfährt, erfolgt eine spürbare Abnahme von Calcium, Carbonat und Sulfat meist erst im Juni. Erst dann hat sich eine ausreichende Kalkübersättigung aufgebaut, die in größerem Umfang zur Ausfällung von partikulärem Kalk führt. Außerdem konnte bereits früher gezeigt werden, daß sich die Calcitfällung selbst im Anschluß an starke Algenentwicklungen mit hohen Kalkübersättigungen, wegen Hemmung der Kristallbildung, um einige Wochen verzögern kann (ROSSKNECHT, 1977, 1980).

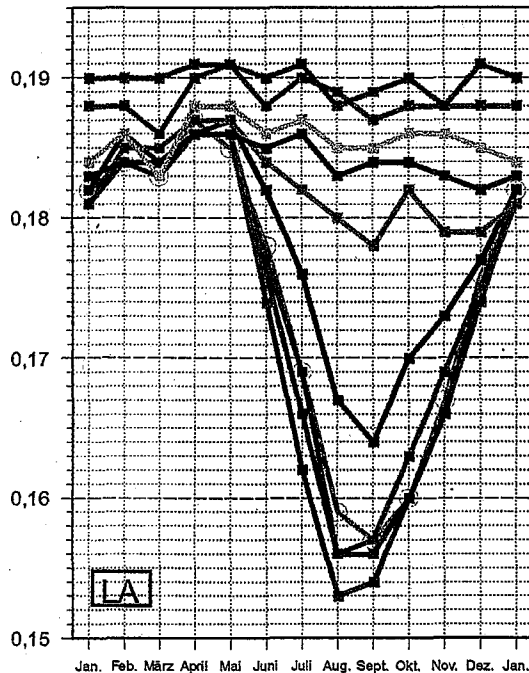
Ein ganz anderer Befund ergibt sich, wenn man die Struktur der tiefenabhängigen Verarmung der Natrium- und Chloridgehalte betrachtet (Abb. 23). Hier fehlt die typische schrittweise Abnahme von etwa 30 m Tiefe zur Oberfläche hin. Die geringsten Konzentrationen werden den Sommer über tendenziell eher in 10 m als in 0 m Tiefe gefunden (vgl. auch Abb. 54). Insgesamt werden aber vor allem ab August/September in den Meßtiefen von 0 bis etwa 15 m größenordnungsmäßig vergleichbare Konzentrationen gemessen, obwohl zu diesem Zeitpunkt bei weitem noch keine homotherme Struktur erreicht ist (Abb. 4).

In den Abbildungen 24a/b und 25a/b werden die seit 1975 monatlich gemessenen Einzelwerte der Calcium- und Natriumgehalte sowie der Säurekapazität und von Chlorid einander gegenübergestellt. Zusätzlich sind in den Abbildungen die Temperaturen und die gesamten dem Obersee zugeführten Zuflußmengen enthalten (GURTZ et al, 1997). Der besseren Übersicht wegen beschränkt sich die Graphik auf die Werte aus 0 und 15 m Tiefe. In dieser Darstellung tritt die stärkere Abnahme der beiden calcitbildenden Ionen in 0 m gegenüber 15 m nochmals deutlich hervor. Im Gegensatz hierzu sind die Natrium- und Chloridverläufe in 0 und 15 m Tiefe, von einigen Ausnahmen abgesehen, über weite Phasen nahezu identisch.

Neben diesen grundsätzlichen Informationen zeigen die Abbildungen 24a/b und 25a/b aber noch weitere Details. Beispielsweise spielte die Verdünnung durch Zuflußwasser im abflußschwachen Trockenjahr 1976 keine große Rolle. Deshalb fehlte auch das sommerliche Minimum beim Natrium fast völlig.

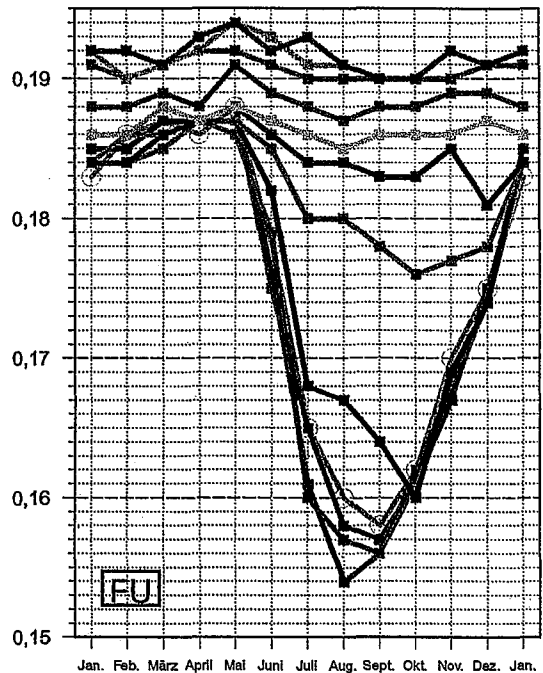
Weiterhin indizieren geringe sommerliche Temperaturunterschiede zwischen 0 und 15 m außergewöhnlich starke witterungs- und zuflußbedingte Durchmischungseffekte. Solche Ereignisse äußern sich in einer Annäherung der Konzentrationen beim Calcium und Carbonat

Natrium [mmol/l]



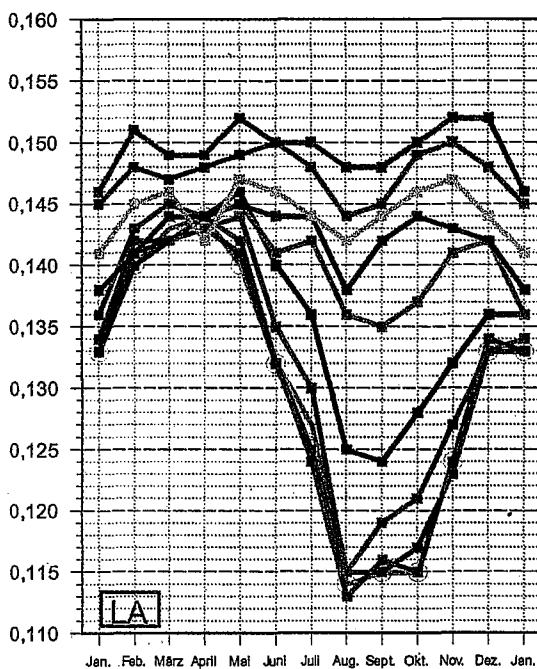
Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 200  
LA

Natrium [mmol/l]



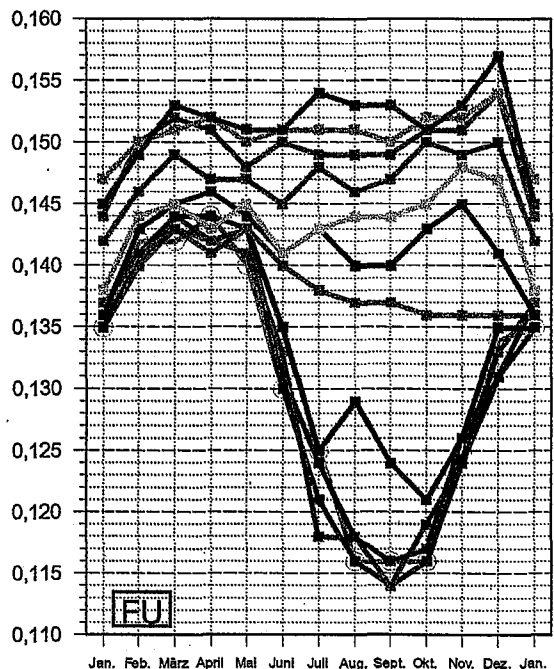
Tiefe [m]: 0 5 10 15 20 30 50 100 150 200 230 250  
FU

Chlorid [mmol/l]



Jan. Feb. März April Mai Juni Juli Aug. Sept. Okt. Nov. Dez. Jan.

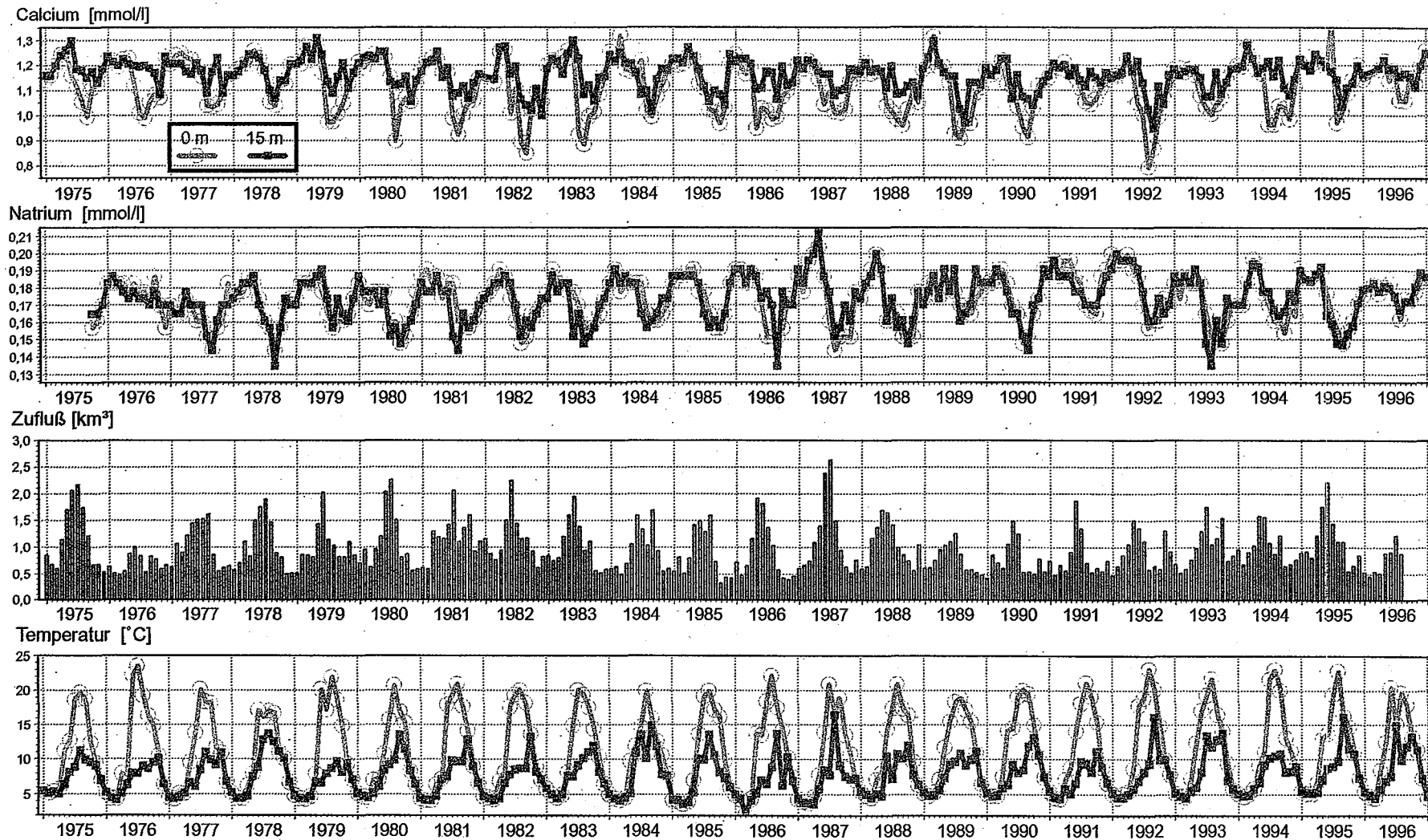
Chlorid [mmol/l]



Jan. Feb. März April Mai Juni Juli Aug. Sept. Okt. Nov. Dez. Jan.

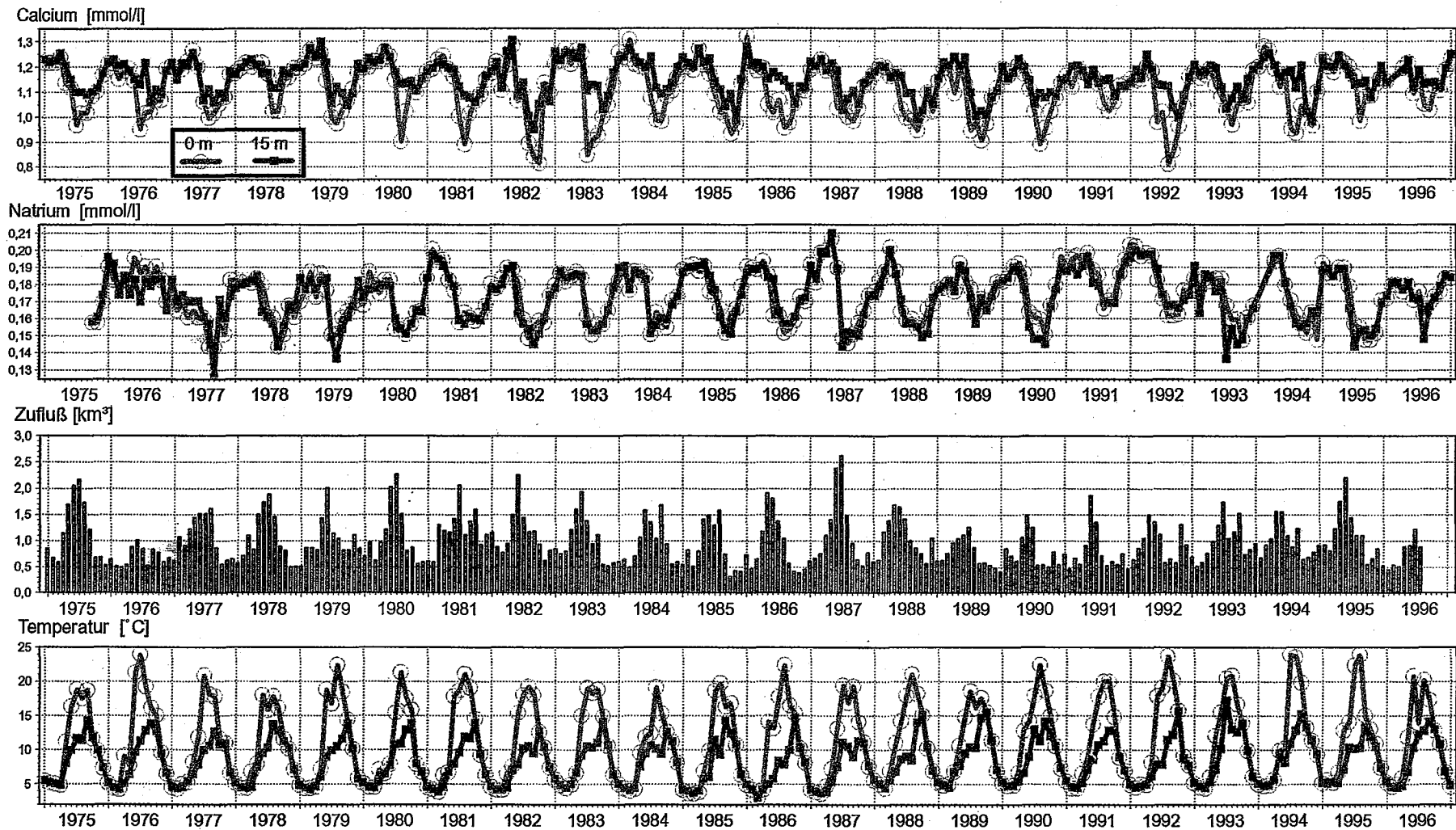
Abb. 23: Durchschnittliche Natrium- und Chloridgehalte von 1976-1993 an den Stationen LA und FU.

Im Gegensatz zu jenen gelösten Stoffen, die auch durch einen Einbau in sedimentierende Partikel abnehmen (z.B. in Algen und Calcit; vgl. Abb. 20-22), werden die Natrium- und Chloridkonzentrationen im wesentlichen nur durch die Hochwässer des Alpenrheins verdünnt. In den Meßtiefen von 0-15 m fehlen deshalb die sukzessiven Konzentrationsabnahmen zur Seeoberfläche hin, die z.B. für Nährstoffe typisch sind (vgl. Nitrat, Abb. 22).



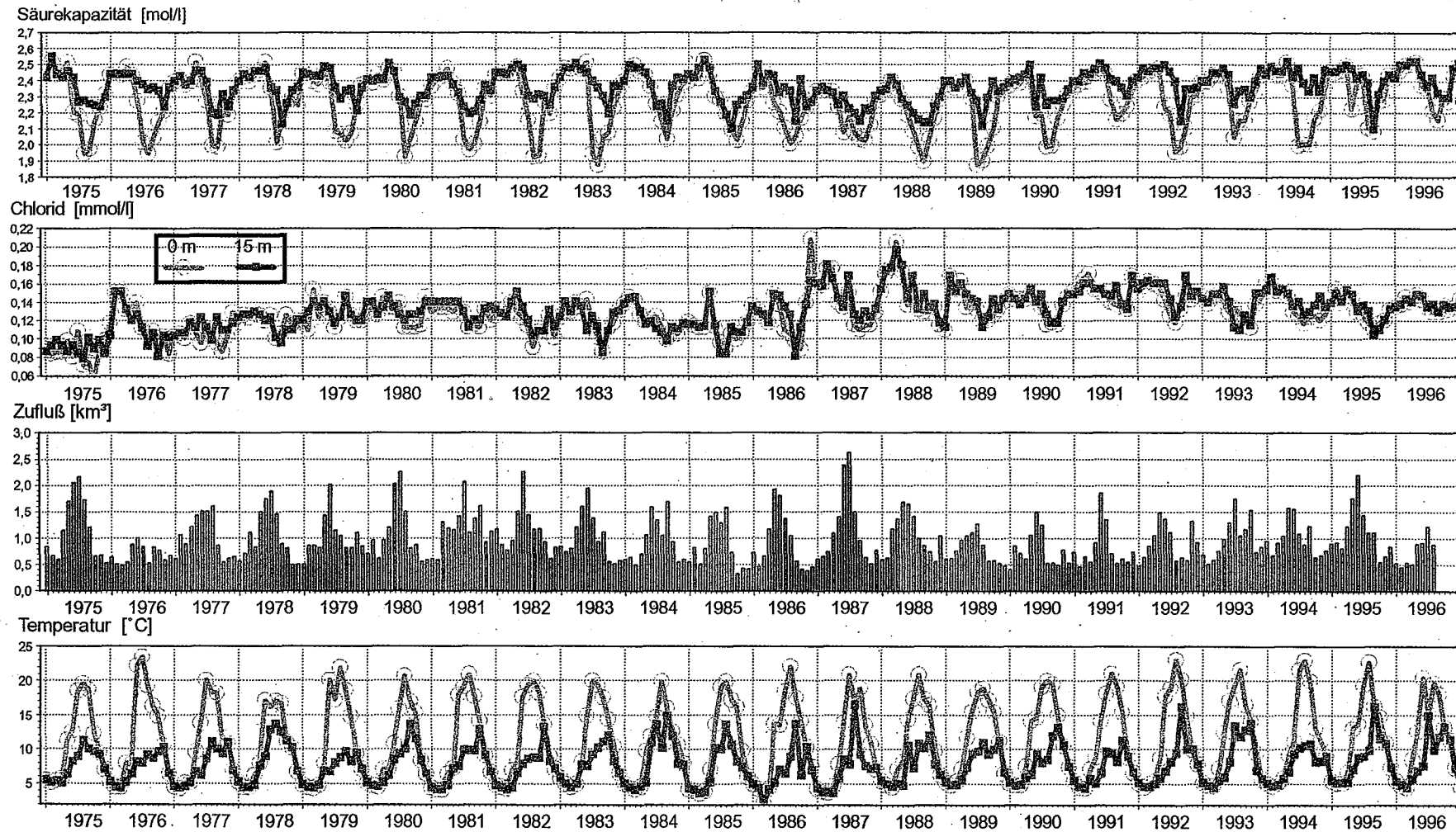
**Abb. 24a:** Calcium- und Natriumgehalte sowie Temperaturen in 0 und 15 m Tiefe an der Station LA von 1975-1996; außerdem monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

Während die sommerlichen Calciumminima in 0 m deutlich stärker ausgeprägt sind als in 15 m (Verdünnung durch Zuflüsse *und* zusätzliche Verluste durch Calcitfällung in den oberflächennahen Zonen), zeigen die Natriumkonzentrationen in 0 und 15 m einen ähnlichen Verlauf (nur Verdünnung durch Zuflußwasser, bei weitgehender Durchmischung in 0-15 m Tiefe in Seemitte).



**Abb. 24b:** Calcium- und Natriumgehalte sowie Temperaturen in 0 und 15 m Tiefe an der Station FU von 1975-1996; außerdem monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

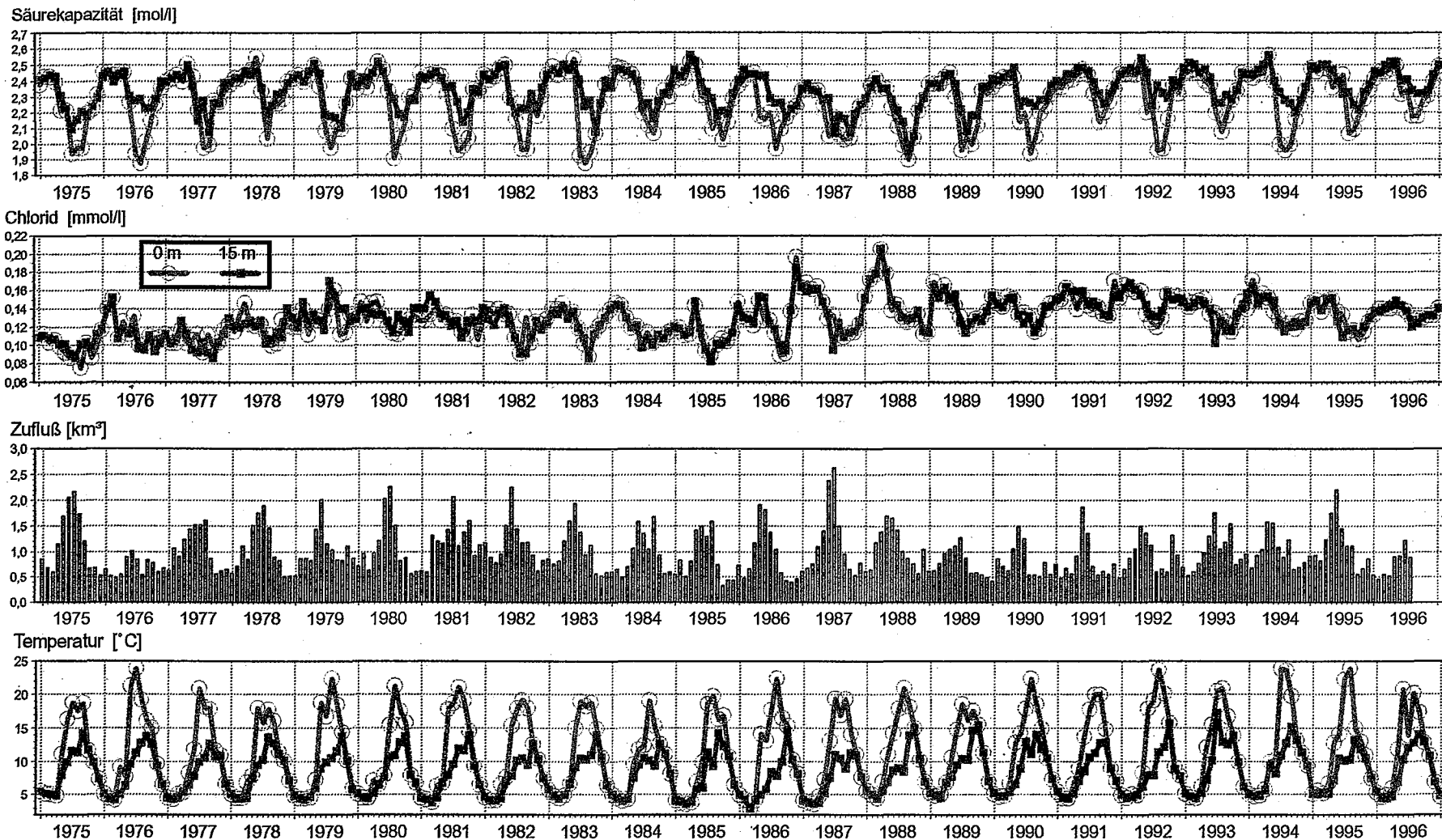
Während die sommerlichen Calciumminima in 0 m deutlich stärker ausgeprägt sind als in 15 m (Verdünnung durch Zuflüsse *und* zusätzliche Verluste durch Calcitfällung in den oberflächennahen Zonen), zeigen die Natriumkonzentrationen in 0 und 15 m einen ähnlichen Verlauf (nur Verdünnung durch Zuflußwasser, bei weitgehender Durchmischung in 0-15 m Tiefe in Seemitte).



**Abb. 25a:** Säurekapazitäten und Chloridgehalte sowie Temperaturen in 0 und 15 m Tiefe an der Station LA von 1975-1996; außerdem monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

Während die sommerlichen Minima der Säurekapazität in 0 m deutlich stärker ausgeprägt sind als in 15 m (Verdünnung durch Zuflüsse und zusätzliche Verluste durch Calcitfällung in den oberflächennahen Zonen), zeigen die Chloridkonzentrationen in 0 und 15 m einen ähnlichen Verlauf (nur Verdünnung durch Zuflußwasser, bei weitgehender Durchmischung in 0-15 m Tiefe in Seemitte).





**Abb. 25b:** Säurekapazitäten und Chloridgehalte sowie Temperaturen in 0 und 15 m Tiefe an der Station FU von 1975-1996; außerdem monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

Während die sommerlichen Minima der Säurekapazität in 0 m deutlich stärker ausgeprägt sind als in 15 m (Verdünnung durch Zuflüsse und zusätzliche Verluste durch Calcitfällung in den oberflächennahen Zonen), zeigen die Chloridkonzentrationen in 0 und 15 m einen ähnlichen Verlauf (nur Verdünnung durch Zuflußwasser, bei weitgehender Durchmischung in 0-15 m Tiefe in Seemitte).



(Säurekapazität) in 0 und 15 m Tiefe. Dies wird beispielsweise an der Station LA im Juli bzw. August der Jahre 1978, 1984 und 1987 sichtbar. Ein weitergehender Temperatur- und Stoffausgleich in 0-15 m Tiefe wird in der Regel aber erst mit der tiefergreifenden Vertikalzirkulation ab November/Dezember erreicht (vgl. Abb. 4).

Generell verdünnt der Alpenrhein bei Hochwasser die Gehalte sehr vieler Stoffe im Freiwasser des Sees, unter anderem auch von Magnesium und Kalium (Abb. 26). Die monatlichen Mittelwerte zeigen aber, ähnlich jenen von Natrium und Chlorid, vergleichbare Konzentrationsniveaus in 0-15 m Tiefe. Dies deutet darauf hin, daß auch für die essentiellen Elemente Magnesium und Kalium die produktionsbedingten Zehrungs- und Fällungseffekte in 0-5 m Tiefe eher von untergeordneter Bedeutung sind. Die Minima entstehen also in erster Linie durch Verdünnung mit Rheinwasser.

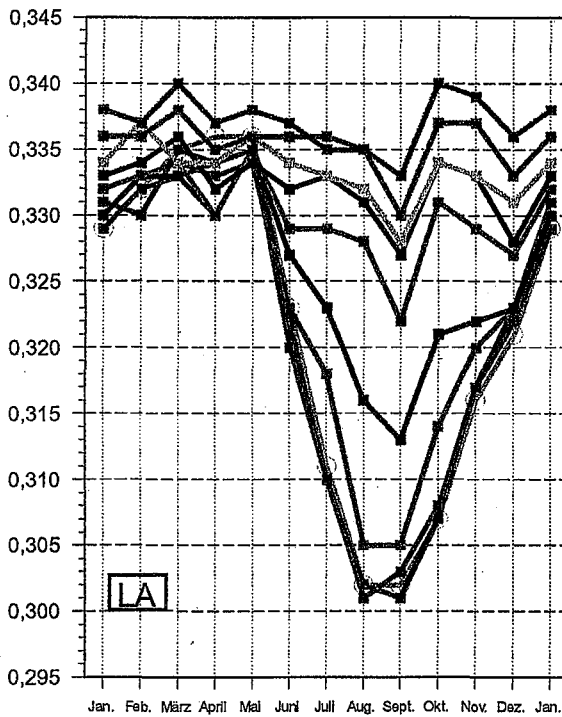
Abbildung 27 zeigt exemplarisch an den Verhältnissen des Jahres 1986, wie durch den hohen Abfluß des Alpenrheins während der Hauptschneesmelze die Konzentrationen von Calcium und Natrium im Flußwasser verdünnt werden. So gingen in den Monaten Mai und Juni die Calciumkonzentrationen im Rhein auf etwa zwei Drittel der winterlichen Werte zurück. Eine noch stärkere Abnahme, auf etwa die Hälfte der für Niedrigwasser typischen Befunde, erfuhr das Natrium.

Mit einer Verzögerung von etwa 1-2 Monaten wurden die Konzentrationsabnahmen im Alpenrhein auch an den Seemittestationen LA und FU evident. Allerdings begann dort ein deutlicher Konzentrationsrückgang beim Calcium bereits im Mai, aber beim Natrium erst im Juni. Aus dem späteren Natriumrückgang wird ersichtlich, daß die bereits im Mai erfolgte Abnahme der Calciumgehalte 1986 in erster Linie eine Folge der Calcitfällung und weniger dem Einfluß des Alpenrheins zuzuschreiben war. Besonders deutlich wird dies an der Station LA.

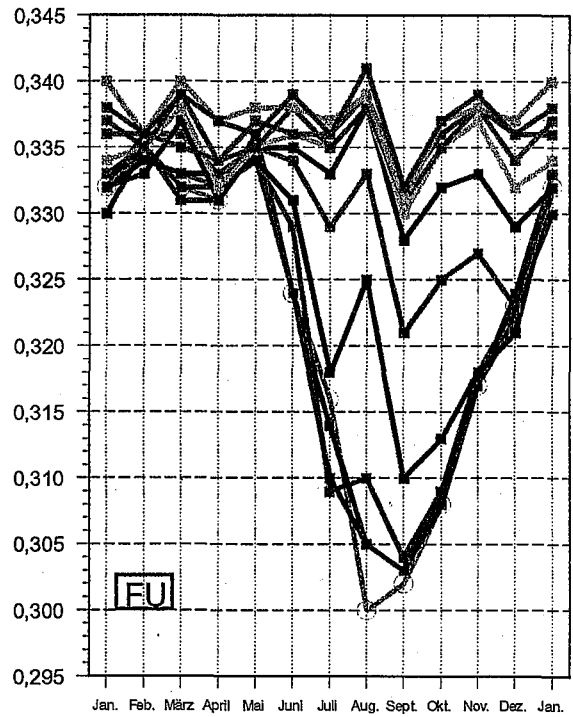
Diese bemerkenswerten Ergebnisse lassen einige Schlüsse zu, die beispielhaft für die Ionenpaare Natrium, Chlorid und Calcium, Carbonat zusammengefaßt werden:

1. Die Natrium- und Chloridionen unterliegen in der trophogenen Zone keinem nennenswerten Einbau in sedimentierfähige Partikel. Auch adsorptive Mitnahmeeffekte sind offensichtlich von

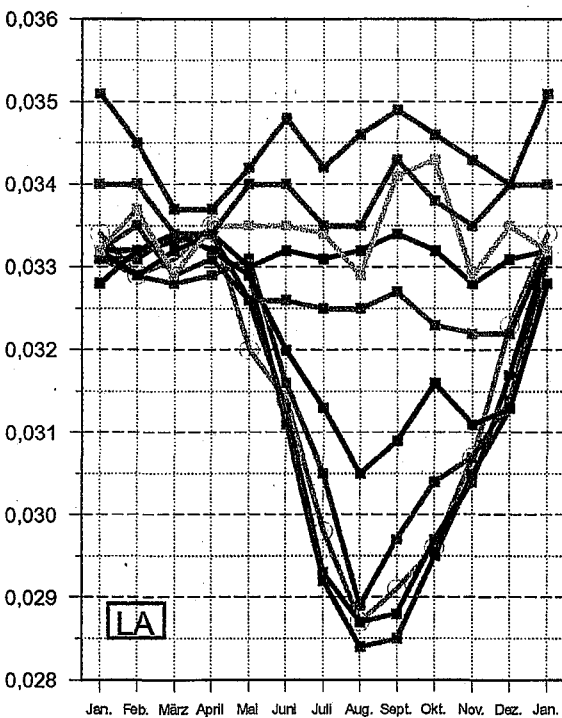
Magnesium [mmol/l]



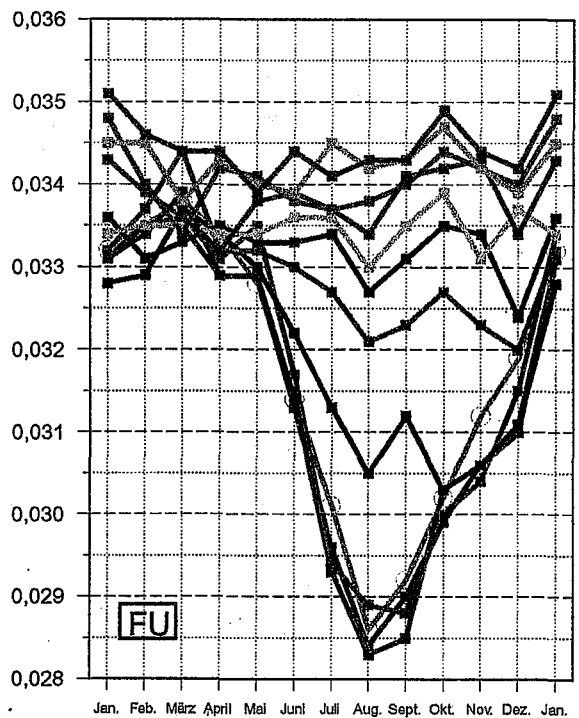
Magnesium [mmol/l]



Kalium [mmol/l]

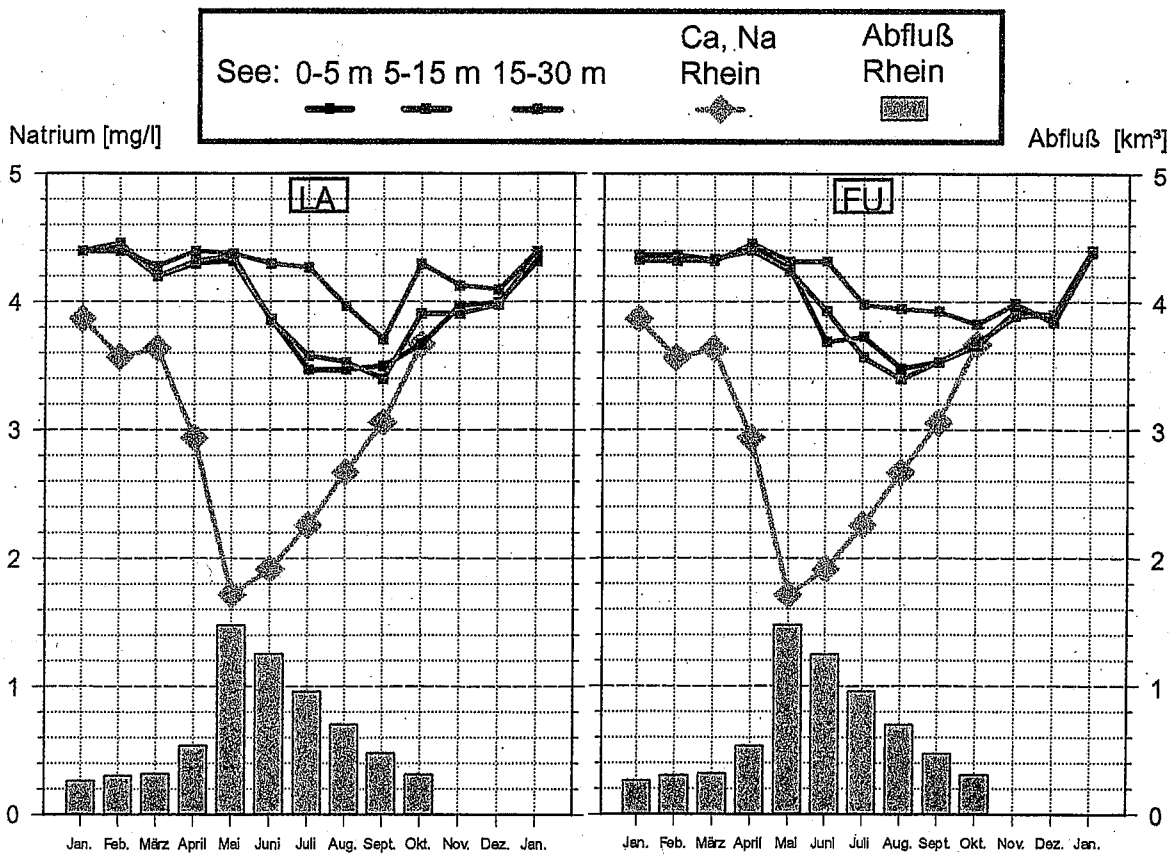
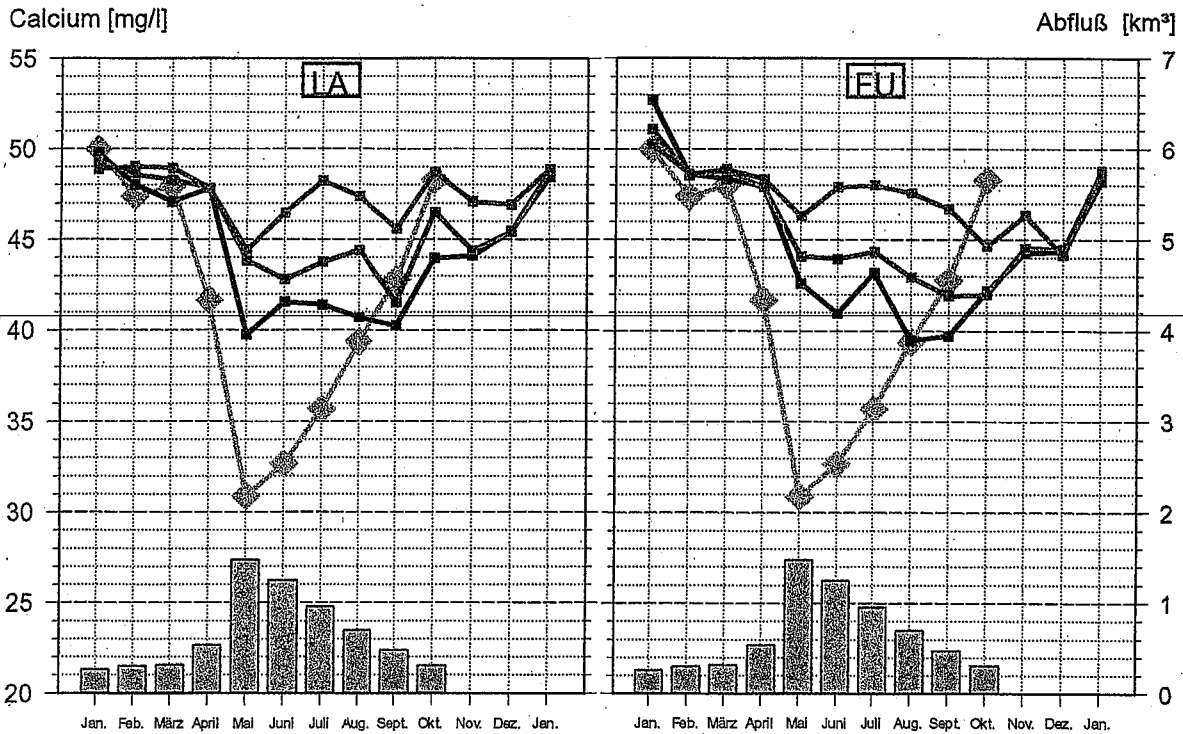


Kalium [mmol/l]



**Abb. 26:** Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von Magnesium und Kalium von 1976-1993 an den Stationen LA und FU.

Die Jahresgänge von Magnesium und Kalium werden in erster Linie durch verdünnte Zuflußwässer geprägt (vgl. Natrium und Chlorid, Abb. 23).



**Abb. 27:** Monatliche Messungen von Calcium und Natrium in verschiedenen Seebereichen an den Stationen LA und FU sowie Monatsmittelwerte der Metallgehalte und des Abflusses im Alpenrhein im Jahre 1986.

Wie die Konzentrationsrückgänge des Natriums im See zeigen, macht sich die Verdünnung des Seewassers mit Rheinwasser erst im Juni bemerkbar. Der bereits im Mai beobachtete Rückgang der Calciumgehalte geht auf biologisch induzierte Calcitfällungen zurück.

untergeordneter Bedeutung. Andernfalls wäre, wie beim Calcium oder Carbonat beobachtet, eine erheblich stärkere Konzentrationsabnahme in 0-5 m Tiefe zu erwarten.

2. Die saisonal wiederkehrende Verarmung der Natrium- und Chloridgehalte in den oberen Wasserschichten beruht demnach im wesentlichen auf dem Eintrag salzärmerer Zuflußwässer, insbesondere aus dem Alpenrhein.
3. Die relativ gute Übereinstimmung der Konzentrationen von biologisch wenig beeinflussten Stoffen - wie beispielsweise von Natrium und Chlorid - von 0 bis etwa 15 m Tiefe zeigt, daß der Wasserkörper in Seemitte in dieser Tiefenzone größenordnungsmäßig vergleichbare Anteile von verdünnten Flußwässern enthält. Dies gilt auch für Zeiten mit einer ausgeprägten Temperaturschichtung innerhalb dieser Zone.

Diese Schlußfolgerungen sind für eine Beurteilung der Meßergebnisse von erheblicher Bedeutung. Erlauben sie doch eine halbquantitative Unterscheidung zwischen zwei wesentlichen Einflußgrößen auf die Stoffbilanzen im Freiwasser des Sees:

- Zehrung von Makronährstoffen durch die Produktion und Folgereaktionen (Calcitfällung)
- Verdünnung durch Sommerhochwässer (insbesondere Alpenrhein)

Der Einfluß des hochwasserführenden Alpenrheins auf den See kann für 1986 beispielhaft an der Entwicklung der Natriumkonzentrationen in 0-30 m Tiefe an den Stationen LA und FU aufgezeigt werden (vgl. auch Abb. 27). Aus täglichen Abflußmessungen und ca 14-tägigen Natriumbestimmungen im Alpenrhein sowie aus den monatlichen Erhebungen an den Stationen LA und FU ergaben sich folgende Mittelwerte:

|         | Na (mg/l)<br>Seewasser<br>Januar-März | Na (mg/l)<br>Alpenrhein<br>April-Juli | Na (mg/l)<br>Seewasser<br>im August | Rheinwasser-<br>Anteil im See<br>im August (%) |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|
| 0-15 m  | 4,34                                  | 2,21                                  | 3,47                                | 41                                             |
| 15-30 m | 4,34                                  | 2,21                                  | 3,96                                | 18                                             |

Demnach führte die von April bis Juli zugrundegelegte Vermischung

von Seewasser mit der durchschnittlichen winterlichen Natrium-Ausgangskonzentration (LA und FU) von 4,34 mg/l mit Alpenrheinwasser von durchschnittlich 2,21 mg/l in 0-15 m Tiefe Anfang August zu einem Mischwasser mit einer Natriumkonzentration von 3,47 mg/l und in 15-30 m Tiefe von 3,96 mg/l. Dieses Ergebnis zeigt nach der Mischungsregel, daß der mittlere Rheinwasseranteil im August 1986 an den Seemittestationen in 0-15 m Tiefe bei 41 % und in 15-30 m Tiefe bei 18 % lag.

Bei Kenntnis entsprechender See- und Zuflußkonzentrationen von Stoffen, die durch biologischen Prozesse im See kaum beeinflußt werden (z.B. Natrium oder Chlorid), lassen sich auf diese Weise die Anteile des hochwasserführenden Alpenrheins auch für andere Meßstellen, Tiefen und Zeiten größenordnungsmäßig berechnen. Die prozentgenaue Angabe darf allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, daß diese einfache Betrachtungsweise beispielsweise den Einfluß der kleineren Zuflüsse oder seeinterner Austauschprozesse nicht berücksichtigt und deshalb nur einen Näherungswert abgibt.

#### 4.6 Pflanzennährstoffe: Phosphor, Stickstoff und Silizium

Die bereits in den fünfziger Jahren beobachteten Veränderungen in den Lebensgemeinschaften des Bodensees, insbesondere das verstärkte Pflanzenwachstum, lenkten die Aufmerksamkeit früh auf die Pflanzennährstoffe. Vor allem die Zunahme des Phosphors hatte weitreichende Aktivitäten aller Staaten im Einzugsgebiet des Sees zur Folge. Die INTERNATIONALE GEWÄSSERSCHUTZKOMMISSION FÜR DEN BODENSEE (IGKB) wurde 1959 gegründet und das Übereinkommen über den Schutz des Bodensees vor Verunreinigungen ein Jahr später unterzeichnet. Damit war eine grenzüberschreitend koordinierte Durchführung von Maßnahmen verbunden, die schließlich die Phosphoreinträge in den See entscheidend verminderte.

##### Die langjährige Entwicklung und saisonale Veränderung verschiedener Phosphor-Parameter

Zum Symbol für die zuerst negative und später positive Entwicklung des Bodensees wurde die graphische Darstellung des langjährigen Verlaufs der Phosphorkonzentration im Freiwasser des Sees (Abb. 28). Das hier gezeigte Bild verdichtet die monatlichen Einzeldaten verschiedener Phosphorfraktionen zu Jahresmittelwerten. Bei ersten Untersuchungen in den dreißiger Jahren betrug der gesamte Phosphorgehalt (ges-P) in weiten Bereichen des Sees noch überwiegend 4-6  $\mu\text{g/l}$  (ELSTER & EINSELE, 1937). Nach einer moderaten Zunahme in den fünfziger Jahren, stieg in den folgenden zwei Jahrzehnten der Phosphorgehalt rapide an (WAGNER, 1976a). Das höchste Jahresmittel wurde im Jahr 1976 mit knapp 84  $\mu\text{g/l}$  festgestellt.

Als Bemessungsgröße wird anstelle der Jahresmittelwerte jedoch meist der mittlere Phosphorgehalt während der Vollzirkulation des Sees herangezogen (etwa Anfang Februar bis Anfang April). Dieser Wert beschreibt die Phosphorreserven zu Beginn der ersten starken Wachstumsphase der Algen im Frühjahr. Er weicht meist geringfügig vom Jahresmittelwert ab. Bei dieser Betrachtung wird der Höchstwert erst im Jahre 1979 und dann mit 87  $\mu\text{g/l}$  erreicht (Abb. 28).

Für den anschließenden Rückgang der Phosphorgehalte auf vorläufig 18  $\mu\text{g/l}$  im Jahre 1997 (Zirkulationswert) waren vor allem zwei

Phosphor [ $\mu\text{g/l}$ ]

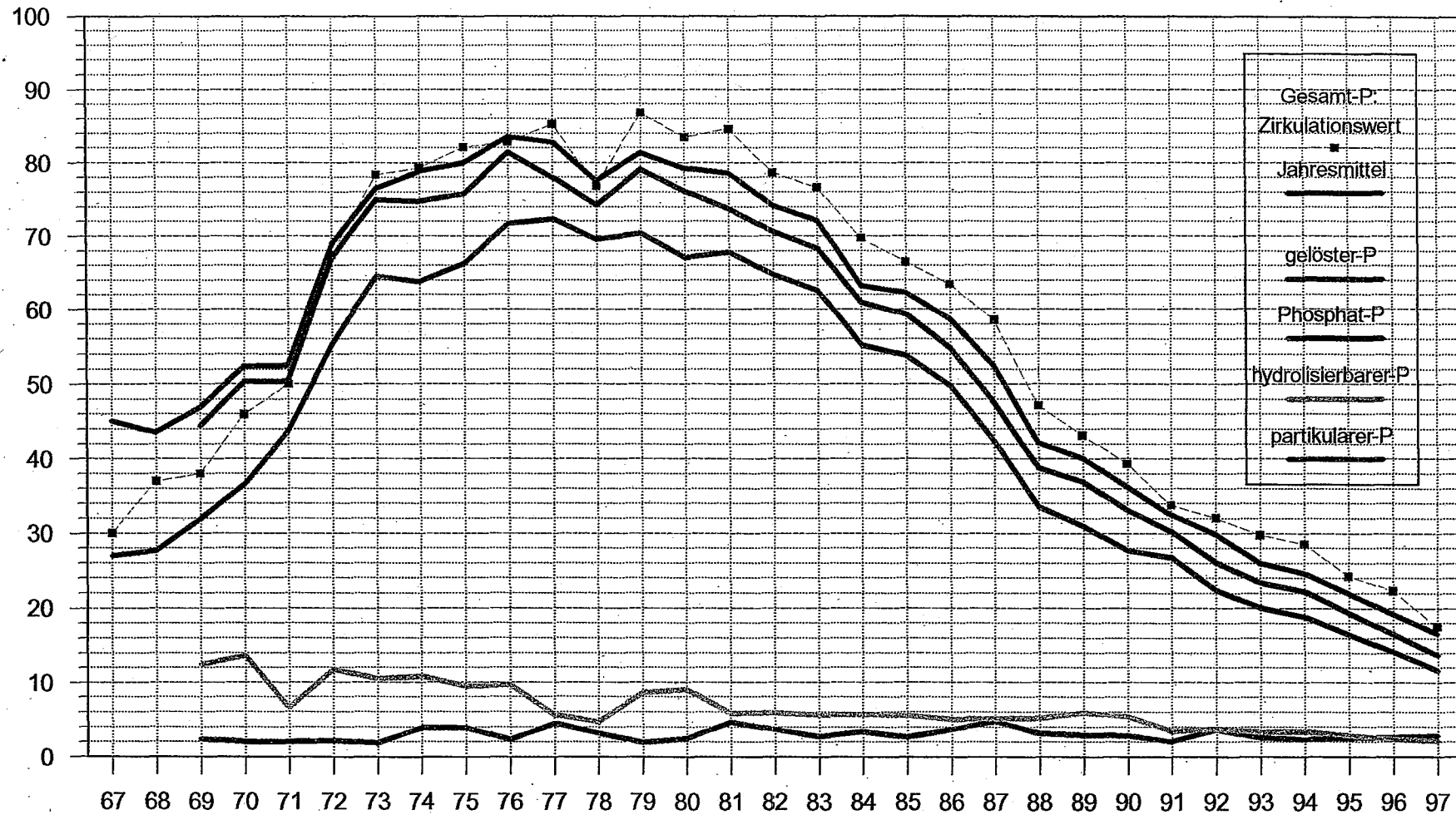


Abb. 28: Zirkulationswerte (Mittelwerte von Februar-April) und Jahresmittelwerte des Gesamt-Phosphors sowie Jahresmittelwerte verschiedener Phosphorfraktionen an der Station FU.

Der Rückgang des hydrolisierbaren Phosphors bereits in den sechziger Jahren geht wahrscheinlich auf die Hydrolyse von Polyphosphaten zurück, die auch in den zuerst gebauten mechanisch-biologischen Kläranlagen hydrolisiert werden. Die für den späteren Rückgang des Gesamt-P relevante Phosphatfällung (3. Reinigungsstufe) wurde auf den meisten Anlagen erst Jahre danach installiert. Inzwischen besitzen mehrere große Anlagen zusätzlich eine Flockungsfiltration (4. Reinigungsstufe).

Gründe maßgebend: Erstens investierten die Staaten im Einzugsgebiet des Sees seit 1960 insgesamt über sechs Milliarden DM in die Abwasserreinigung und zweitens wurde der Gebrauch phosphathaltiger Textilwaschmittel in den achtziger Jahren stufenweise eingeschränkt und schließlich ganz verboten.

Der im Mittelpunkt des Interesses stehende ges-P-Gehalt setzt sich aus einer Vielzahl unterschiedlicher Phosphorverbindungen zusammen. Sie werden in der vorliegenden Untersuchung in fünf Fraktionen zusammengefaßt. Davon werden drei direkt analytisch bestimmt: Orthophosphat-Phosphor ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) und der gelöste Phosphor (gel-P) im Filtrat einer Probe, sowie der partikelgebundene Phosphor (part-P) im Aufschluß der abfiltrierbaren Schwebstoffe. Die beiden restlichen Parameter ergeben sich rechnerisch durch Addition von gel-P mit part-P (= gesamter Phosphor, ges-P) und durch die Differenz aus gel-P und  $\text{PO}_4\text{-P}$  (= hydrolisierbarer Phosphor, hyd-P).

Die im See dominierende Einzelverbindung unter allen phosphorhaltigen Spezies ist das Orthophosphat-Ion (Abb. 28). Einschließlich der gelösten höhermolekularen und kondensierten Phosphate (= hyd-P), erhält man den gesamten gelösten Phosphor, der dem insgesamt vorhandenen Phosphor bereits sehr nahe kommt. Der zum Gesamtgehalt fehlende, partikelgebundene Phosphor zeigt von Jahr zu Jahr eine relativ hohe Schwankungsbreite zwischen 2 und 5  $\mu\text{g/l}$ , aber keinen eindeutigen Trend. Allerdings geben die Jahresmittelwerte keine Information über die erheblichen Fluktuationen dieses Parameters in der wachstumsintensiven, oberflächennahen Schicht (vgl. Abschnitt N/P-Verhältnis, Abb. 40).

In Abbildung 28 ist der hydrolisierbare Phosphor der einzige Phosphorparameter, der bereits seit 1969 eine abnehmende Tendenz aufweist. Diese Fraktion enthält zahlreiche lösliche, biogen gebildete Phosphorverbindungen, unter anderem aber auch die früher in den Textilwaschmitteln eingesetzten Polyphosphate. Weil Polyphosphate schon in Kanalsystemen und mechanischen Kläranlagen zu einem erheblichen Teil hydrolisieren (GLEISBERG et al, 1976) und der Bau von Kläranlagen im Einzugsgebiet - zunächst meist ohne chemische Phosphatfällung - bereits in den siebziger Jahren und früher begonnen hatte, scheint eine Abnahme der Polyphosphate bereits lange vor der endgültigen Trendumkehr der ges-P-Gehalte durchaus plausibel.



Wie bereits mehrfach angesprochen, ist der Freiwasserraum des Bodensees keinesfalls eine homogene Zone. Er ist im Gegenteil räumlich stark gegliedert und erheblichen zeitlichen Veränderungen unterworfen, wie sich beispielsweise an der Tiefen-Verteilung des Phosphors an der zentrale Stelle zwischen Fischbach und Uttwil erkennen läßt (Abb. 29). Durch volumengewichtete Mittelung von ges-P-Einzelwerten aus Tiefen, die untereinander eine gewisse Übereinstimmung aufweisen, wurden vier Schichten gebildet. Sie stehen stellvertretend für das trophogene Epilimnion (0-10 m), den Bereich der sommerlichen Temperatur-Sprungschicht (10-30 m; Metalimnion), das mächtige Hypolimnion (30-200 m) und den grundnahen Tiefenbereich (200-250 m).

Erwartungsgemäß weisen die beiden oberflächennahen Zonen und der grundnahe Tiefenbereich die stärkste jahreszeitliche Dynamik auf. Die Konzentrationen im mittleren Hypolimnion von 30 bis 200 m Tiefe schwanken hingegen sichtbar weniger mit einer deutlich abnehmenden Tendenz. Dieser Sachverhalt wird auch erkennbar in den Veränderungen der  $\text{PO}_4$ -Phosphor-Gehalte an den beiden zentralen Stationen LA und FU während unterschiedlicher Perioden in den letzten Jahrzehnten (Abb. 30; jeweils drittes Bild von oben).

Wichtig für die Beurteilung der P-Entwicklung sind in erster Linie folgende Beobachtungen:

1. Die Darstellung der monatlichen ges-P-Entwicklung von Januar 1967 bis Januar 1997 in Seemitte (FU) zeigt seit etwa 20 Jahren für alle Tiefenzonen, vor allem aber für das Hypolimnion, einen abnehmenden Trend (Abb. 29). Seit 1988 gehen die sommerlichen Minimalkonzentrationen des ges-P in 0-30 m Tiefe aber nur noch geringfügig zurück. Da diese Tiefenzone besonders stark durch Zuflußwasser geprägt wird, ist dies auch ein Hinweis darauf, daß die dem See zugeführten Phosphorfrachten nur noch leicht abnehmen.
2. Ebenfalls seit 1988 ist der früher hervorgetretene sommerliche Konzentrationsunterschied im ges-P zwischen 0-10 und 10-30 m Tiefe nahezu verschwunden. Zeitweise ist die Verarmung in 10-30 m sogar etwas größer als in der wachstumsintensiveren Schicht darüber (Abb. 29). Dies gilt entsprechend für die  $\text{PO}_4$ -P-Gehalte. In der Periode 88-94 wurden in 10-30 m Tiefe von August bis Oktober nur noch 2-3  $\mu\text{g/l}$  gefunden, in den sieben Jahren davor waren es noch 17-20  $\mu\text{g/l}$  (Abb. 30).

Phosphor [ $\mu\text{g/l}$ ]

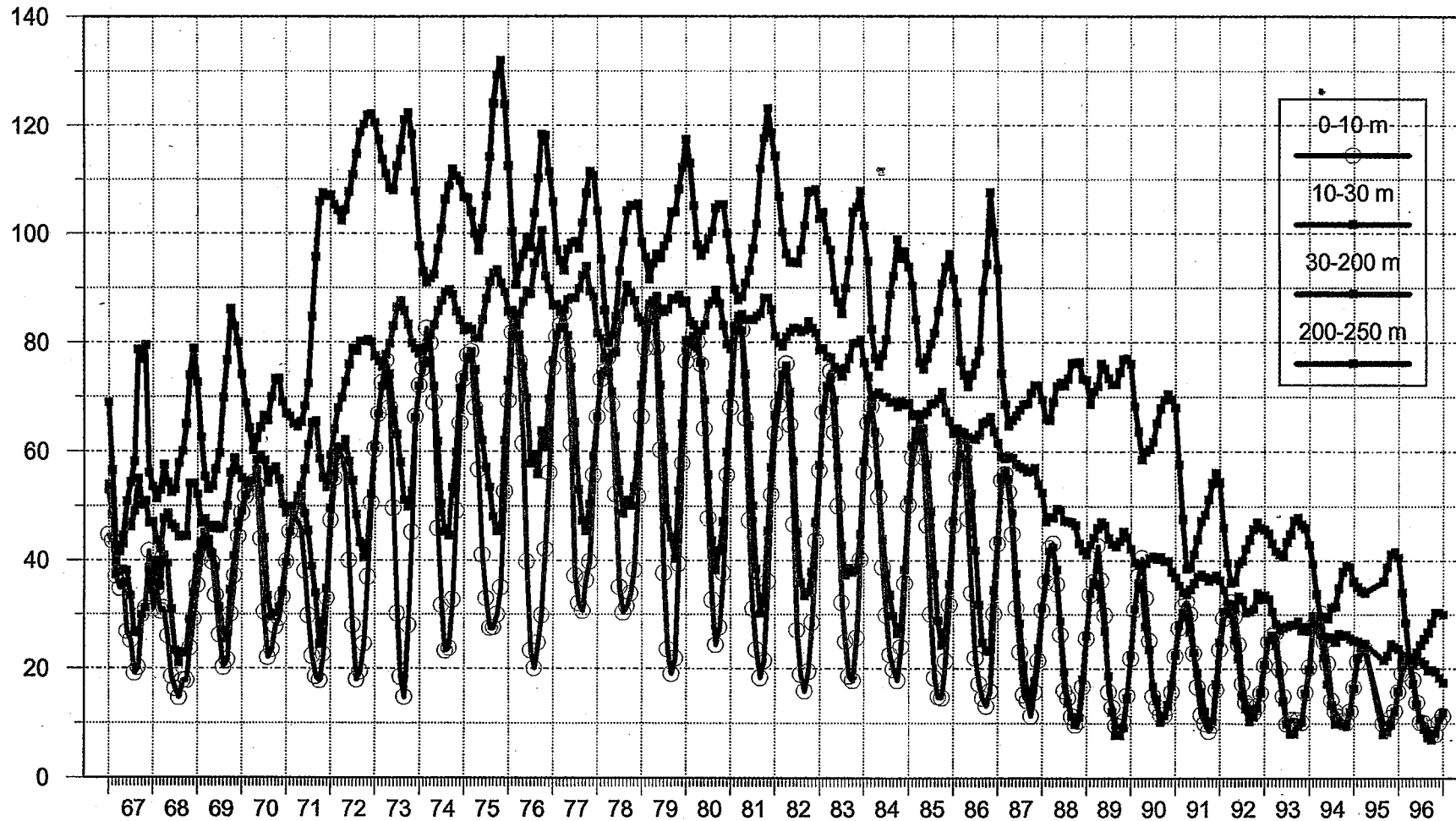


Abb. 29: Entwicklung der Gesamtphosphor-Konzentrationen in verschiedenen Tiefenzonen an der Station FU von Januar 1967 bis Januar 1997 (Gleitende Mittelwerte aus 3 Monatsprofilen).

Die vor allem in der mächtigen hypolimnischen Schicht (30-200 m) sichtbare Phosphorabnahme ist bis Anfang 1997 ungebrochen. Der stark verlangsamte Rückgang der sommerlichen Minimalwerte in der bevorzugten Einschichttiefe hochwasserführender Zuflüsse in 10-30 m seit 1988 kann jedoch als Indiz dafür gewertet werden, daß die dem See zugeführten Phosphorfrachten seither nur noch geringfügig abnehmen.

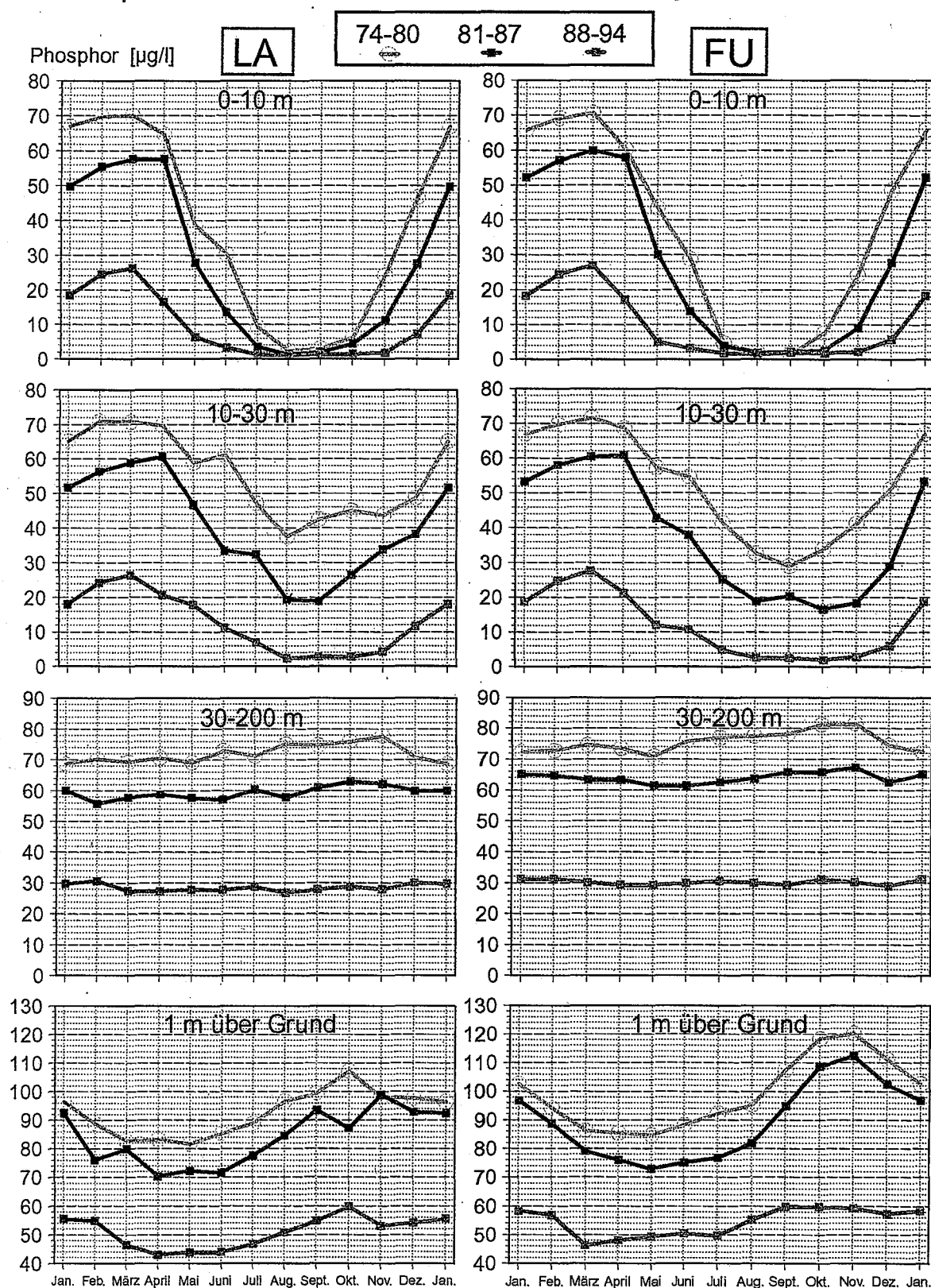


Abb. 30: Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von  $\text{PO}_4\text{-P}$  in 0-10 m, 10-30 m, 30-200 m und 1 m über Grund an den Stationen LA und FU in drei unterschiedlichen Perioden zwischen 1974 und 1994.

Die Phasen mit extrem geringen Phosphatkonzentrationen in 0-10 m Tiefe verlängerten sich im Verlauf der drei Perioden von 2-3 auf 6-7 Monate.

Die Phosphorabnahme im Freiwasser, als Folge des seit Jahren abnehmenden Phosphoreintrags, geschieht also sukzessive von der Seeoberfläche zum Seegrund hin. Inzwischen reicht die sommerliche Phosphorverarmung kurzzeitig bis in 50 m Tiefe.

Das hat zur Folge, daß temporäre Phosphornachschübe aus tieferen Schichten in die wachstumsintensiven Zonen, beispielsweise nach Gewitterstürmen, noch erheblich stärker nachgelassen haben, als der seeweite Phosphorrückgang insgesamt anzeigt. Damit verlor ein für das sommerliche und herbstliche Algenwachstum ehemals wichtiges Phosphordepot weitgehend seine Bedeutung.

3. Die  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Mangelphase ( $< 5 \mu\text{g/l}$ ) in 0-10 m Tiefe hat sich von 2-3 (74-80) auf rund 6-7 Monate (88-94) verlängert (Abb. 30, obere Bilder). Damit reicht die Zeit der scharfen Phosphorlimitierung nunmehr von Juni bis November, wobei die unter 2. beschriebene Verarmung der darunter liegenden Schicht entscheidend dazu beiträgt.
4. Auffallend sind die Veränderungen in der Struktur der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Kurve in 1 m über Grund an der tiefsten Stelle in FU. Während von 1968-1988 im Verlauf der zweiten Jahreshälfte teilweise enorme Konzentrationsanstiege beobachtet wurden, fallen die Zunahmen etwa seit 1989, mit Ausnahme von 1991, deutlich geringer aus (Abb. 31). Gleichzeitig verlagerte sich in den letzten Jahren das Minimum vom Mai in den März und das ausgeprägte Maximum im Oktober/November wandelte sich in ein flaches Plateau, das sich von etwa September bis in den Februar erstreckt (Abb. 30; Bild unten rechts).

Diese in den letzten Jahren festgestellten rückläufigen jährlichen Zunahmen der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen über Grund in der zweiten Jahreshälfte sind nicht nur eine Folge der insgesamt gesunkenen Phosphormengen im Freiwasser sowie des reduzierten Phosphortransfers aus dem Epilimnion zum Seeboden. Die innerhalb weniger Jahre erfolgte Dämpfung der saisonalen Ausschläge spricht auch für eine festere Sedimentbindung des Phosphors. Offensichtlich bremsen insgesamt steigende Redoxpotentiale in den oberen Sedimentschichten zusätzlich das Ausmaß der herbstlichen  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Freisetzung aus dem Sediment in den überstehenden Wasserkörper (vgl. auch Kap. 4.7, Mangan und Kap. 5.1, Abb. 60 sowie IGKB, 1997b).

Phosphor [ $\mu\text{g/l}$ ]

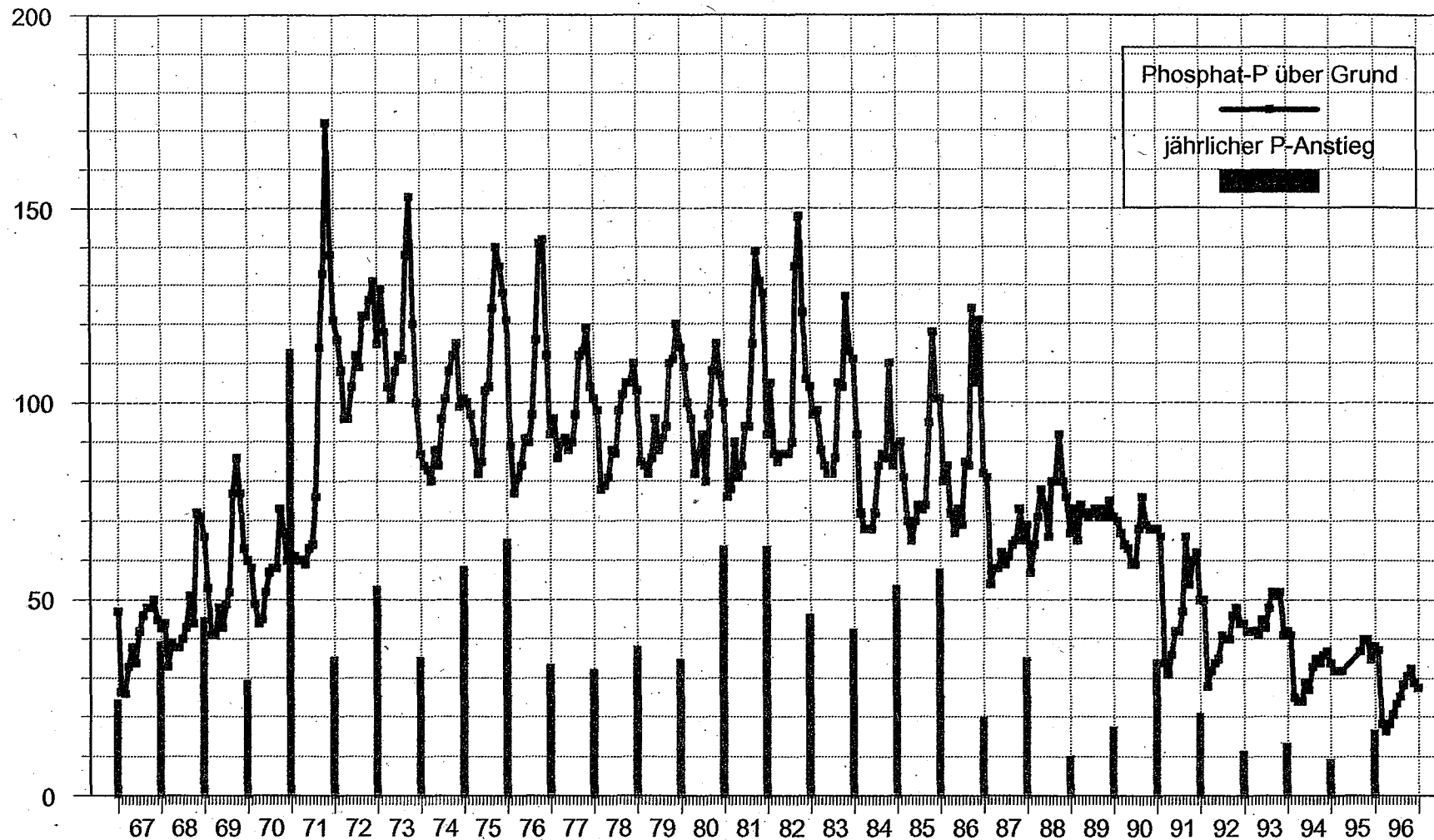


Abb. 31: Monatlich gemessene Phosphat-P-Konzentrationen in 1 m über Grund an der Station FU von Januar 1967 bis 1997 sowie Ausmaß des P-Anstiegs vom minimalen zum maximalen Wert innerhalb eines Jahres.

Der Rückgang der saisonalen Phosphatanstiege über Grund beruht auf insgesamt abnehmenden Phosphorkonzentrationen, einem geringeren vertikalen Phosphortransfer und einer verminderten Phosphorfreisetzung aus den Sedimenten.

Welche Ausmaße die Phosphatrücklösung in das Tiefenwasser jedoch erreichen kann, zeigt das Jahr 1971. Nach einer ausgefallenen winterlichen Sauerstoffauffüllung und einem extremen Sauerstoffabfall ab Juli wurde der höchste Phosphatanstieg binnen eines halben Jahres mit 113  $\mu\text{g/l}$  gemessen (Abb. 10 und 31).

5. Extreme Unterschiede in den jährlichen Schwankungsbreiten des ges-P treten vor allem im tiefen Hypolimnion von 200-250 m Tiefe auf. Absinkende Planktonreste und andere P-haltige Partikel, die Einschichtung von Zuflußwässern und die redoxabhängige Rücklösung sedimentgebundener Phosphorverbindungen überlagern sich zu einem sehr komplexen Gesamtbild. Stark beeinflusst werden die Konzentrationen auch durch die von Jahr zu Jahr unterschiedlich ausgeprägte winterliche Durchmischung. So wurde dieser Wasserkörper von 1988-1990 nur unzureichend von der Zirkulation erfaßt. In der Summe aller Effekte kam es von 1987-1989 zu einem leichten ges-P-Anstieg bei seeweit fallenden Phosphorgehalten (Abb. 29).

#### Langjährige Entwicklung und saisonale Veränderungen von verschiedenen Stickstoff-Parametern

Gelöster, molekularer Stickstoff ist die mengenmäßig vorherrschende Stickstoffkomponente im Seewasser. Im Gleichgewicht mit der Atmosphäre lösen sich, abhängig vom Luftdruck, knapp 21 mg/l bei 4 °C und etwas weniger als 14 mg/l bei 25 °C. Der im Bodensee-Obersee gemessene Gehalt liegt überwiegend im Sättigungsbereich um 16-20 mg/l (MAIER & STABEL, 1988).

Unter den chemischen Verbindungen des Stickstoffs im Obersee dominiert das Nitrat. Die Nitrat-Stickstoffkonzentrationen haben sich in den vergangenen 35 Jahren von 0,5 mg/l auf etwa 1 mg/l verdoppelt (Abb. 32). Gemessen an den Nitratgehalten in anderen baden-württembergischen Seen ist dies ein mittlerer Wert (ROSS-KNECHT, 1992). Der deutsche Trinkwassergrenzwert liegt rund 11-fach höher.

Möglicherweise zeigt die rückläufige Nitratzehrung innerhalb der drei Perioden von 1974 bis 1994 in 0-10 m einen Produktionsrückgang an (Abb. 33). Auffallend ist jedoch, daß in jüngster Zeit die Nitratkonzentrationen über Grund leicht abgenommen haben und

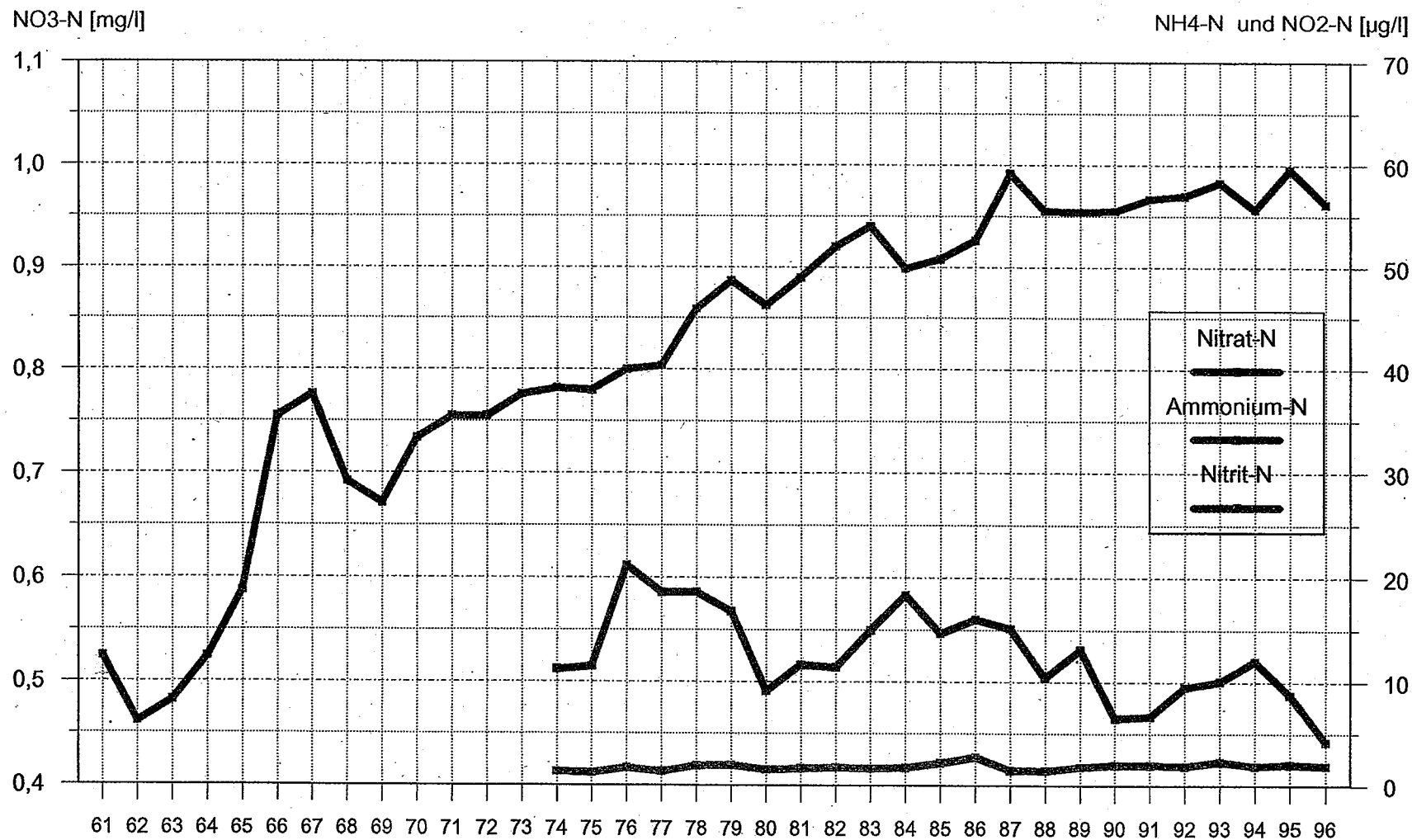
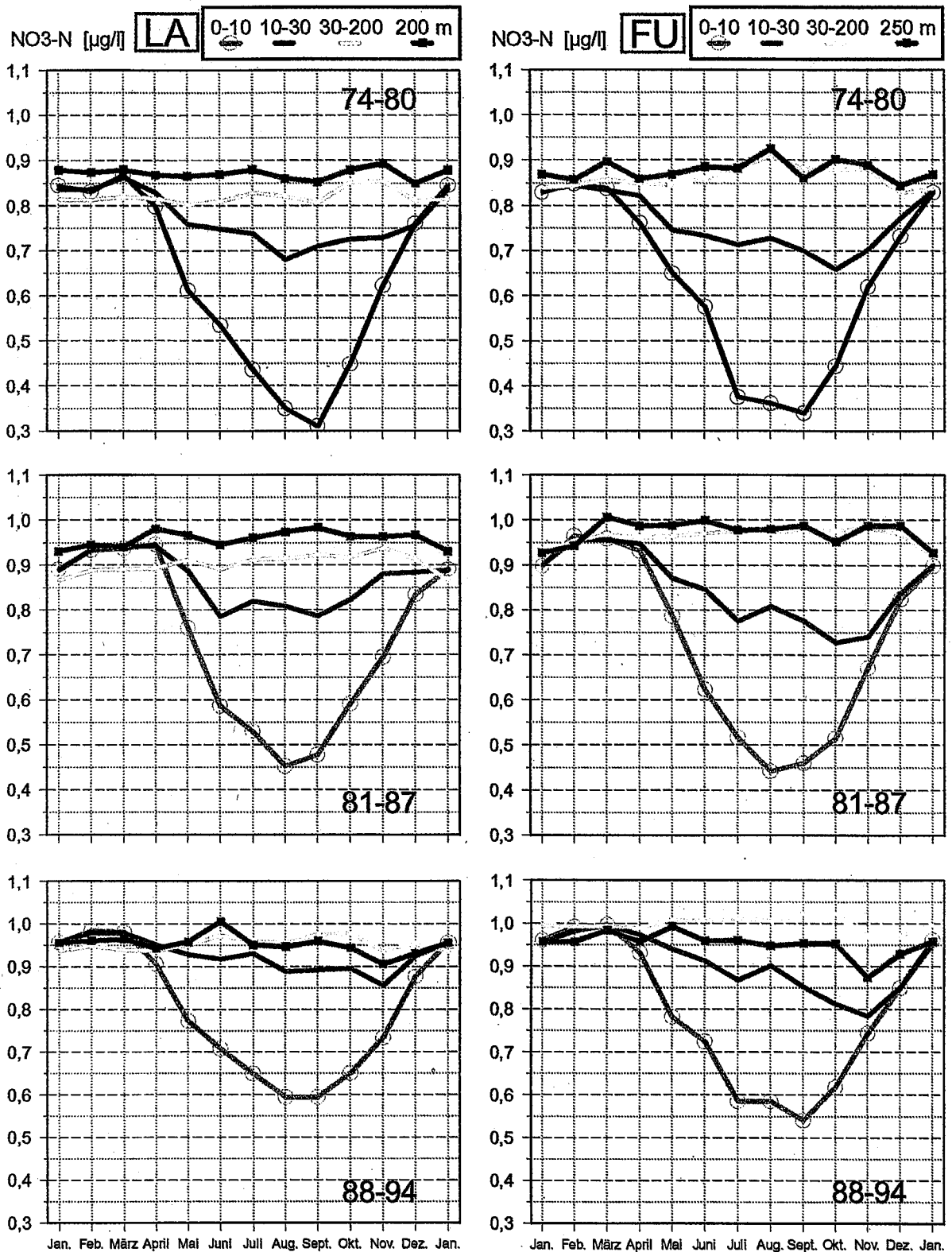


Abb. 32: Jahresmittelwerte von Nitrat-, Ammonium- und Nitritstickstoff berechnet aus volumengewichteten Monatsmittelwerten von Profilen der Station FU.

Während die Nitratkonzentrationen im Freiwasser langfristig angestiegen sind, nahmen die Ammoniumgehalte unter starken Schwankungen ab.



**Abb. 33:** Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von Nitrat-Stickstoff (NO<sub>3</sub>-N) in 0-10 m, 10-30 m, 30-200 m und 1 m über Grund an den Stationen LA und FU in drei unterschiedlichen Perioden zwischen 1974 und 1994.

Durch die Algenproduktion in oberflächennahen Zonen, aber auch durch bakteriologischen Abbau zu Stickstoff (Denitrifikation) über Grund wird Nitrat gezehrt. Gut erkennbar wird der letztgenannte Effekt jedoch nur von 88-94, als einige Jahre mit unvollständiger Vertikalzirkulation einen Konzentrationsausgleich innerhalb des tiefen Hypolimnions behinderten.



1988-94 unterhalb jenen des Hypolimnions (30-200 m) lagen. Im Durchschnitt der Jahre zuvor waren sie in beiden Tiefenbereichen etwa gleich hoch (FU) oder über Grund sogar höher (LA).

Die Ursache für diesen Befund wird auf die zirkulationsschwachen Jahre 1988-90 zurückgeführt. Der in diesen Jahren reduzierte winterliche Austausch des tiefen Hypolimnions mit den überstehenden Wasserkörpern führte bei den meisten Stoffen zu Anreicherungen in den grundnahen Schichten (vgl. Phosphor, Mangan, Silikat). Im Gegensatz dazu nahmen die Nitratkonzentrationen ab. Dafür ist die hohe Nitratreduktionsleistung benthischer Denitrifikanten verantwortlich (MENGIS et al., 1997). Eine geringere Nitratzehrung nach 1990, infolge einer Abschwächung der Denitrifikation durch die dann verbesserte Sauerstoffversorgung der oberen Sedimentschichten, konnte die in den Jahren 1988-90 erlittene Nitratverarmung in der Bilanz 1988-94 nicht mehr ausgleichen.

Neben den Nitraten sind nennenswerte Stickstoffmengen in Form von gelösten organischen Verbindungen und in Partikeln gebunden im Seewasser vorhanden (vgl. Abb. 34 und Abschnitt N/P-Verhältnis, Abb. 40).

Weitere anorganische Stickstoffkomponenten sind Ammonium und Nitrit (Abb. 32, rechte Skala). Das Nitrit und das bei höheren pH-Werten aus Ammonium entstehende Ammoniak sind für Organismen giftig. Diese Tatsache ist jedoch für den Bodensee-Obersee praktisch ohne Bedeutung, da wegen der hohen Sauerstoffgehalte ihr Anteil im Seewasser sehr gering ist.

Sowohl Ammonium als auch Nitrit sind wichtige Glieder im mikrobiellen Stickstoffkreislauf des Sees. Ihr vermehrtes Auftreten, wenn auch auf niedrigem Konzentrationsniveau im Obersee, gibt Hinweise auf einen verstärkten Abbau eiweißhaltiger, organischer Substanzen. Folgerichtig zeigen beide Verbindungen einen ausgeprägten saisonalen Gang. Darüber hinaus weisen die sommerlichen Maxima der Nitritgehalte in der Produktionszone eine auffallende Parallele zur langfristigen Phosphorentwicklung auf (vgl. Abb. 35 und 29). Ähnlich verhalten sich die Ammoniumkonzentrationen. Schließlich belegen die Konzentrationsabnahmen bei beiden Parametern eine spürbare Verminderung der Abbauintensitäten in der trophogenen Zone seit einigen Jahren (Abb. 36 und 37).

Die langfristige Mittelung der monatlichen Ammonium- und Nitrit-

Stickstoff [ $\mu\text{g/l}$ ]

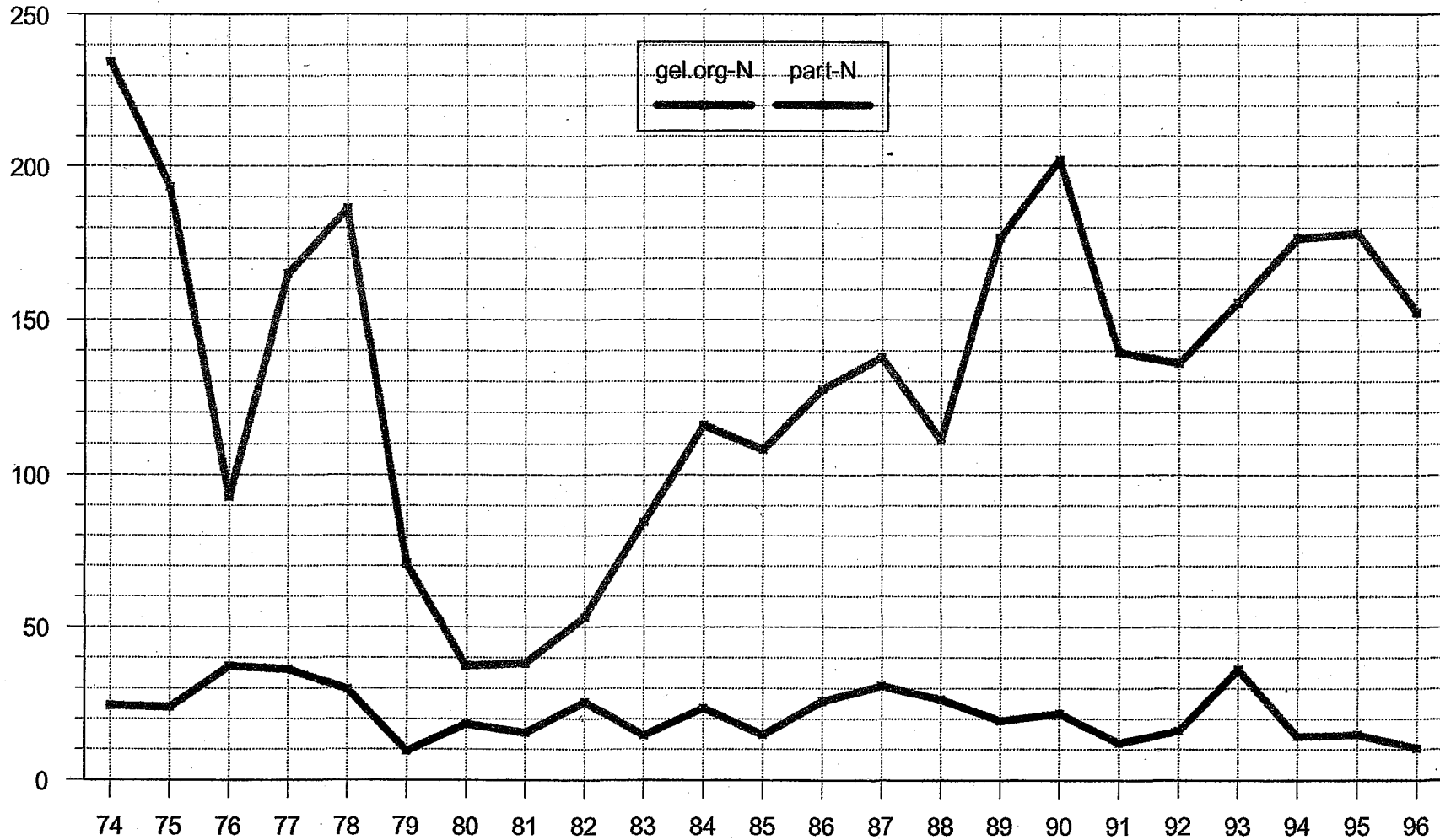


Abb. 34: Jahresmittelwerte von gelöstem organischen und von partikulärem Stickstoff; berechnet aus volumengewichteten Monatsmittelwerten von Profilen der Station FU; der gelöste organische Stickstoff entspricht der Differenz von Kjeldahl- und Ammonium-Stickstoff.

Trotz erheblicher mittelfristiger Schwankungen ist ein langjähriger Trend nicht erkennbar (vgl. auch Abb. 40).

NO<sub>2</sub>-N [ $\mu\text{g/l}$ ]

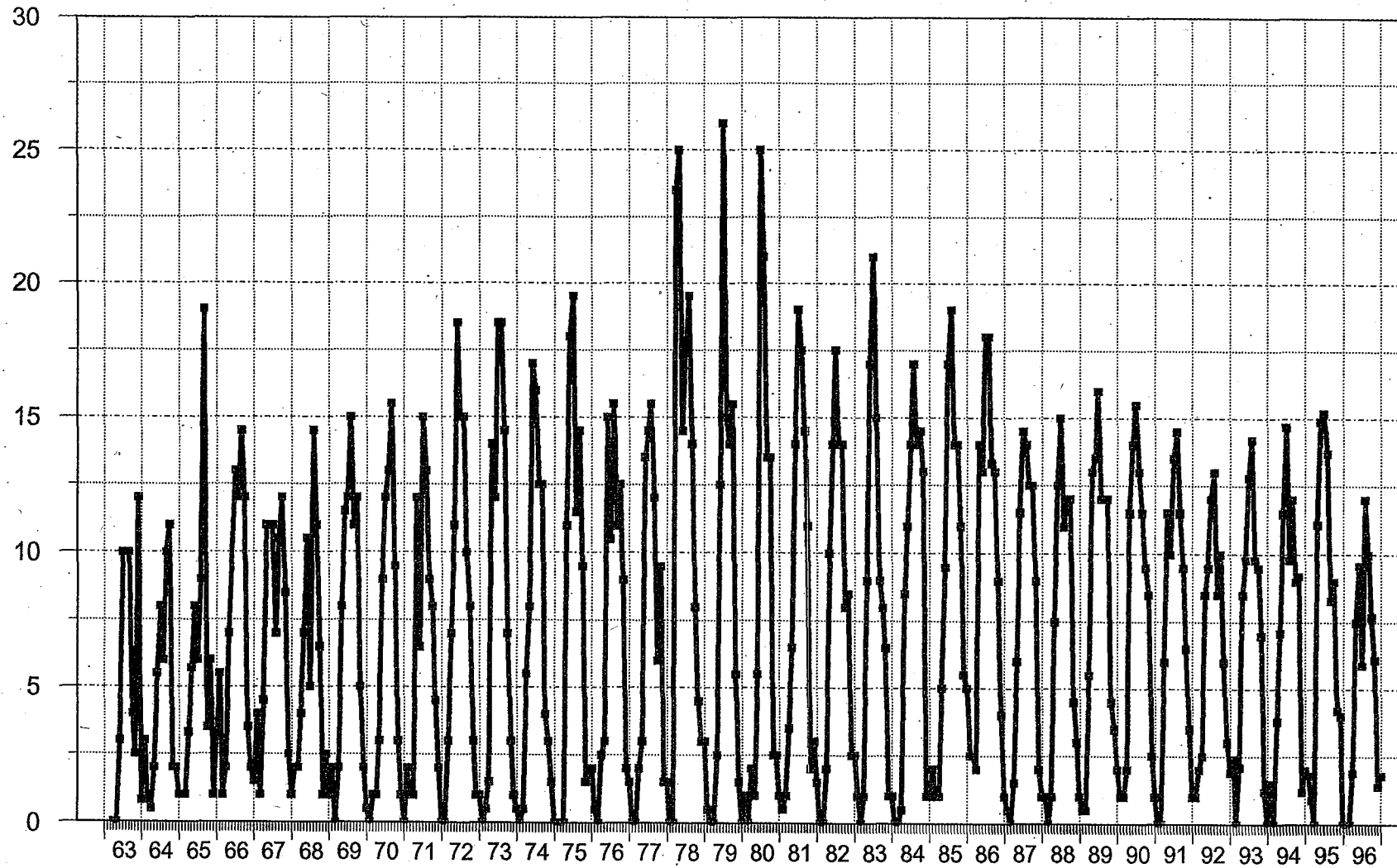
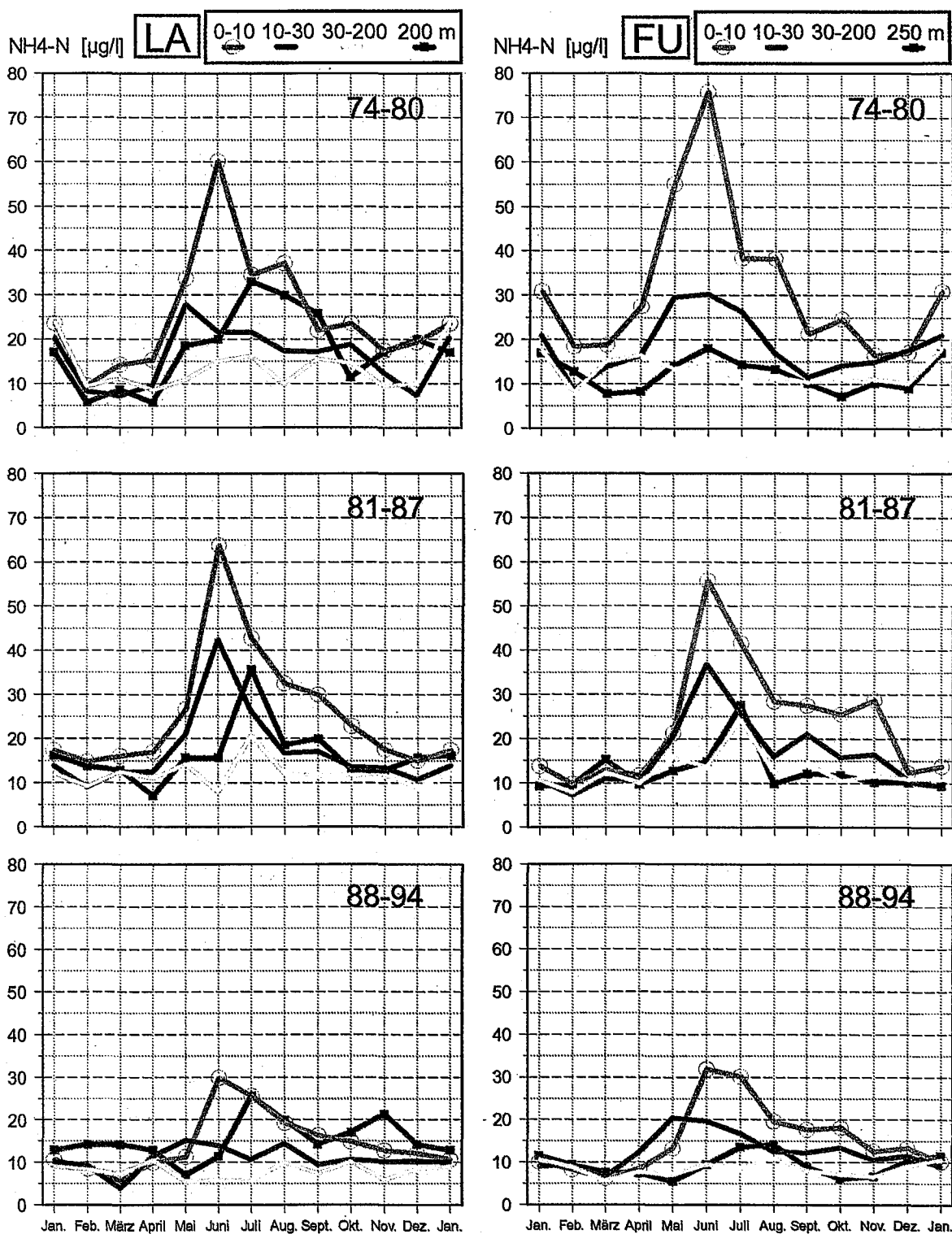


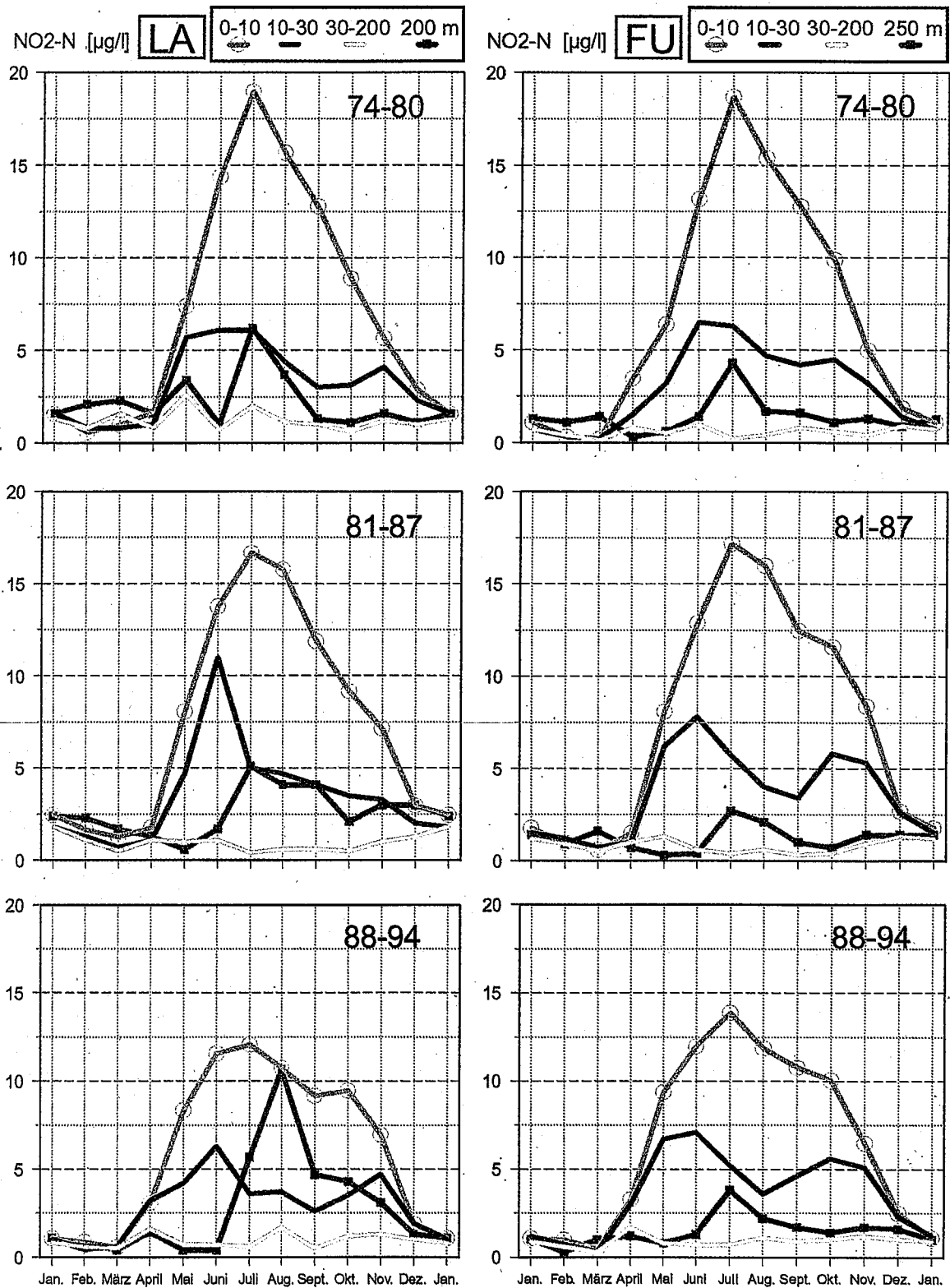
Abb. 35: Monatliche Mittelwerte von Nitrit-Stickstoff (NO<sub>2</sub>-N) in 0 und 5 m Tiefe an der Station FU.

Nitrit als Anzeiger für die Intensität des Abbaus organischer, eiweißhaltiger Verbindungen erreichte die höchsten Konzentrationen in der Phase der stärksten Eutrophierung Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre. Bei hohen Phosphorgehalten war die Algenproduktion und mithin auch der Abbau von Biomasse in dieser Phase besonders intensiv (vgl. Abb. 28).



**Abb. 36:** Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N) in 0-10 m, 10-30 m, 30-200 m und 1 m über Grund an den Stationen LA und FU in drei Perioden zwischen 1974 und 1994.

Die rückläufige Algenproduktion führt zu abnehmenden Ammoniumgehalten in jüngster Zeit. Gleichzeitig belegt der Jahresgang über Grund die Dominanz der Frühjahrproduktion für die grundnahen Abbauvorgänge insbesondere an der tiefsten Stelle in FU. Die Zeitdifferenz zwischen dem Maximum der Produktion in der Oberfläche und der nachfolgenden NH<sub>4</sub>-Freisetzung durch Abbau der Biomassenreste über Grund liegt bei 1-2 Monaten.



**Abb. 37:** Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von Nitrit-Stickstoff (NO<sub>2</sub>-N) in 0-10 m, 10-30 m, 30-200 m und 1 m über Grund an den Stationen LA und FU in drei Perioden zwischen 1974 und 1994.

Nitrit ist, vergleichbar mit Ammonium, in erster Linie ein Indikator für die Intensität der Abbauvorgänge im Freiwasser und am Seeboden. Daher gilt der Text zu Abbildung 36 entsprechend auch für die oben gezeigten Bilder.

daten offenbart aber noch weitere Details über das jährliche Abbaugeschehen in verschiedenen Tiefenzonen des Sees (Abb. 36 und 37):

1. Das Maximum der Ammoniumgehalte wird an beiden zentralen Stationen LA und FU in 0-10 m Tiefe stets im Juni gefunden. Das Nitritmaximum hingegen erst im Juli. Außerdem verharren die Nitritkonzentrationen über 6-7 Monate hinweg auf relativ hohem Niveau. Die Ammoniumspitzen verlieren hingegen nach dem Klarwasserstadium im Juni sehr rasch wieder an Höhe. Offensichtlich verläuft sowohl die Zehrung durch Organismen als auch die Oxidation des Ammonium (Nitrifikation) im sauerstoffreichen Obersee so rasch, daß geringe Anreicherungen von Ammonium, wenn überhaupt, nur kurzfristig auftreten.
2. Dieser Sachverhalt führt zu einer interessanten Beobachtung in der größten Seetiefe an der Station FU: dort wurden in allen Perioden von Juni bis August deutlich erkennbare Erhöhungen von Ammonium und Nitrit festgestellt. Es ist naheliegend, diese Abbauspitzen vor allem auf eine Anreicherung von Organismenresten aus den Frühjahrsblüten zurückzuführen.

Überraschend ist jedoch der Befund, daß im Anschluß an diese Phasen keine nennenswerten Konzentrationsspitzen mehr auftraten. Abgesehen von einer Ausnahme in LA, wurden im Herbst sogar mehrfach leichte Minima gemessen, obwohl grundnah die Sauerstoffkonzentrationen bis November weiter zurückgehen. Möglicherweise erhöhen veränderte C/N-Verhältnisse die bakterielle Ammoniumzehrung im Herbst (GÜDE & GRIES, 1998). Außerdem ist anzunehmen, daß im Durchschnitt die Seebodenbelastung durch Planktonreste aus der Sommer- und Herbstproduktion im Vergleich zur Frühjahrsproduktion geringer ist, zumal sich die Phosphorlimitierung im Sommer und Herbst in den letzten Jahren erheblich verschärfte.

Offen ist derzeit noch die Frage, welchen Einfluß die Flußschwebstoffe und resuspendiertes Material aus den Uferbereichen auf die tiefen Seeareale ausüben. Darüber sollen laufende Untersuchungen Aufschluß bringen (GÜDE, 1998a).

3. Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß die Höchstwerte der Ammonium- und Nitritgehalte in der seebodennahen Wasserschicht an der Station LA häufig höher sind als in FU.

Die Erklärung für diese Beobachtung könnte grundnah eingeschichtetes Zuflußwasser sein. Wobei dem viertgrößten Bodenseezufluß Alter Rhein, der im ehemaligen Flußbett des Alpenrheins in den See mündet, aus morphologischen Gründen eine besondere Rolle zukommen dürfte.

Die Station LA liegt im Bereich ausgeprägter Rinnen, die der Alpenrhein vor seiner Mündungsverlegung im Jahre 1900 am Seeboden formte. In diesen Rinnen kann grundnah eingeschichtetes Flußwasser, insbesondere aus dem Alten Rhein, relativ kompakt und wenig verdünnt bis zur Station LA gelangen. Deshalb liefert die seebodennahe Probe von dieser Station immer wieder für das Freiwasser untypische Befunde, wie auch die Meßergebnisse von anderen Parametern zeigen (vgl. auch Kap. 4.6, Silizium und Kap. 4.7, Mangan und Eisen).

#### Das N/P-Verhältnis im Seewasser und in Schwebstoffen

Für die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften im See ist, neben zahlreichen anderen Faktoren, nicht nur das absolute Nährstoffangebot, sondern auch das Mengenverhältnis wichtiger Einzelnährstoffe bedeutsam. Wegen der starken anthropogenen Beeinflussung der Stickstoff- und Phosphorgehalte in den Seen, unterliegt gerade dieses Verhältnis immer wieder größeren Schwankungen und gewinnt damit erheblichen Einfluß auf das Artenspektrum. Dies gilt auch für den Bodensee-Obersee, weshalb im folgenden die Entwicklung dieses Wertes kurz diskutiert werden soll. Für die Berechnung des molaren N/P-Verhältnisses im Freiwasser wurden die Konzentrationen von sechs Meßgrößen verwandt: Nitrit, Nitrat, Kjeldahlstickstoff im Filtrat sowie partikulärer Stickstoff (= gesamt-N, ohne gasförmigen Stickstoff) und gesamter gelöster Phosphor im Filtrat sowie partikulärer Phosphor (= gesamt-P).

In der Phase der starken Phosphorzunahme ging im Bodensee-Obersee das molare N/P-Verhältnis zunächst zurück. Doch mit der Wende bei den Phosphorkonzentrationen kam auch hier der Umschwung: Seit Anfang der achtziger Jahre wird eine deutliche Zunahme beobachtet (Abb. 38). Parallel dazu vergrößert sich die saisonale Schwanungsbreite dieses Wertes in allen Tiefenbereichen (Abb. 39). Insbesondere die ausgeprägte sommerliche Phosphorverarmung in der Schicht von 10-30 m, durch die immer weniger belasteten Zuflüsse,

# Molares N/P-Verhältnis

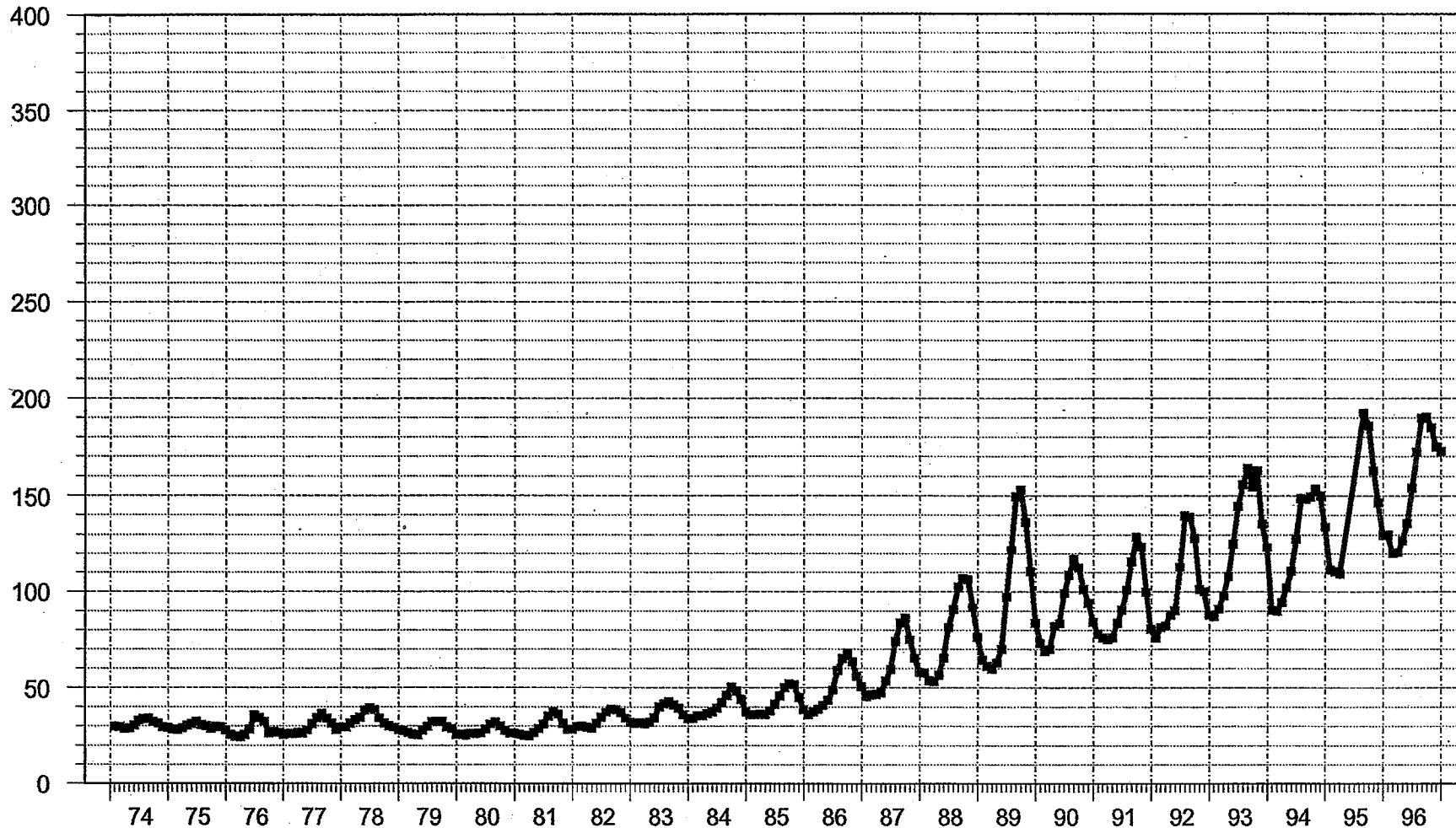
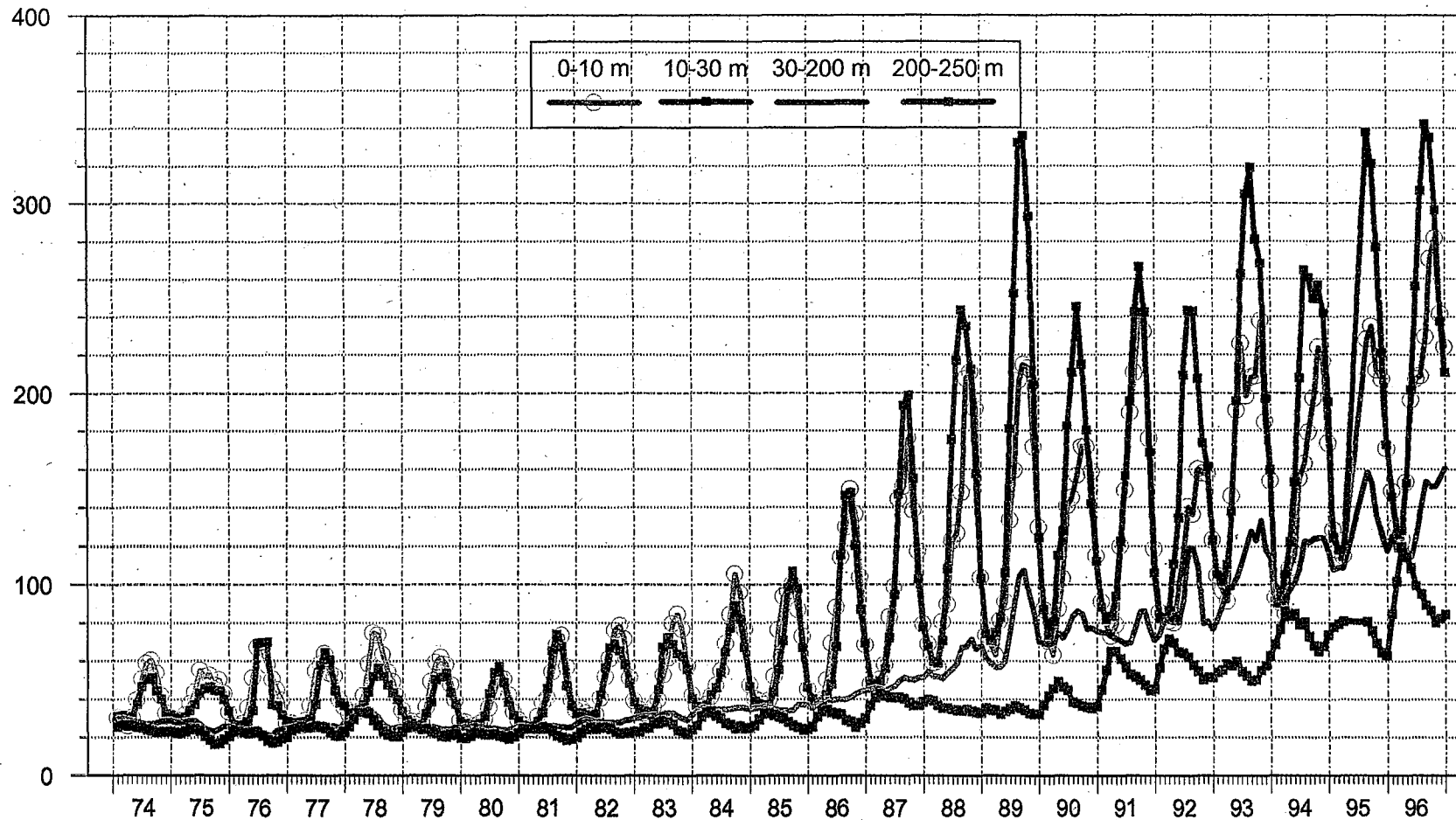


Abb. 38: Molare N/P-Verhältnisse im Freiwasser des Obersees berechnet aus der Summe der N- und P-Verbindungen von jeweils 12 Proben eines Profils der Station FU (gleitende Mittelwerte aus 3 Monatsprofilen).

Neben einem deutlichen Anstieg der N/P-Relation wird seit einigen Jahren eine zunehmende saisonale Schwankungsbreite beobachtet. Parallel zu den N/P-Änderungen ergaben sich in den letzten Jahren deutliche Verschiebungen in der Zusammensetzung der planktischen Lebensgemeinschaften, die möglicherweise zum Teil auf diese Änderungen zurückgeführt werden können.



# Molares N/P-Verhältnis



**Abb. 39:** Molare N/P-Verhältnisse in verschiedenen Tiefenzonen des Freiwassers des Obersees berechnet aus den Summen der N- und P-Verbindungen von jeweils 12 Proben eines Profils der Station FU (gleitende Mittelwerte aus 3 Monatsprofilen).

Die einzelnen Tiefenbereiche zeigen erheblich variierende N/P-Relationen. Hohe jährliche Änderungen treten vor allem in der bevorzugten Einsichttiefe der hochwasserführenden großen Zuflüsse in 10-30 m Tiefe auf. Rückläufige Phosphorfrachten in den Zuflüssen vergrößern die Spannweiten der N/P-Verhältnisse, die vor allem durch unterschiedliche saisonale Wasserführungen hervorgerufen werden, noch zusätzlich.

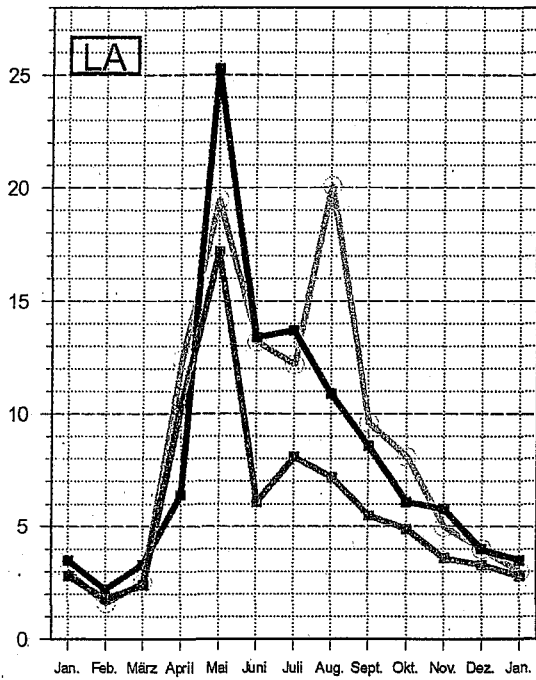
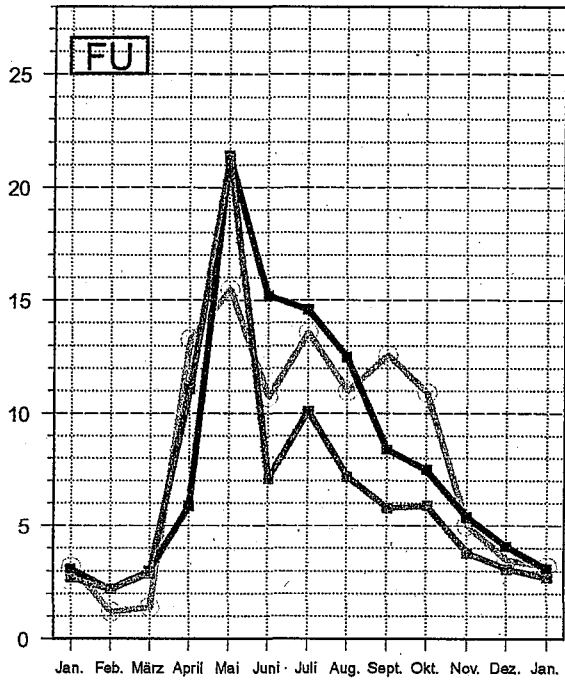
führte schon mehrfach zu herbstlichen N/P-Verhältnissen von über 300:1 in dieser Schicht.

Aber nicht nur die abnehmende Phosphorzufuhr dokumentiert dieser Wert ungewöhnliche deutlich. Beispielsweise ergibt sich für das Jahr 1991 das bislang zweithöchste N/P-Verhältnis in 0-10 m Tiefe. Dieser Sommer war geprägt von lang anhaltende Schönwetterperioden mit relativ stabilen Schichtungsverhältnissen in den oberflächennahen Wasserschichten. Die damit verbundene starke Zehrung der Nährstoffvorräte reduzierte jedoch den Phosphor relativ stärker als den Stickstoff, wodurch das N/P-Verhältnis bis auf 240 anwuchs (Abb. 39).

Ein weiteres Beispiel für die gute Indikatorfunktion dieses Parameters betrifft das grundnahe Hypolimnion von 200-250 m Tiefe. Steigende Phosphorkonzentrationen bei gleichzeitig abnehmenden Nitratgehalten, infolge einer intensivierten Denitrifikation, führen zum Spätherbst hin zu einer sinkenden N/P-Relation. Umgekehrt steigt das N/P-Verhältnis in der Regel anschließend wieder an, wenn im Zuge der Vertikalzirkulation auch der Tiefenwasserkörper zunehmend in den Gesamtwasserkörper eingemischt wird. In Jahren mit unvollständiger Zirkulation, z.B. 1980, 1988/89 und 1993, sind die Stoffaustauschvorgänge reduziert. Dies hat zur Folge, daß die Anstiege im N/P-Verhältnis zu Jahresbeginn ausbleiben.

Die auffälligen Änderungen im N/P-Verhältnis in der Freiwasserzone des Bodensee-Obersees werfen die Frage auf, wie sich die N/P-Relationen in den Algen entwickelt haben. Sie müssen näherungsweise aus den Stickstoff- und Phosphorbefunden der Schwebstoffuntersuchungen in 0-10 m Tiefe abgeleitet werden, da reine, fremdstofffreie Algenfraktionen aus dem See praktisch nicht gewonnen werden können.

Die Entwicklungen der partikelgebundenen Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen in 0-10 m Tiefe von 1974-1994 sind in Abbildung 40 dargestellt. In allen drei Zeitabschnitten zeigt sich eine Spitze im Mai und nach einem Rückgang im Juni ein leichter Wiederanstieg im Juli/August. Ab August/September waren die part-P-Gehalte in den Perioden 81-87 und 88-94 geringer als 74-80. In der jüngsten Periode lagen die Werte schon ab Juni stets unterhalb der beiden anderen Kurven. Dies dokumentiert die stufenweise Verschärfung der Phosphorlimitierung seit Anfang der achtziger

part-P [ $\mu\text{g/l}$ ]part-P [ $\mu\text{g/l}$ ]

74-80

81-87

88-94

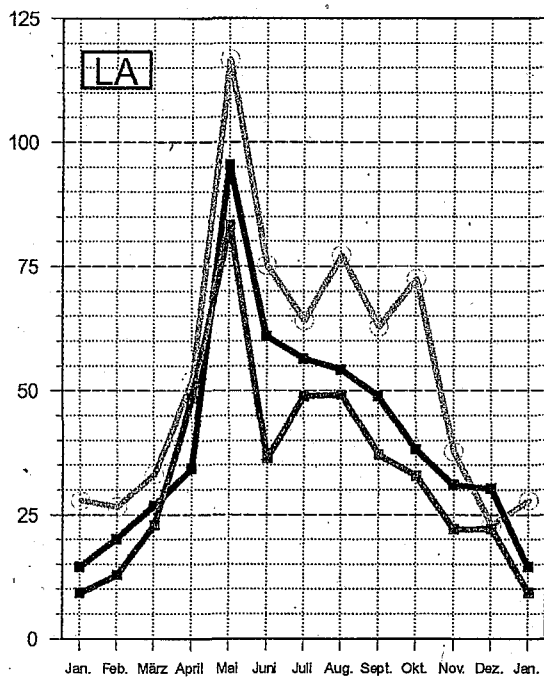
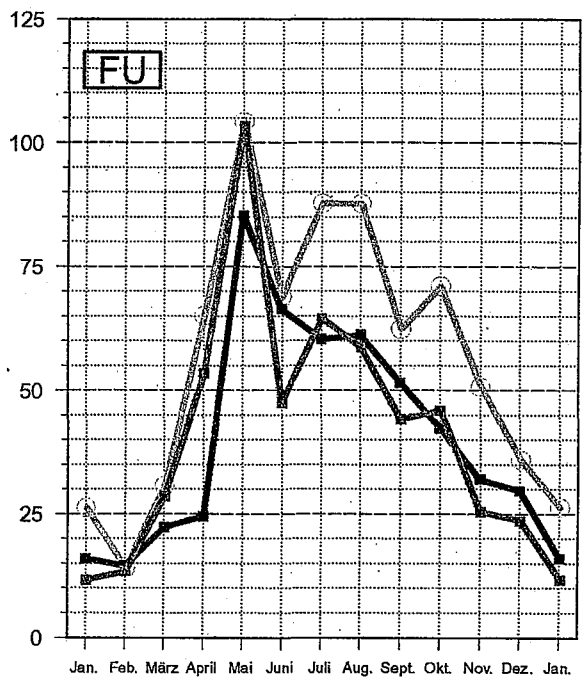
part-N [ $\mu\text{g/l}$ ]part-N [ $\mu\text{g/l}$ ]

Abb. 40: Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von part-P und part-N in 0-10 m Tiefe an den Stationen LA und FU in drei Perioden zwischen 1974 und 1994.

Ein Rückgang der partikelgebundenen Phosphor- und Stickstoffgehalte im Freiwasser wurde zuerst im Herbst, in den letzten Jahren auch im Sommer, bisher aber nicht während der Frühlingsblüte der Algen beobachtet.

Jahre (Abb. 30). Die part.N-Konzentrationen zeigen insgesamt einen überwiegend abnehmenden Trend, trotz steigender Nitratwerte im See. Trägt man die monatlich gemessenen part-P- und part-N-Gehalte in 0-10 m gegeneinander auf, so ergeben sich mittlere N/P-Verhältnisse zwischen 9,5 und 13,7 (Abb. 41). Überraschend ist dabei das höhere Verhältnis von 1974-80 im Vergleich zu 1981-88. Bei den gelösten Verbindungen im Freiwasser war es genau umgekehrt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte sein, daß die Algen von 1981-87 zunehmend mehr Phosphor speicherten. In diesem Zeitraum führte der beginnende Phosphorrückgang im See zu ersten stärkeren Phosphor-Limitierungen, auch und gerade im Frühjahr zur Zeit hoher Algendichten. Dadurch könnte die Phosphor-Speicherfähigkeit der Algen bereits zu einem früheren Zeitpunkt der jährlichen Produktionsphase stimuliert worden sein. Dies gilt in verstärktem Maße dann auch für 1988-94. Inzwischen waren jedoch die verfügbaren Phosphorgehalte im See so weit zurückgegangen, daß die vormaligen Phosphorkonzentrationen in den Algen nicht mehr erreicht werden konnten und mithin die N/P-Verhältnisse wieder anstiegen (GÜDE & GRIES, 1998).

#### Die langjährige Entwicklung und die saisonalen Veränderungen der Siliziumgehalte

Der hohe Anteil der Kieselalgen an der Biozönose im Bodensee-Obersee lenkt das Interesse auf das Silizium als einen weiteren wichtigen Makronährstoff. Allerdings unterliegen die Siliziumkonzentrationen auch einem ausgeprägten allochthonen Einfluß. Die Gegenüberstellung der Jahresdurchschnittswerte der Siliziumkonzentrationen im Freiwasser des Sees und der jährlich zufließenden Wassermengen zeigt diesen Zusammenhang auf. So führen höhere Zuflüsse in der Regel zu geringeren und niedrige Zuflüsse zu eher steigenden Siliziumgehalten im See (Abb. 42).

Abgesehen von den Spuren, die Hochwasserereignisse und Niedrigwasserphasen im See hinterlassen, ist eine langfristige Niveauänderung nicht festzustellen.

Bemerkenswert ist aber der ausgeprägte Unterschied zwischen den oberflächen- und grundnahen Gehalten, der sich in den Jahren 1988 und 1989 aufbaute und bis 1993 erhalten hat (Abb. 43). Die unvollständigen winterlichen Zirkulationen Ende der achtziger Jahre führten demnach beim Silizium zu einer sehr ausgeprägten und an-

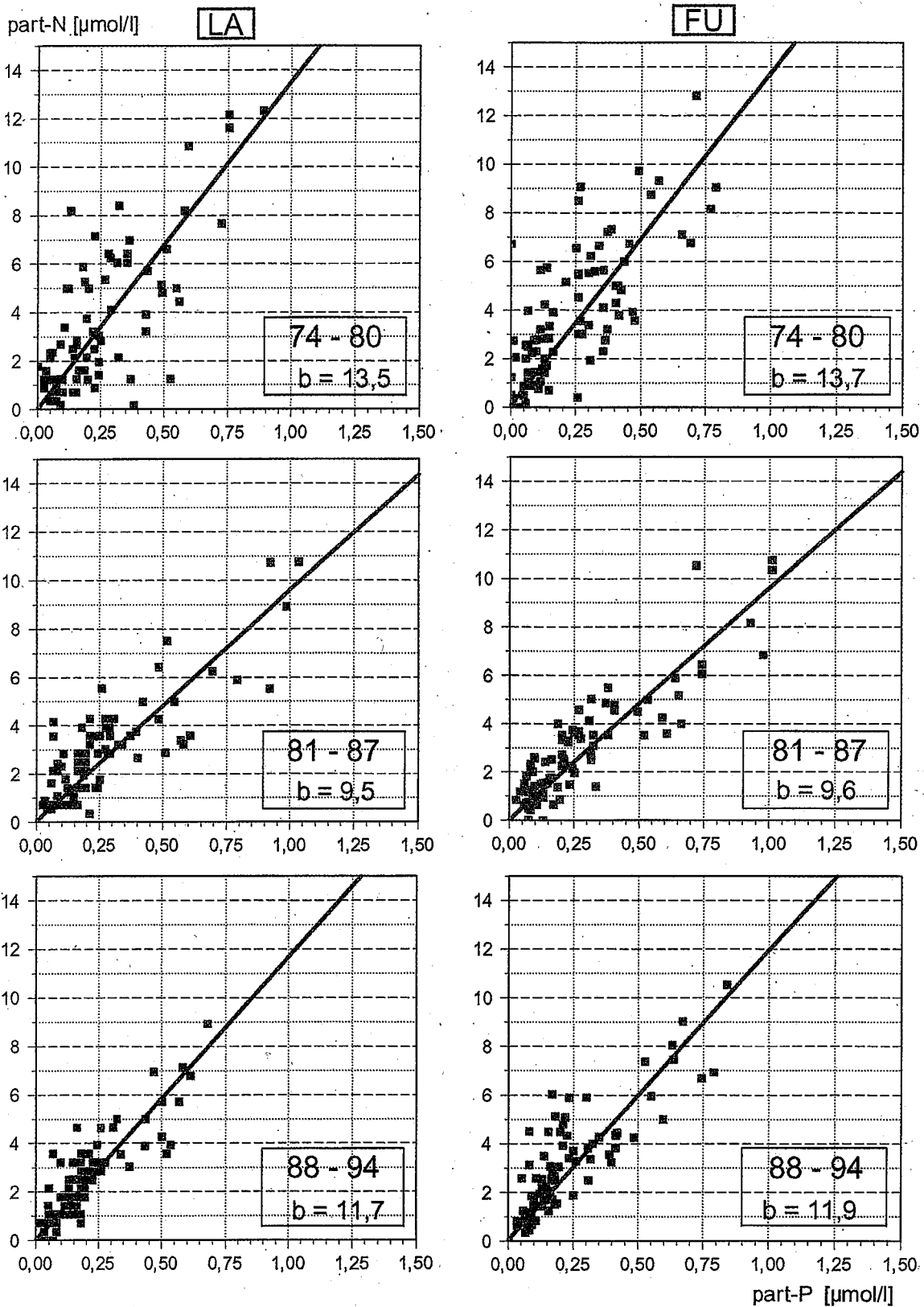


Abb. 41: Beziehungen zwischen Stickstoff- und Phosphorgehalten in Schwebstoffen an den Stationen LA und FU in drei unterschiedlichen Perioden zwischen 1974 und 1994 (volumgewichtete Monatsmittelwerte aus 0-10 m Tiefe;  $b$  = Steigung der Geraden;  $n = 84$ ).

Abhängig von den N- und P-Konzentrationen im Freiwasser und der Phosphorspeicherkapazität der Algen schwankten die N/P-Verhältnisse in den Algen von 9,5 - 13,7.

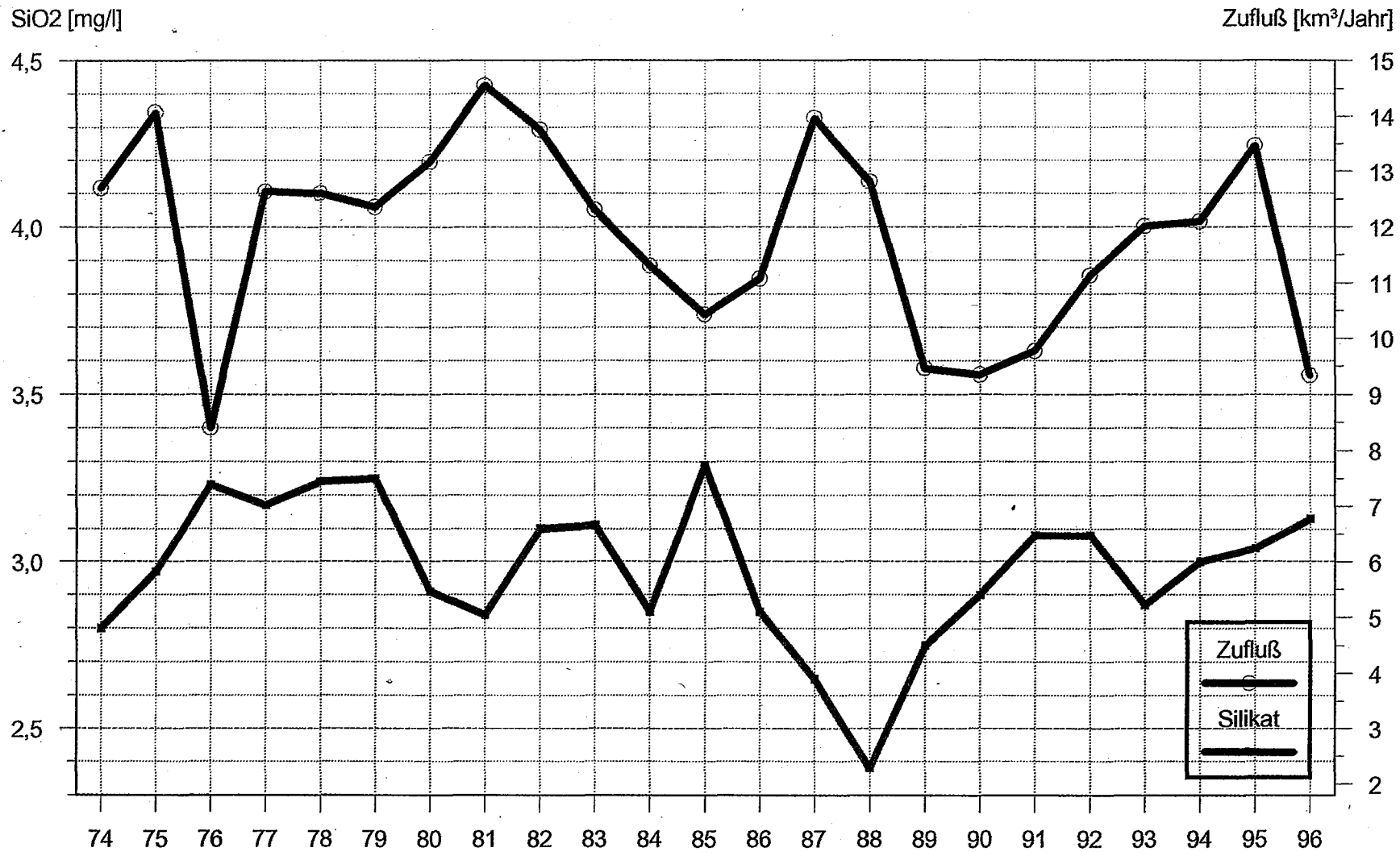
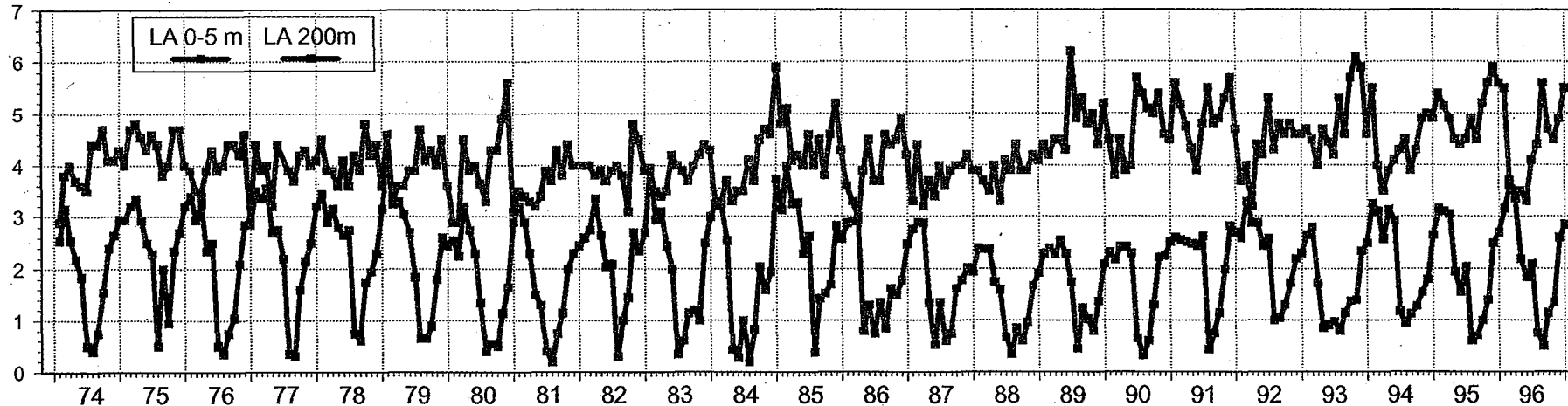


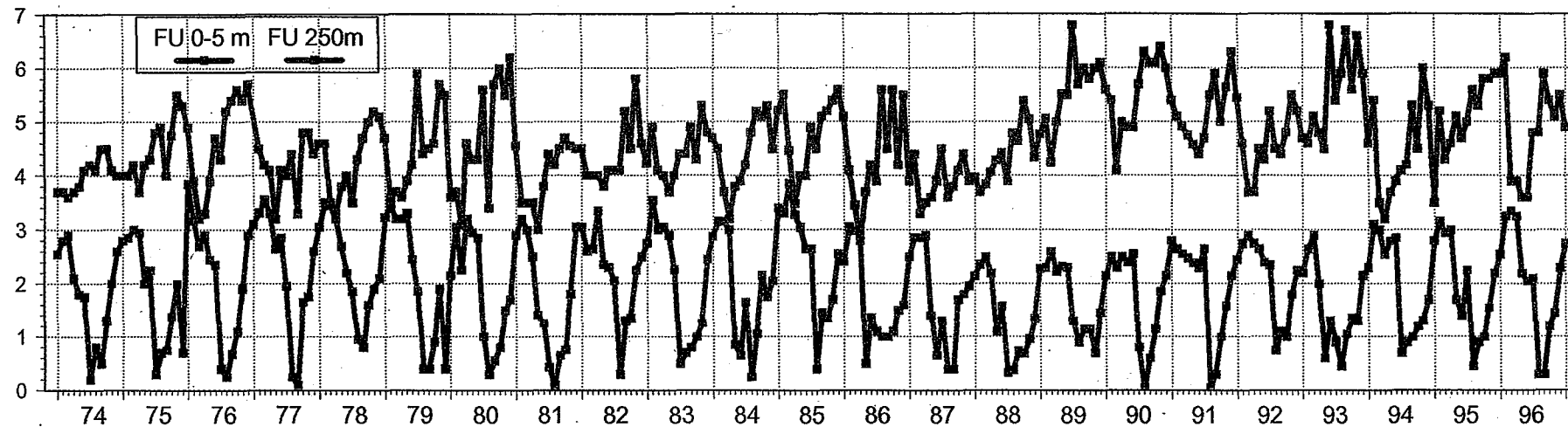
Abb. 42: Jahresmittelwerte von Silikat berechnet aus volumengewichteten Monatsmittelwerten von jeweils 12 Proben eines Profils der Station FU und jährlicher Gesamtzufluß zum Obersee.

Die Siliziumgehalte im Freiwasser zeigen eine Abhängigkeit vom Gesamtzufluß, aber keinen langfristigen Trend.

SiO<sub>2</sub> [mg/l]



SiO<sub>2</sub> [mg/l]



**Abb. 43:** Langjährige Entwicklung der Silikatgehalte in verschiedenen Tiefen des Obersees; monatliche Mittelwerte aus 0 und 5 m Tiefe und Einzelwerte aus 1 m über Grund an den Stationen LA und FU.

Die Konzentrationen werden geprägt durch saisonale Zehrungs- und Verdünnungsprozesse in der Seeoberfläche und eine laufende Silikat-Freisetzung aus den Sedimenten (langsamer Abbau von Diatomeenschalen; BÜHRER & AMBÜHL, 1996). Die Phase von 1988-1990 mit unvollständiger Vertikalzirkulation führte zu deutlichen Konzentrationsunterschieden zwischen den oberflächen- und den grundnahen Zonen, die sogar einige nachfolgende guten Zirkulationsphasen überdauerten.

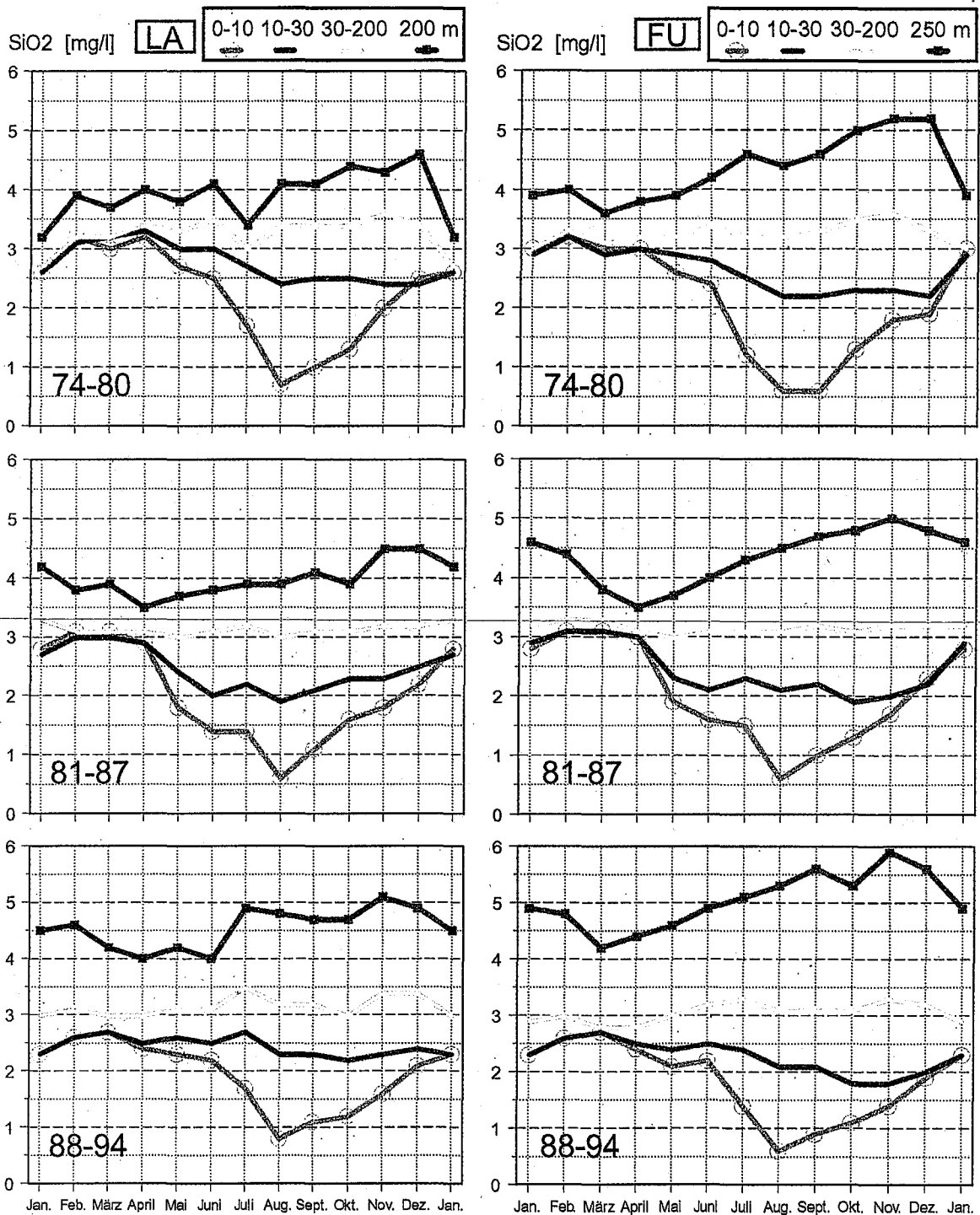
haltend stabilen Schichtung. Im Gegensatz zu anderen Stoffen (vgl. Gesamthärte, Abb. 17a und Phosphor, Abb. 29) reichten die sich anschließenden relativ guten Vertikalzirkulationsphasen in den ersten Monaten der Jahre 1991 und 1992 für einen weitergehenden vertikalen Substanzausgleich beim Silikat nicht aus.

Dieses ungewöhnliche Verhalten des Silikats wurde auch im Vierwaldstättersee und anderen Seen beobachtet (BÜHRER & AMBÜHL, 1996). Als Erklärung für diesen Befund wird der langsame Abbau von Diatomeenschalen angenommen. Dadurch diffundieren nicht nur im Sommer, sondern auch im Winter große Mengen Silikat aus dem Sediment in die grundnahen Wasserschichten. Gleichzeitig sind eine Reihe von Mechanismen, wie beispielsweise Fällungs- und Mitfällungsreaktionen, die bei vielen Spurenstoffen für einen raschen Abbau von Konzentrationsspitzen sorgen, beim Silikat weniger wirksam.

Die ständige Silikatrücklösung aus dem Sediment verursacht einen deutlichen Anstieg der Siliziumgehalte vor allem in der grundnahen Wasserschicht während der Stagnationsphase etwa von April/Mai bis November (Abb. 44). Dabei verläuft die Zunahme an der Station FU im Durchschnitt der jeweils sieben Jahre etwas stetiger als an der Station LA. Eine Erklärung dafür ist wahrscheinlich die fallweise Einschichtung wenig verdünnter Zufließwässer des Alten Rheins an der Station LA, die bereits diskutiert wurde (vgl. 3. bei Ammonium und Nitrit im Abschnitt über die langjährige Entwicklung der Stickstoff-Parameter).

Wegen der starken Beeinflussung der Silikatkonzentrationen durch den Alpenrhein, kann der Einfluß der Produktion auf die Siliziumbefunde nur im zeitigen Frühjahr relativ ungestört beobachtet werden. Die bereits ab April/Mai sichtbar werdenden Konzentrationsrückgänge in der Oberflächenzone sind überwiegend auf Zehrungsprozesse durch Kieselalgen zurückzuführen (Abb. 44). Sie fielen in der Periode 81-87 am deutlichsten aus. Die in allen drei Zeitabschnitten meist steileren Konzentrationsrückgänge zwischen Juni und August werden sowohl durch die Verdünnung mit Zufließwasser (Alpenrhein) als auch durch Diatomeenblüten verursacht (MOHAMMED & MÜLLER, 1981).





**Abb. 44:** Durchschnittliche monatliche Konzentrationen von Silikat in 0-10 m, 10-30 m, 30-200 m und 1 m über Grund an den Stationen LA und FU in drei Perioden zwischen 1974 und 1994.

In der Zusammenfassung von jeweils sieben Jahren resultiert an der tiefsten Stelle in FU eine weitgehend gleichförmige Silikatanreicherung während der austauscharmen Stagnationsphasen. An der Station LA wird die saisonale Entwicklung häufiger durch grundnah eingeschichtete Zuflußwässer gestört.

#### 4.7 Eisen und Mangan

Die Eisen- und Mangangehalte sind an zahlreichen Transport- und Stoffumwandlungsprozessen im See beteiligt. Sie sind in mehrfacher Hinsicht auch gute Anzeiger für die Intensität solcher Vorgänge. Ihre vom Redoxpotential abhängige Wandlungsfähigkeit beispielsweise führt zu unterschiedlichen Verbindungen mit jeweils anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften. So fördert Sauerstoffmangel die Bildung von Verbindungen mit niedrigen Oxidationsstufen der beiden Metalle. Sie sind, im Gegensatz zu den meisten mit höheren Oxidationsstufen, vielfach gut wasserlöslich.

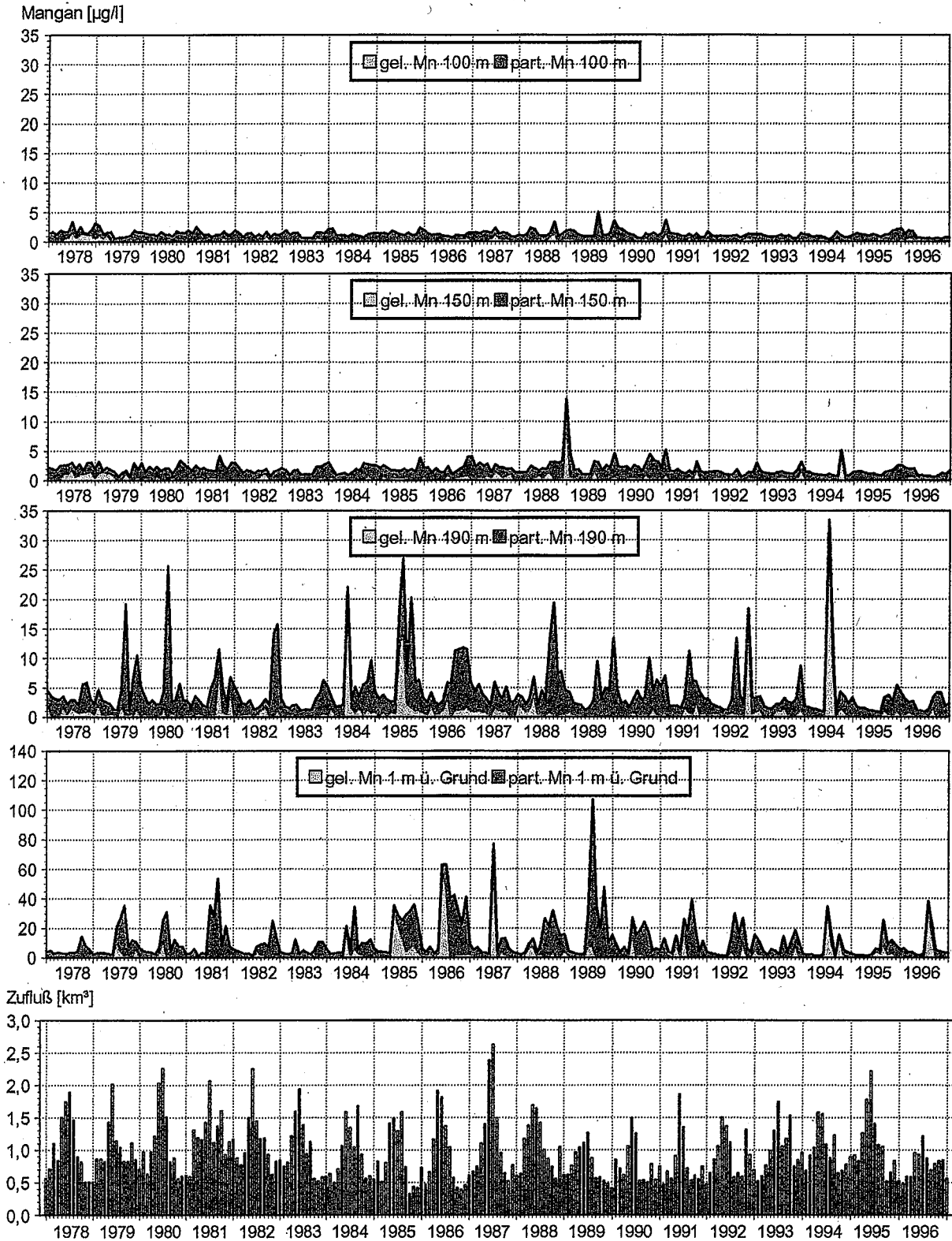
Erhöhte Vorkommen von Eisen und Mangan im Freiwasser des Sees sind daher häufig eine Folge von Stoffrücklösungen aus dem Sediment nach Reduktion der Metalle. Das leichter reduzierbare Mangan rangiert dabei deutlich vor dem Eisen. Neben solchen Redoxprozessen sind aber auch Säure-/Base-Reaktionen des Mangans und des Eisens für die gemessene Stoffverteilung im See bedeutsam. Vor allem die Bildung schwerlöslicher Hydroxide führt zu Fällungs- und Mitfällungsreaktionen von zahlreichen anderen Stoffen. Schließlich prägen die Zufließwässer die gelösten und partikelgebundenen Metallkonzentrationen im Obersee sehr stark, wie noch gezeigt werden wird.

#### Mangan

Untersuchungen des Manganhaushaltes sowohl am Obersee als auch am Untersee besitzen eine lange Tradition (TESSENOW et al., 1977; OSTENDORP & FREVERT, 1979; ROSSKNECHT, 1983). Das besondere Augenmerk galt dabei meist der Verteilung des Mangans in den Sedimenten und in den tiefen Freiwasserzonen, sowie hieraus abgeleiteten Fragen nach den redox- und pH-abhängigen Bedingungen für eine Freisetzung aus den Sedimenten.

In den Abbildungen 45 und 46 sind die seit 1978 gemessenen gelösten und partikulären Mangankonzentrationen in den Meßtiefen ab 100 m bis zum Seeboden an den Stationen LA und FU additiv aufgetragen. Während der Gesamtgehalt in 100 m Tiefe nur selten den Wert von 2  $\mu\text{g/l}$  übersteigt, nimmt er zum Grund hin jeweils in der zweiten Jahreshälfte erheblich zu.

Darüber hinaus zeigen die langjährigen Entwicklungen der Mangan-



**Abb. 45:** Mangangehalte in 100 m, 150 m, 190 m Tiefe und in 1 m über Grund an der Station LA sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee von 1978-1996.

Infolge abnehmender Sauerstoffversorgung der oberen Sedimentschichten kommt es vor allem in der zweiten Jahreshälfte zu Manganfreisetzungen aus den Sedimenten. Dieses zunächst gelöste Mangan wird im Freiwasser innerhalb weniger Tage zu partikulären Verbindungen oxidiert (MIYAJIMA, 1992). Erhöhte Anteile von gelöstem Mangan gehen meist auf Flußwasser zurück. Sie tangieren die mündungsnähere Station LA stärker als FU (vgl. Abb. 46 und 49).

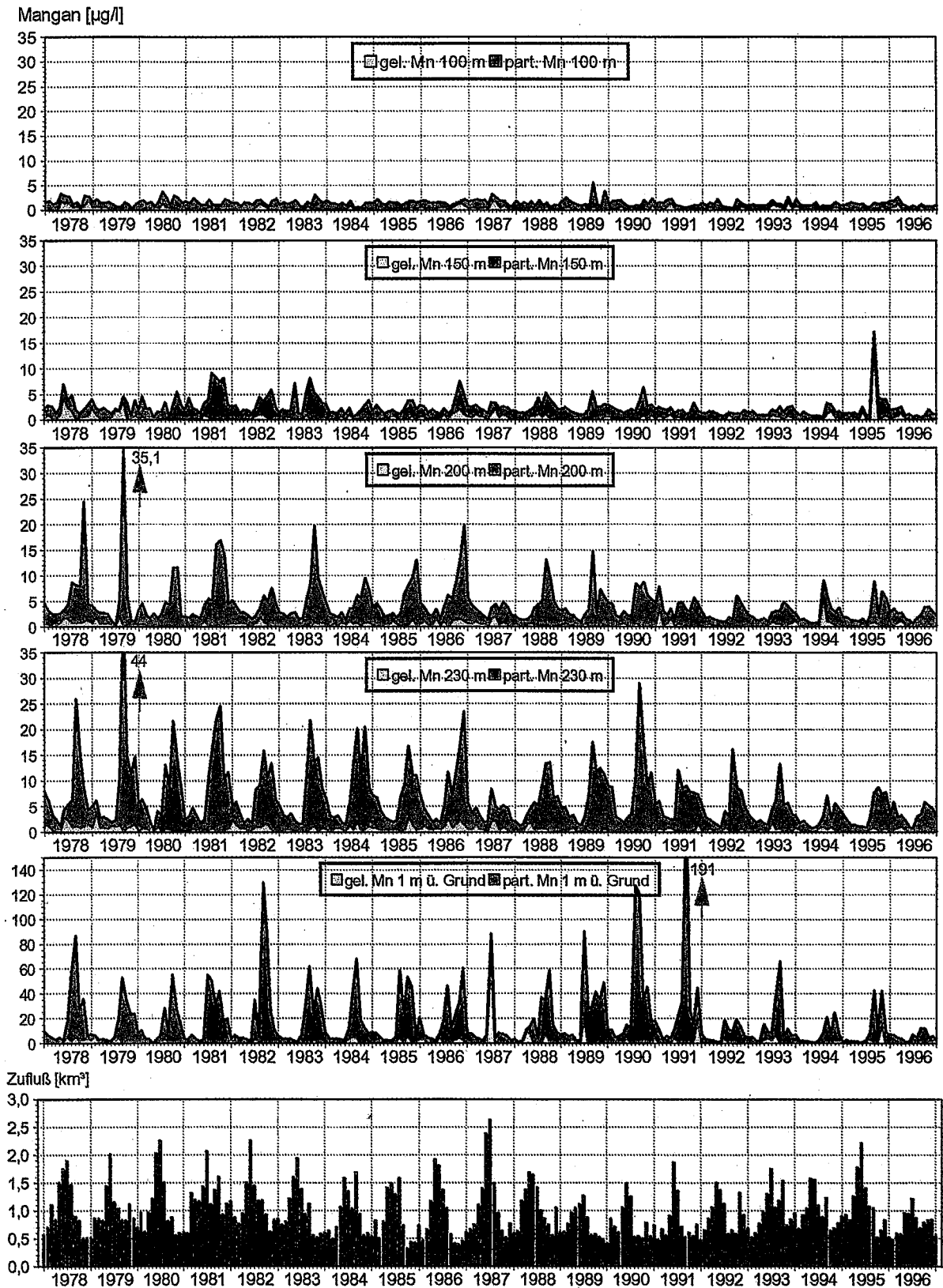


Abb. 46: Mangangehalte in 100 m, 150 m, 200 m, 230 m Tiefe und in 1 m über Grund an der Station FU sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee von 1978-1996.

Im Vergleich zu LA sind die grundnahen Konzentrationen des Gesamtmangans höher. Die gelösten Mangangehalte sind hingegen seltener angehoben (vgl. Abb. 45). Das bodennah eingeschichtete Hochwasser im Juli 1987 ist jedoch an dieser mündungsfernen Stelle noch deutlich erkennbar.

konzentrationen im Freiwasser des Obersees folgende Einzelheiten:

1. In der grundnahen Wasserschicht (250 m) an der Station FU lagen die höchsten jährlichen Gesamtmangangehalte von 1978-1991 stets über 50  $\mu\text{g/l}$  (Abb. 46). In den Jahren 1982, 1990 und 1991 sogar über 100  $\mu\text{g/l}$ . Seit 1992 wurde hingegen die 50-Mikrogrammgrenze nur noch einmal überschritten. Diese auffallende Abnahme der freigesetzten Manganmengen in den letzten Jahren spiegelt sich noch deutlicher in größerer Entfernung vom Seeboden, beispielsweise in der 230 m-Schicht wider.

Die Beobachtung ähnelt der jüngsten Abschwächung der herbstlichen Anreicherung des  $\text{PO}_4$ -Phosphors über Grund (Kap. 4.6). Sie ist ein untrügliches Indiz für die Veränderungen des Redoxpotentials in den meßtechnisch direkt nur schwer zugänglichen Wasser/Sediment-Grenzschichten im tiefen Obersee (vgl. Kap. 5.1, Veränderungen am Seeboden).

2. Einer an der Station FU eher unauffälligen Mangananreicherung in Grundnähe im September 1979 stehen relative Spitzenwerte in 230 m und 200 m Tiefe gegenüber. Ein genau umgekehrtes Bild zeigt sich jedoch im September 1982 und 1991. Hier sind trotz starker Maxima über Grund in den darüberliegenden Meßtiefen nur geringe Mangananstiege zu verzeichnen (Abb. 46).

Während 1979 die freigesetzten Manganmengen innerhalb eines Monats oder noch rascher im gesamten tiefen Hypolimnion verteilt wurden, blieben sie in den beiden letztgenannten Jahren weitgehend auf die seebodennahen Freiwasserzonen begrenzt. Trotz aller Unsicherheiten, die durch das grobe räumliche und zeitliche Meßraster bedingt sind, geben solche Verteilungsmuster doch wichtige Hinweise auf die stark variierende Dynamik der Stoffaustauschprozesse im tiefen Hypolimnion.

Zumeist erfolgt die erkennbare, eindeutig vom Seeboden ausgehende Manganausbreitung bis in Tiefen von 100-150 m erstaunlich schnell. Oft kann nach den ersten sommerlichen Konzentrationsanstiegen in Grundnähe bereits am gleichen Entnahmedatum oder höchstens ein bis zwei Monate später eine entsprechend abgeschwächte Zunahme bis in eine Meßtiefe von

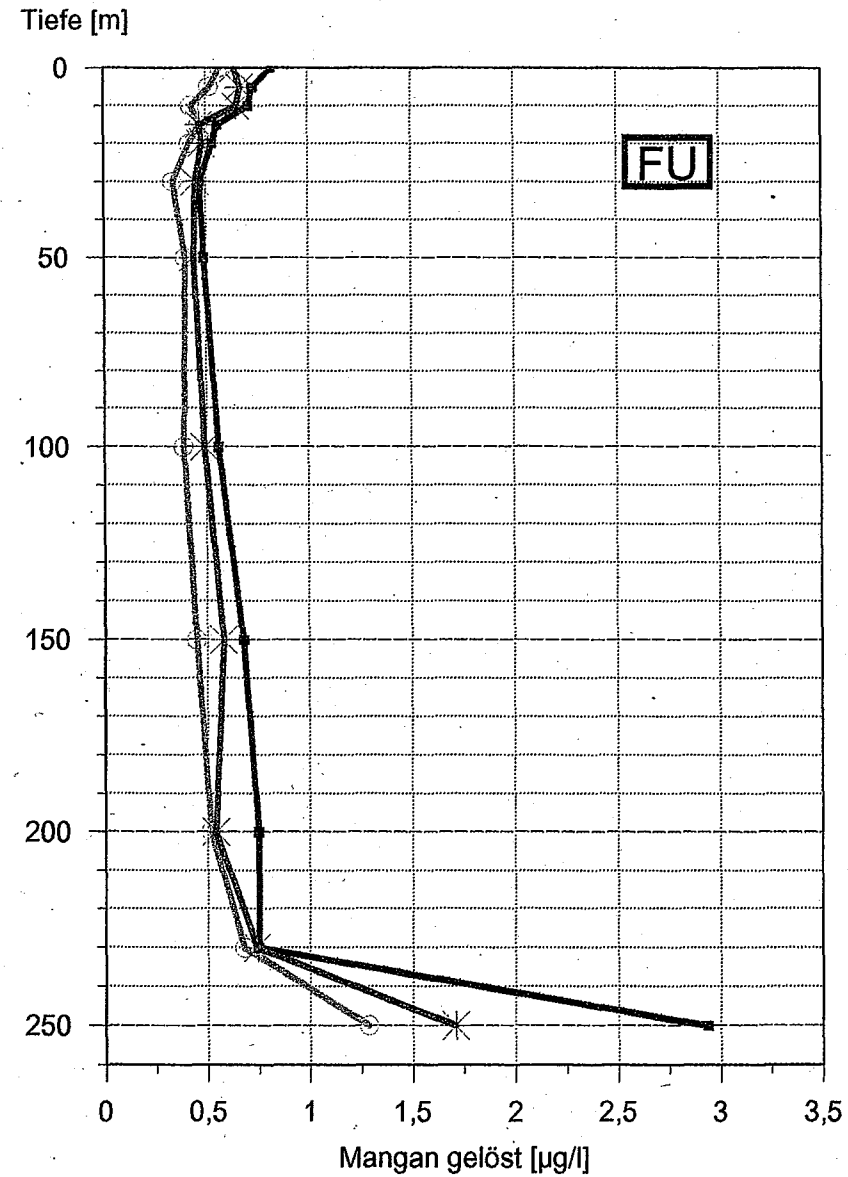
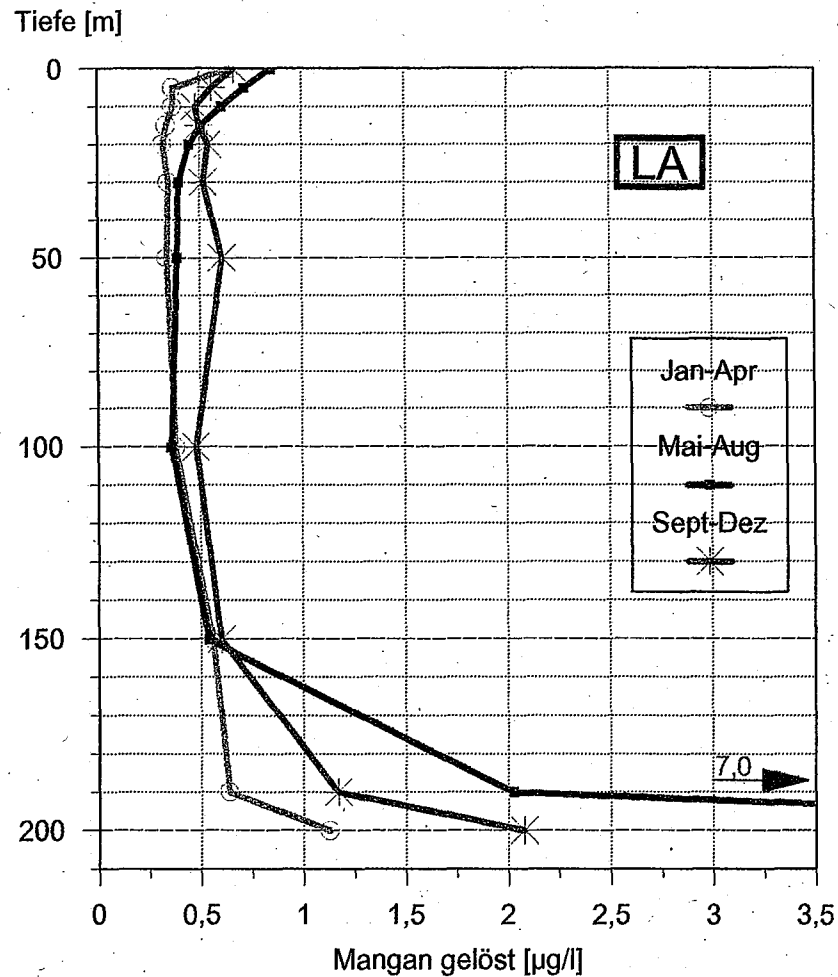
150 m beobachtet werden.

3. Generell wird Mangan im Obersee überwiegend in abfiltrierbarer, partikulärer Form gefunden. Dies stimmt mit dem Befund überein, daß  $Mn^{2+}$  durch mikrobielle Oxidation (Metallogenium personatum) innerhalb weniger Tage als  $MnO_x$  gefällt werden kann (JAQUET et al., 1982; MIYAJIMA, 1992).

Von der Oberfläche bis in 100 m Tiefe liegt das Verhältnis von partikelgebundenem zu gelöstem Mangan durchschnittlich bei etwa 2 : 1. Unterhalb dieser Tiefe nimmt das Verhältnis, abgesehen von Ausnahmen an der Station LA, spürbar zu (Abb. 47 und 48).

An der Station LA, die dem östlichen Seeteil und damit den Mündungsbereichen von Alpenrhein und weiteren wichtigen Zuflüssen um etwa 10 km näher liegt als FU, werden in Grundnähe häufiger höhere Konzentrationen an gelöstem Mangan gemessen als in FU. Hier wird ein stärkerer Einfluß von Zuflußwässern spürbar, die überwiegend deutlich höhere gelöste Mangangehalte als Seewasser aufweisen (Abb. 49). Dies gilt vor allem für den Alten Rhein der, wie bereits mehrfach angesprochen, aus morphologischen Gründen die grundnahen Bereiche der Entnahmestelle LA in besonderer Weise beeinflusst (vgl. Kap. 4.6, Ammonium, Nitrit und Silikat).

4. Die einmalige Spitze an gelöstem Mangan in 250 m in FU im Juli 1987 zeigte keine bleibende Wirkung und kann auf das extreme Hochwasser im Juni/Juli dieses Jahres zurückgeführt werden (Abb. 46). Die Energie dieses Ereignisses sprengte den üblichen Rahmen zuflußbedingter Einflußnahmen auf den Obersee. Gleichzeitig veränderte der grundnahe Eintrag von sauerstoffreichem Zuflußwasser das Redoxpotential der oberen Sedimentschichten offenbar so nachhaltig, daß bereits ab August keine größere Manganaufreisetzung mehr beobachtet wurde.
5. Die diesem Ereignis folgenden, auffallend zirkulationsschwachen Winter von 1988-1990 führten zu einem deutlichen Anstieg der sommerlichen Manganaufreisetzungsraten (Abb. 46). Dies ist ein weiterer Beleg für den bereits diskutierten Zusammenhang zwischen witterungsbedingter winterlicher Vertikalzirkulationsintensität mit unterschiedlicher Sauerstoffanreicherung und dem Ausmaß der Sauerstoffzehrung im



**Abb. 47:** Mittlere gelöste Mangangehalte von 1978-1994 an den Stationen LA und FU. Durchschnitts-Profile für verschiedene Zeitabschnitte eines Jahres.

Vor allem an der Station LA führen grundnah eingeschichtete, nur wenig verdünnte Flußwässer häufiger zu höheren gelösten Mangangehalten als in FU.

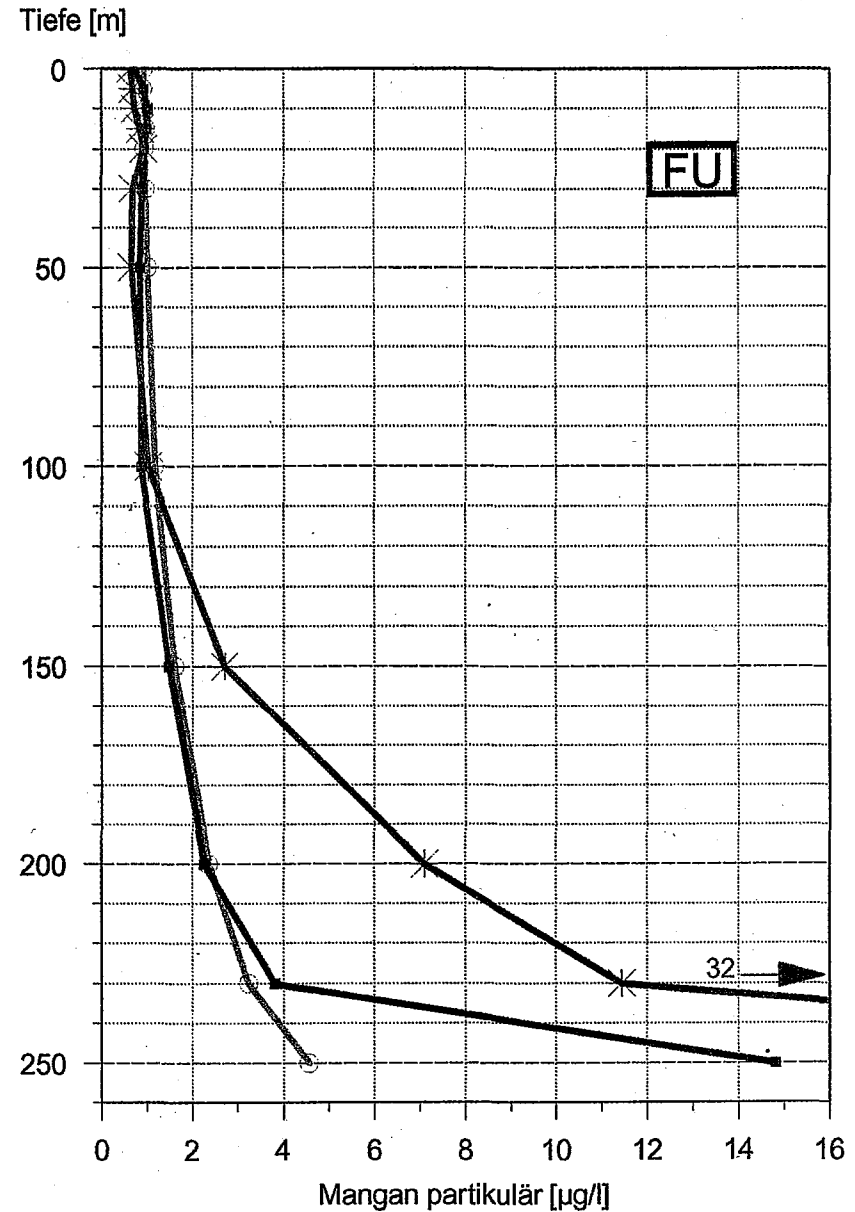
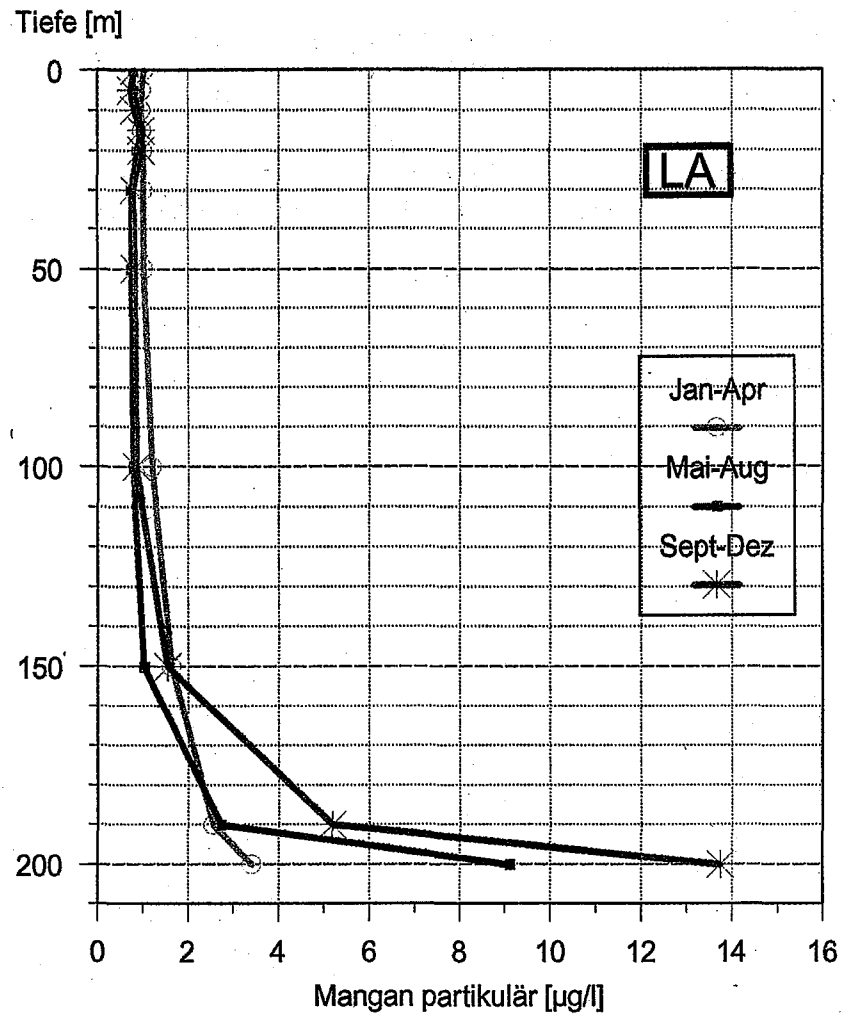


Abb. 48: Mittlere partikuläre Mangangehalte von 1978-1994 an den Stationen LA und FU. Durchschnitts-Profile für verschiedene Zeitabschnitte eines Jahres.

Das überwiegend in der zweiten Jahreshälfte aus den Sedimenten freigesetzte und zu partikulärem Mangan oxidierte Metall erreicht in der größeren Seetiefe in FU deutlich höhere Konzentrationen als in LA.



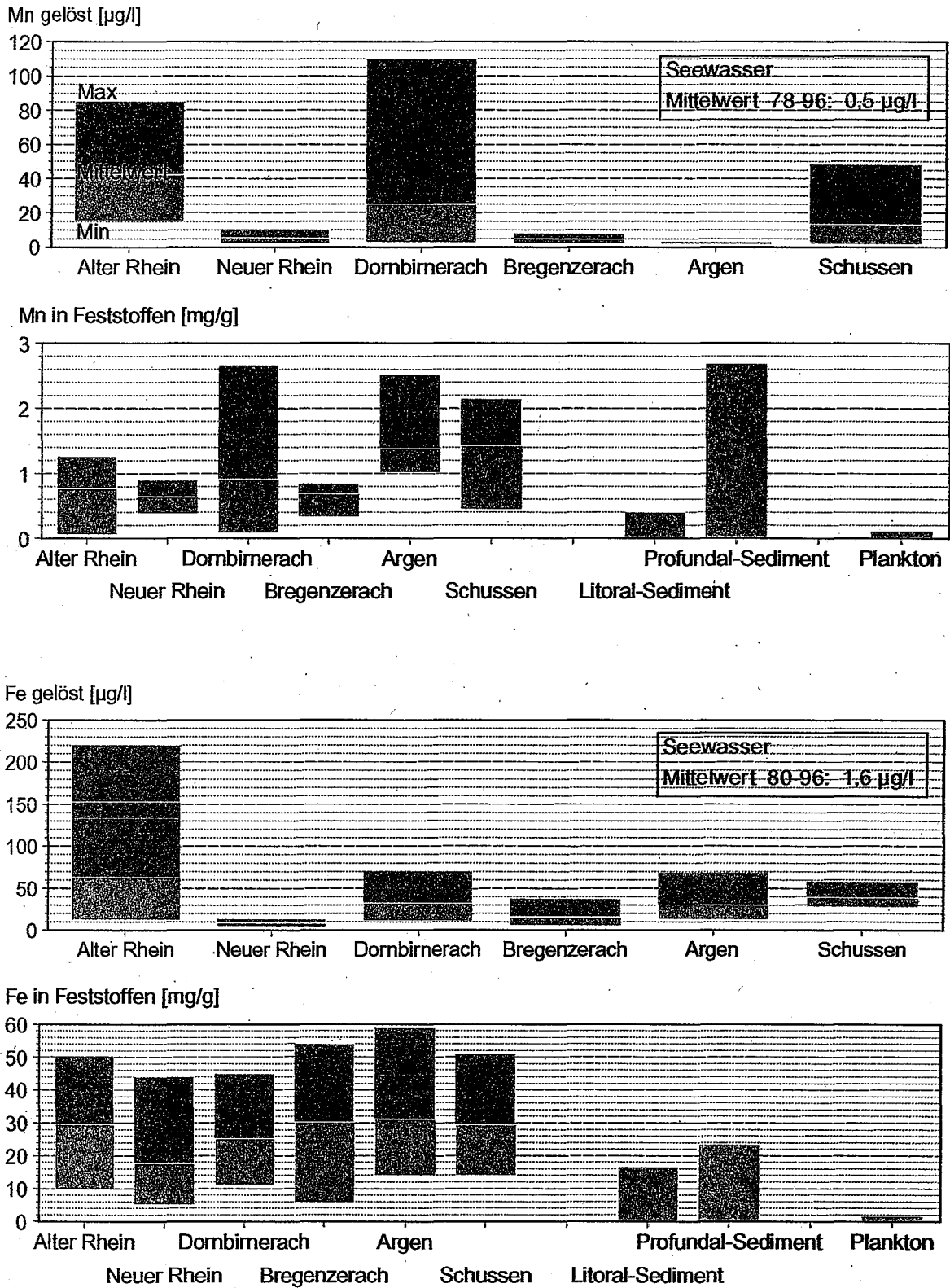


Abb. 49: Mangan- und Eisengehalte in den 6 größten Zuflüssen, im Seewasser sowie in Plankton- und Sedimentproben aus dem Obersee (Flußwasser und Schwebstoffe von 20 Tages-sammelproben 85/86; Plankton 0-10 m Seetiefe, April 81; Sediment 0-2 cm Teufe, 80/81).

Sowohl die gelösten als auch die in Schwebstoffen gebundenen Metallgehalte sind in den Zuflüssen meist erheblich höher als im Seewasser und im Plankton. Letztlich verbleiben über 90 % der zugeführten Metallfrachten im Sediment.

darauffolgenden Herbst (vgl. Kap. 4.2, Sauerstoffverhältnisse am Seeboden).

### Eisen

Im Unterschied zum Mangan ist eine nennenswerte Freisetzung von Eisen aus den Sedimenten des Obersees nicht erkennbar. Die Darstellungen der monatlich gemessenen Eisenkonzentrationen in den Tiefen von 100 m bis zum Seegrund an den Stationen LA und FU zeigen nicht die für Mangan typischen Anreicherungen zum Seeboden hin (Abb. 50 und 51). Vereinzelte Spitzenwerte sind eher zufällig über alle Tiefen verteilt, wenn auch 1987 (LA und FU) und 1993 (LA) nach Hochwasserereignissen die höchsten Gehalte jeweils über Grund gemessen wurden.

Noch dominierender als Mangan liegt Eisen in partikelgebundener Form vor. Während die gelösten Eisenkonzentrationen (im Membranfiltrat) gewöhnlich 1-3  $\mu\text{g/l}$  erreichen, sind die partikulären Eisengehalte etwa um den Faktor 10 höher (Abb. 52 und 53).

Auffallend sind die deutlich über dem Durchschnitt liegenden gelösten Eisenwerte im Sommer zur Seeoberfläche hin (Abb. 52). Eine solche Anreicherung von löslichem Eisen wurde in den Sommermonaten auch an anderen Seen beobachtet. Wie Untersuchungen gezeigt haben, handelt es sich hierbei um eine reduktive, lichtinduzierte Auflösung verschiedener Eisen(III)oxide in Gegenwart organischer Verbindungen (SULZBERGER et al., 1988).

Abgesehen vom Neuen Rhein, liegen die gelösten Eisengehalte in den größeren Zuflüssen erheblich über dem Niveau des Seewassers (Abb. 49). Diese Beobachtung könnte unter anderem auf die höheren Gehalte verschiedener Komplexbildner in den Flußwässern zurückzuführen sein. Darunter befinden sich auch einige künstliche Produkte, wie beispielsweise EDTA, das mit Eisen sehr stabile lösliche Verbindungen bildet (IGKB 1991; MÜLLER & ROSSKNECHT, 1994).

Erhöhte partikuläre Eisenkonzentrationen treten immer dann auf, wenn die aus dem Seewasser abfiltrierbaren Schwebstoffe erhöhte Anteile von Flußschwebstoffen enthalten. Während die Eisengehalte in Flußschwebstoffen im Prozentbereich liegen, erreichen sie im Plankton kaum ein Promille (Abb. 49). Bereits 1 mg Flußschwebstoff im Liter Seewasser führt zu durchschnittlichen Konzentra-

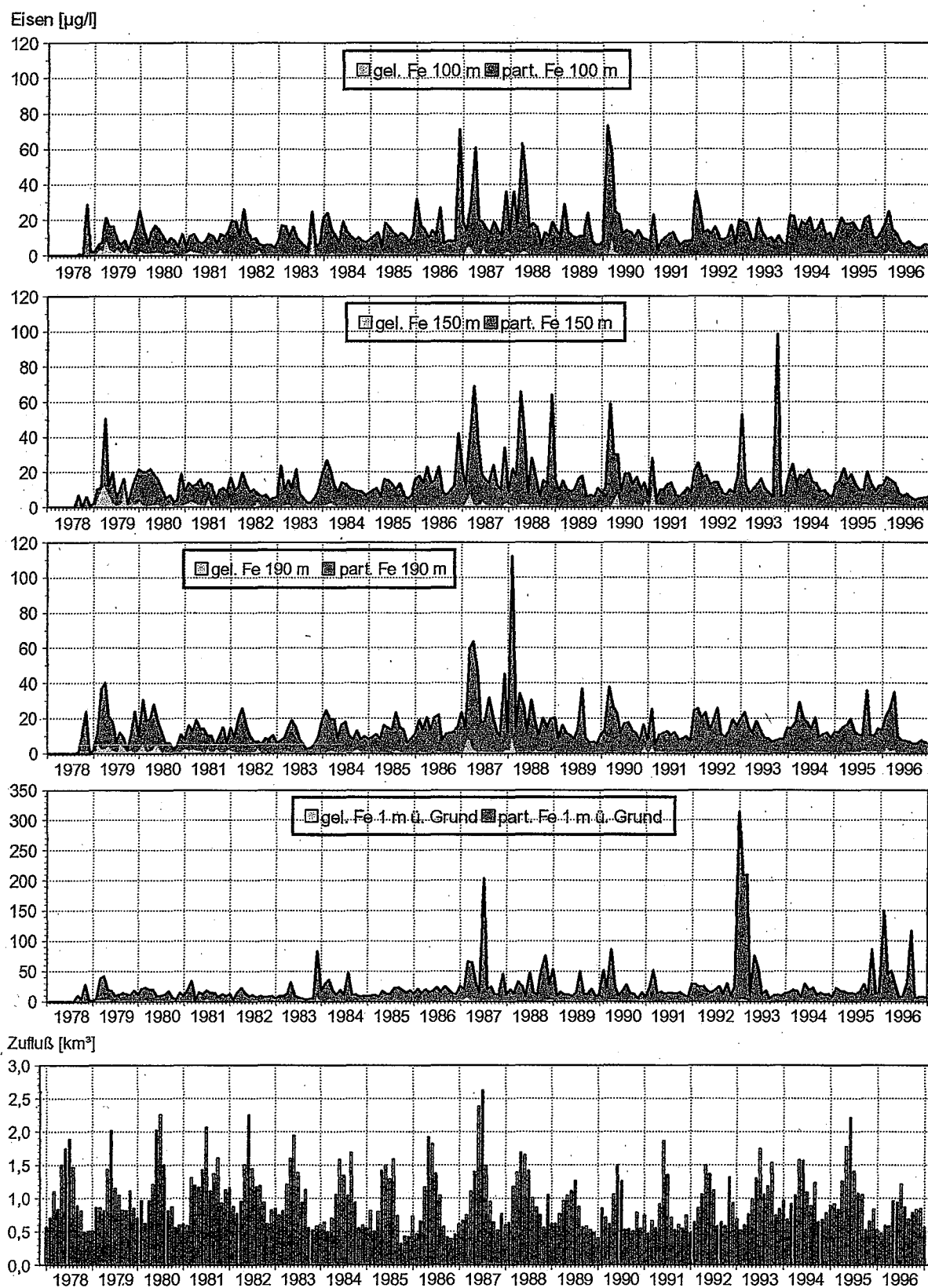


Abb. 50: Eisengehalte in 100 m, 150 m, 190 m Tiefe und in 1 m über Grund an der Station LA sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee von 1978-1996.

Im Gegensatz zum Mangan werden im Obersee keine nennenswerten Mengen von Eisen aus den Sedimenten freigesetzt. Die Spitzenwerte gehen auf erhöhte Anteile stark eisenhaltiger Flußschwebstoffe im Seewasser zurück (vgl. Abb. 49).

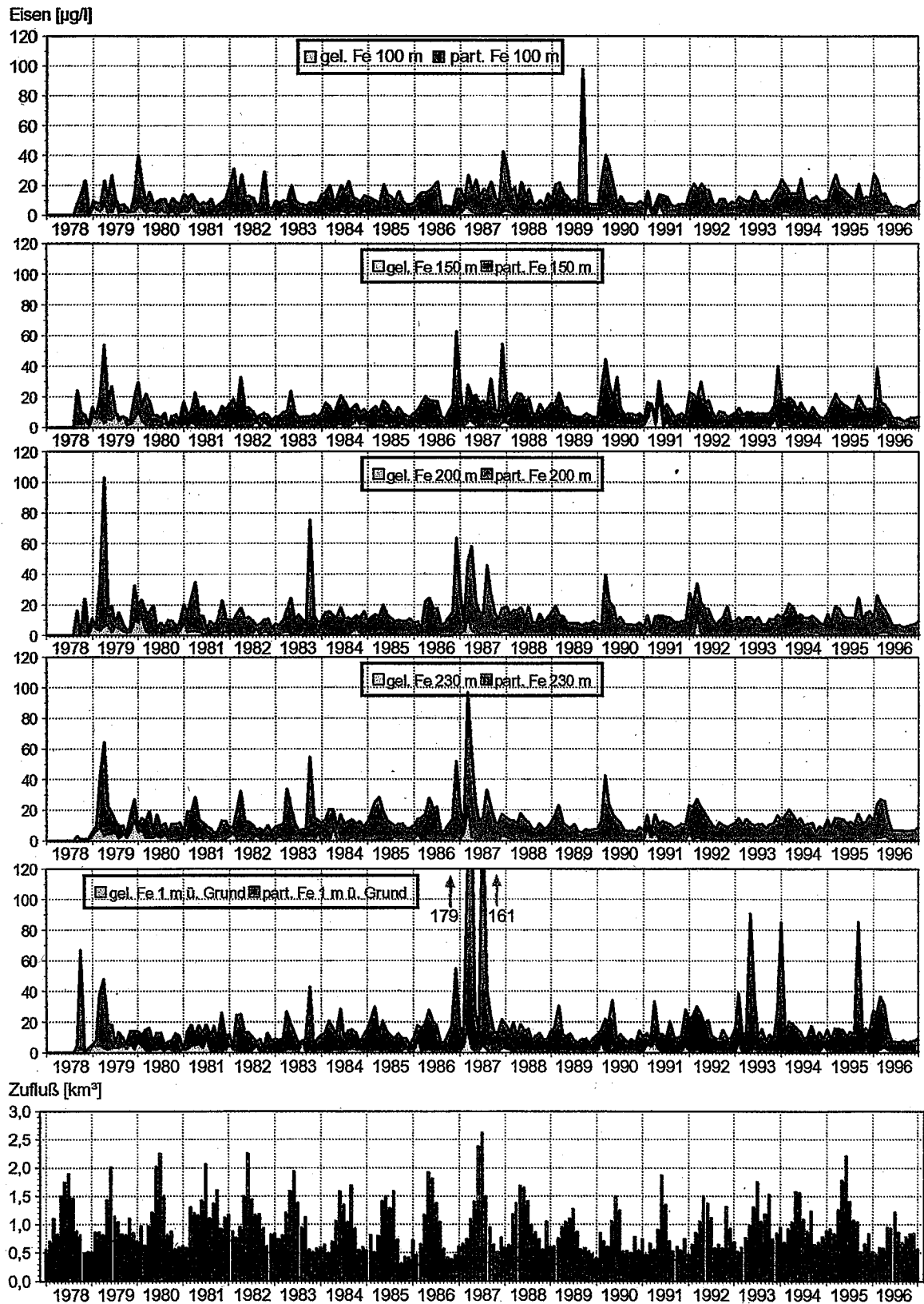
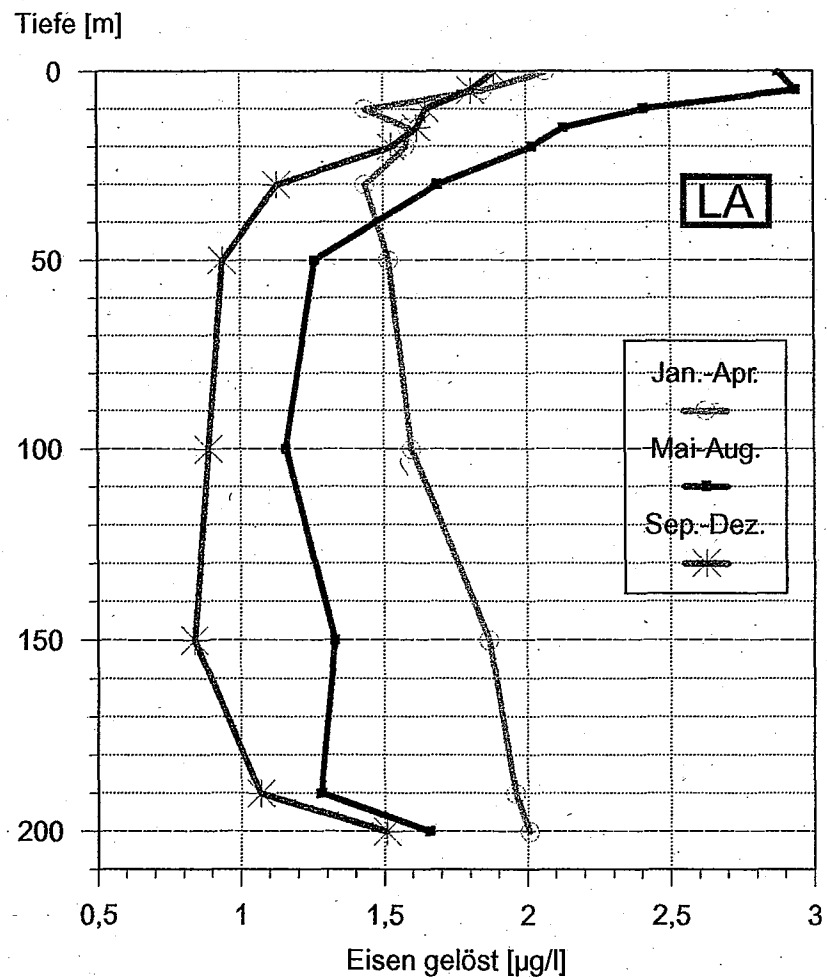


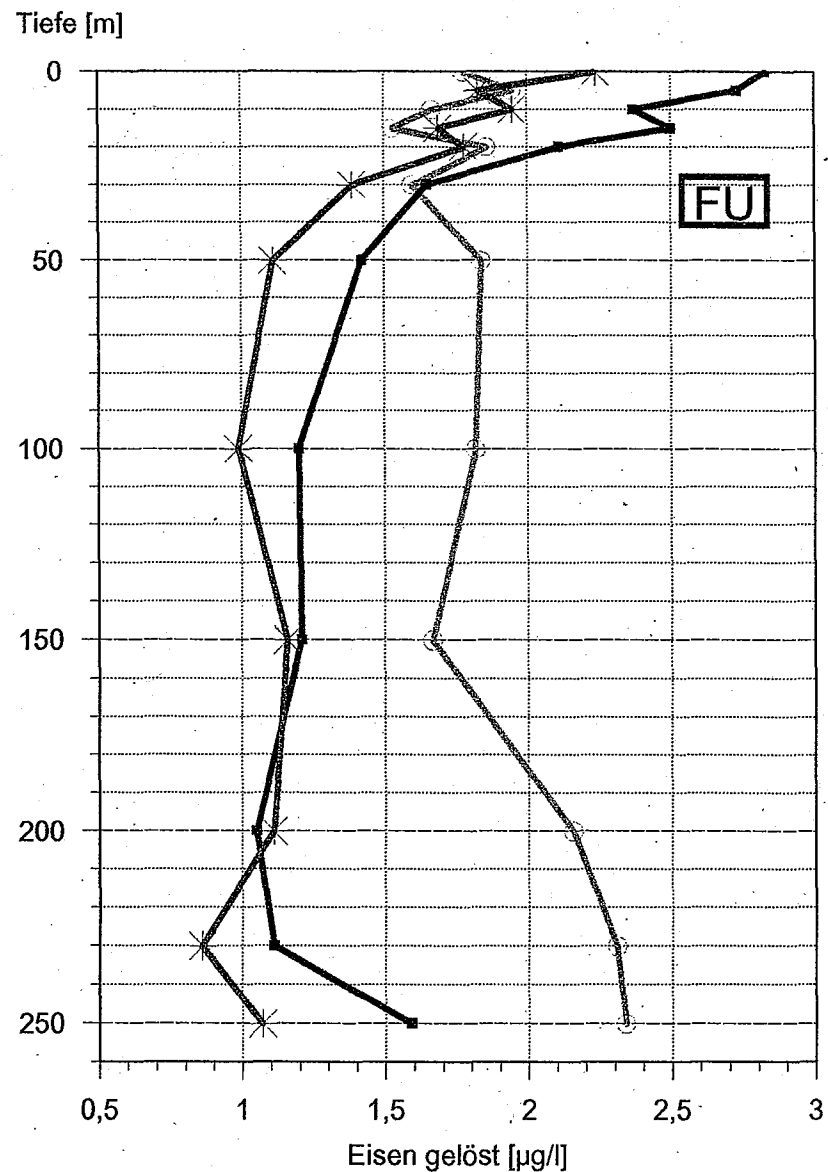
Abb. 51: Eisengehalte in 100 m, 150 m, 200 m, 230 m Tiefe und in 1 m über Grund an der Station FU sowie monatlicher Gesamtzufluß zum Obersee von 1978-1996.

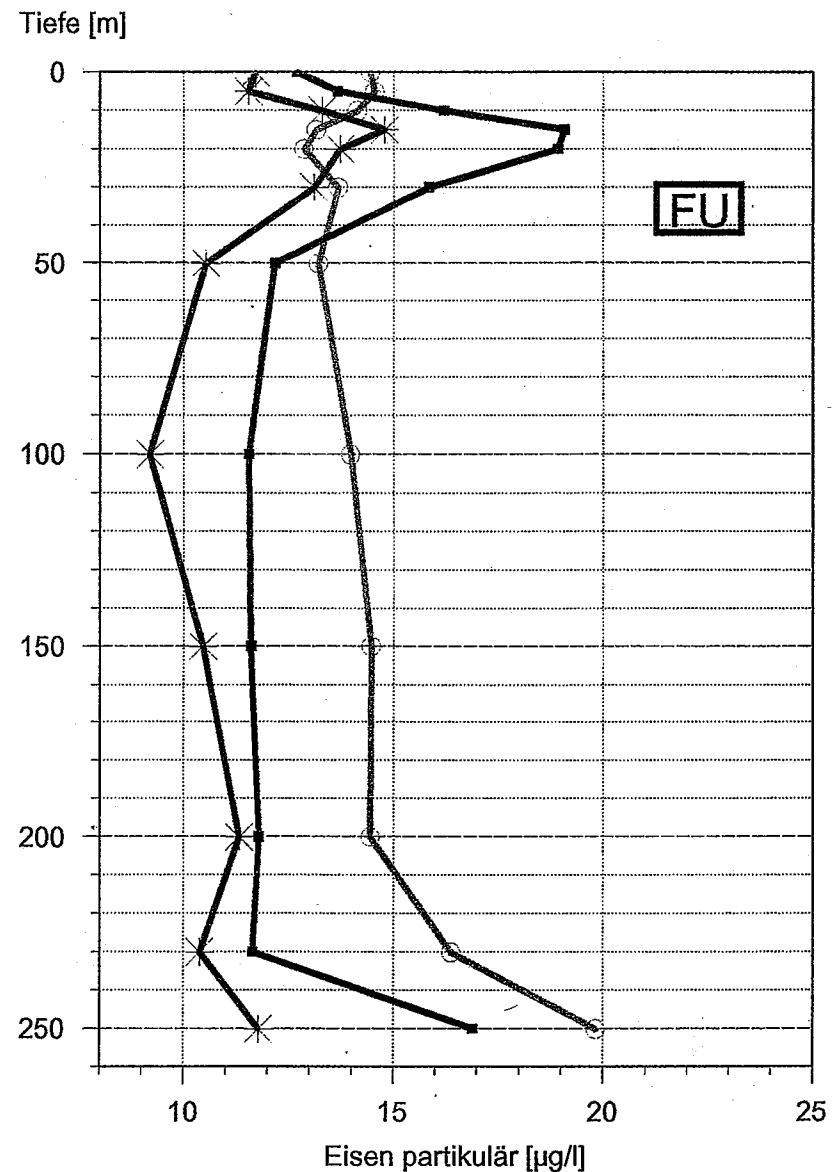
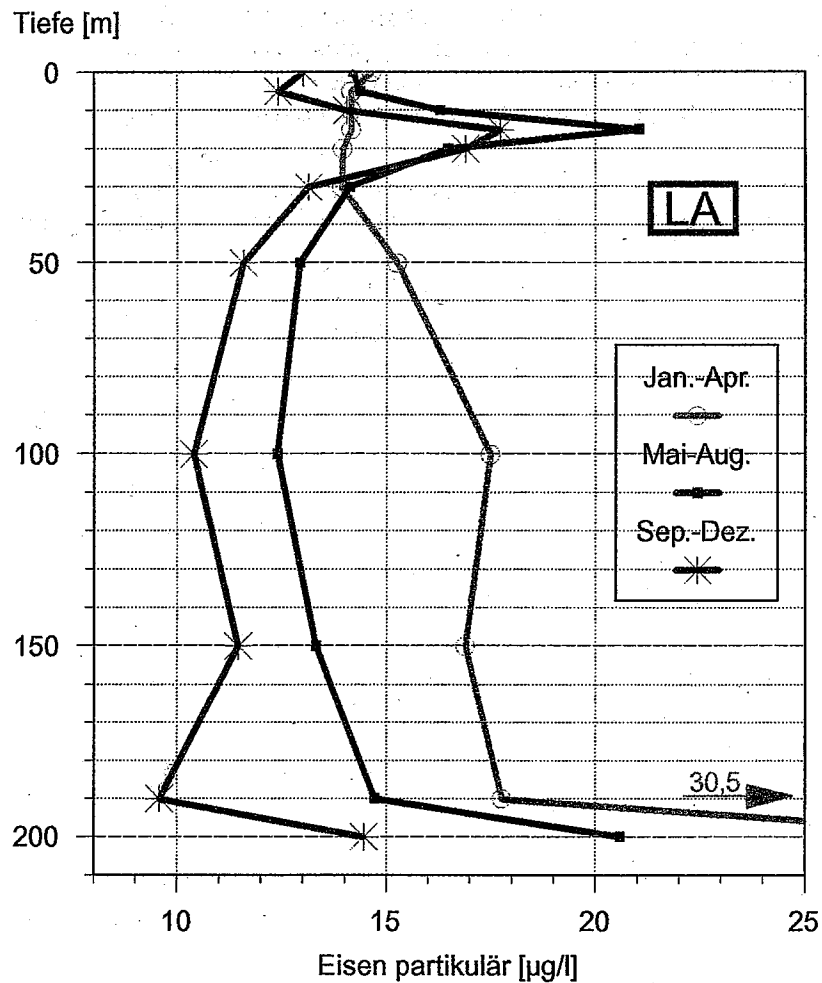
Auch an der tiefsten Stelle in FU ergeben sich keine Anhaltspunkte für eine Eisenfreisetzung aus den Sedimenten. Die erhöhten Werte gehen auf Flußschwebstoffe zurück (vgl. Abb. 50).



**Abb. 52:** Mittlere gelöste Eisengehalte von 1980-1994 an den Stationen LA und FU. Durchschnitts-Profile für verschiedene Zeitabschnitte eines Jahres.

Die Zunahmen gelöster Eisengehalte in den oberflächennahen Wasserschichten beruhen auf einer lichtinduzierten, reduktiven Auflösung von Eisen(III)oxiden in Gegenwart organischer Verbindungen (SULZBERGER et al., 1988).





**Abb. 53:** Mittlere partikuläre Eisengehalte von 1980-1994 an den Stationen LA und FU. Durchschnittsprofile für verschiedene Zeitabschnitte eines Jahres.

Wegen Ihrer hohen Eisengehalte lassen sich Flußschwebstoffe im See identifizieren. Die bevorzugte Einschichtung von Hochwässern in 10-20 m Tiefe und die starke Beeinflussung der grundnahen Proben in LA durch Flußwässer sind gut erkennbar.

tionen an partikulärem Eisen von 20-30  $\mu\text{g/l}$ . Damit avanciert dieser Parameter zu einem ausgezeichneten Indikator für Flußwassereinmischungen in den See. Wobei vor allem Hochwässer wegen ihrer hohen Schwebstofffrachten gut angezeigt werden.

Dieser Sachverhalt wird offenkundig bei der durchschnittlichen saisonalen Vertikalverteilung der partikulären Eisengehalte an den beiden Stationen LA und FU (Abb. 53). Von Mai bis August, wenn insbesondere der Alpenrhein seine höchsten Wasserführungen aufweist, treten deutliche Eisenmaxima auf. Sie liegen an der Station LA in 15 m und in FU in 15-20 m Seetiefe.

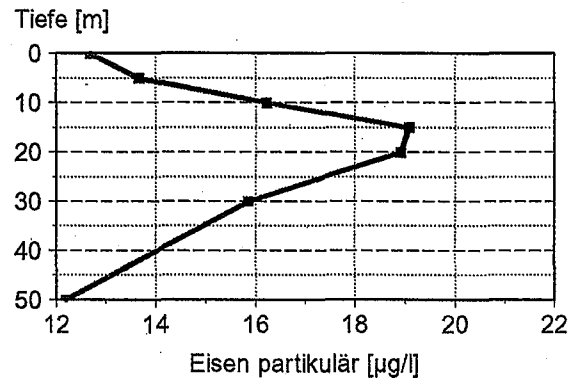
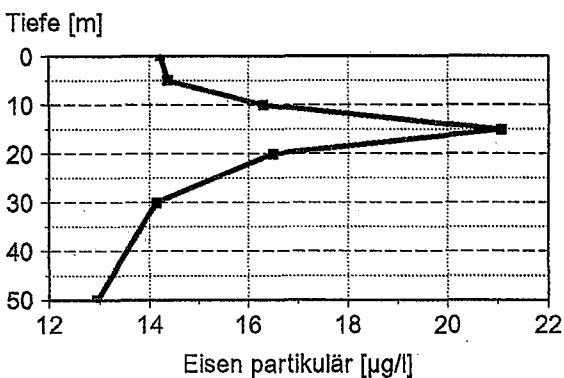
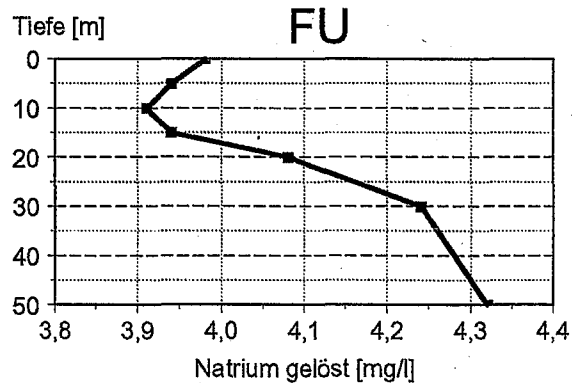
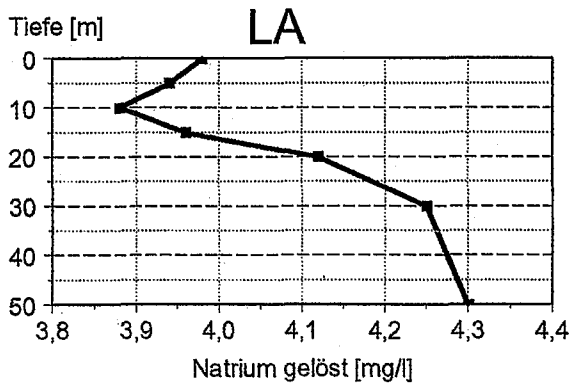
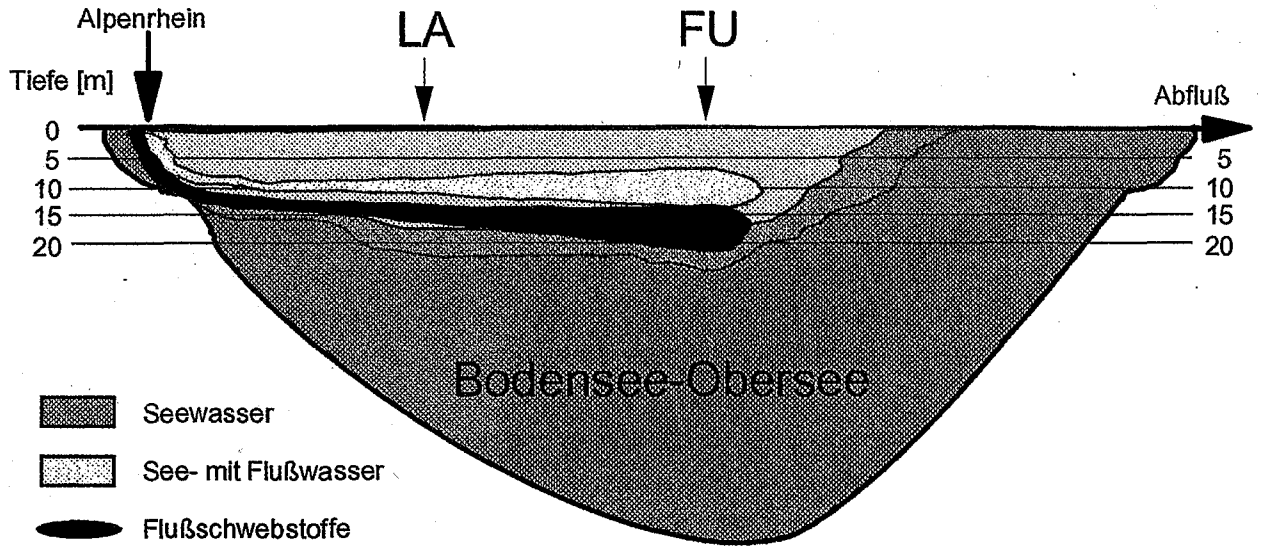
Interessant ist nun die Beobachtung, daß diese Maxima sowohl in LA als auch in FU jeweils etwa 5 m tiefer liegen als die langjährigen Minima von Natrium, die ebenfalls die bevorzugte Einschichttiefe von Zuflußwasser anzeigen (Abb. 54)\*). Offenbar hat die im See einsetzende Sedimentation der Flußschwebstoffe (angezeigt durch Eisen) an den Seemittestationen bereits zu einer partiellen Abtrennung von den zugehörigen Flußwasserkörpern (angezeigt durch Natrium) geführt. Allgemein sind die Flußwasserkörper an der mündungsnäheren Station LA noch etwas kompakter und mit weniger Seewasser vermischt als in FU. Dies gilt verstärkt für die darunter liegende Schwebstoffwolke. Sie ist in LA wesentlich schärfer in 15 m Tiefe lokalisiert als in FU.

Generell wird in der zweiten Jahreshälfte weniger Eisen im See gefunden als in der ersten. Dies gilt sowohl für gelöstes als auch für partikuläres Eisen (Abb. 52 und 53). Auch wenn die vorliegenden Daten die Gründe für dieses Ergebnis nicht eindeutig offenlegen, so spricht doch vieles dafür, sie im saisonal unterschiedlichen Zuflußregime zu suchen.

Insbesondere die winterlichen Niedrigwasserphasen der Zuflüsse könnten eine gewisse Konzentrationszunahme der gelösten Eisengehalte zur Folge haben. Gleichzeitig werden im März/April aber

---

\*) In Übereinstimmung mit den in Kapitel 4.5 gezeigten Darstellungen (Abb. 23 und 24) zeigt auch die Abbildung 54 beim gelösten Natrium nur geringe Konzentrationsunterschiede in 0-15 m Tiefe. Sie sind im langjährigen Durchschnitt aber durchaus noch gut erkennbar.



**Abb. 54:** Schematische Darstellung der Einschichtung von Zuflußwasser in den See sowie durchschnittliche Konzentrationen von gelöstem Natrium und von partikulärem Eisen in 0-50 m Tiefe an den Stationen LA und FU in der Zeit von Mai-August der Jahre 1980-1994.

Die Natriumminima zeigen die bevorzugte Einschichttiefe der sommerlichen Hochwässer vor allem aus dem Alpenrhein an. Die Eisenmaxima indizieren die zugehörigen Flußschwebstoffe, die an den Seemittestationen bereits um einige Meter absedimentiert sind.



auch ungewöhnlich häufig erhöhte partikuläre Eisengehalte von über 20  $\mu\text{g/l}$  gemessen. Wegen den veränderten Temperaturen und den davon abhängigen Einschichtverhältnissen der Zuflüsse in dieser Jahreszeit konzentrieren sie sich aber, im Gegensatz zum Sommermaximum, auf das tiefe Hypolimnion und die grundnahen Zonen.

Dieser Befund spricht für ein vermehrtes Auftreten von Flußschwebstoffen, trotz der insgesamt eher geringen Zuflußmengen in dieser Jahreszeit. Weil im Winter der Alpenrhein nur selten höhere Wasserführungen mit entsprechend großen Schwebstofffrachten hat, ist es naheliegend, diese Beobachtungen in erster Linie dem Einfluß kleinerer Zuflüsse zuzuschreiben. Beispielsweise liegen die Einzugsgebiete von Argen, Schussen oder auch Alter Rhein in Höhen, die vor allem zwischen Februar und April von Schneeschmelzen mit entsprechenden Hochwässern betroffen sind und in dieser Zeit ihre Abflußmaxima haben (GURTZ et al, 1997). Dann gelangen auch größere Schwebstoffmengen in den See. Außerdem weisen diese Schwebstoffe Eisengehalte auf, die jene des Alpenrheins deutlich übertreffen. Eine Überprüfung ergab, daß tatsächlich im Anschluß an solche Winterhochwässer mehrfach erhöhte partikuläre Eisengehalte an den Seemittestationen auftraten.

Nicht auszuschließen ist auch ein Einfluß von Litoral-Sedimenten, die bei Stürmen in den Uferbereichen aufgewirbelt und in tiefere Seebereiche verfrachtet werden können. Ein zeitlicher Zusammenhang zwischen Sturmereignissen und dem Auftreten erhöhter partikulärer Eisengehalte in Seemitte konnte jedoch bislang nicht gefunden werden.

#### **4.8 Permanganat-Index, Spektraler Absorptionskoeffizient, Chlorophyll(a) und Sichttiefe**

Die beiden erstgenannten Parameter dienen der summarischen Bestimmung gelöster organischer Substanzen. Chlorophyll(a) ermöglicht eine näherungsweise Erfassung von Algenbiomassen und die Sichttiefe ist vor allem vom Schwebstoffgehalt des Freiwassers abhängig. Alle vier Parameter weisen in den oberflächennahen Seebereichen eine hohe Varianz auf und dokumentieren dort in erster Näherung die Intensität biologischer Auf- und Abbauprozesse.

### Permanganat-Index

Leichter oxidierbare organische Substanzen werden von diesem Index weitgehend erfaßt, aber viele schwerer abbaubare Verbindungen werden nur sehr unvollständig bestimmt. Vor allem Zuflußwässer können höhere Anteile von refraktären Stoffen enthalten, die von Permanganat nicht oder nur unvollständig oxidiert werden. Weil das Verhältnis von leichter zu schwerer abbaubaren Substanzen schwankt und in der Regel unbekannt ist, wird dadurch die Aussagekraft dieses Parameters erheblich eingeschränkt.

Somit reduziert sich der Wert des Permanganat-Index auf eine erste Abschätzung und Bestimmung der Größenordnung des Gehaltes an leicht oxidierbaren gelösten organischen Verbindungen. Seine Eignung für detailliertere Interpretationen am Bodensee scheint jedoch weniger geeignet. Beispielsweise schwankt der Index bei gegebenen Chlorophyllgehalten, Sichttiefen oder SAK-Werten in der trophogenen Zone jeweils ganz erheblich (Abb. 55a-c).

Im Freiwasser des Obersees variiert der Index bezogen auf Sauerstoff überwiegend zwischen 6 und 10 mg/l. Seltener treten Werte von über 10 mg/l auf (Abb. 56a). Eine interpretierbare Struktur oder Tendenz ist jedoch nicht erkennbar.

Dies gilt auch für die Monatsmittelwerte von 1983-1994. Sie zeigen für alle Tiefen im Februar ein Minimum und anschließend einen leichten Anstieg bis April (Abb. 57a). In den oberflächennahen Schichten steigt der Index dann weiter an und erreicht im August ein Maximum. Über Grund werden leicht ansteigende Werte von September bis November gefunden.

### Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK bei 260 nm)

Obwohl der SAK wie der Permanganat-Index auf gelöste organische Verbindungen anspricht, haben beide Parameter im Freiwasser des Obersees einen weitgehend gegensätzlichen Verlauf. Dies zeigt sich sowohl im Vergleich der monatlich gemessenen Werte in 0 und 5 m Tiefe (Abb. 56a und b) als auch im durchschnittlichen Jahresgang in verschiedenen Tiefenbereichen von 1983-1994 (Abb. 57a und b). Beide Parameter erfassen offensichtlich ganz unterschiedliche Stoffgruppen, wie auch der niedrige Korrelationskoeffizient in

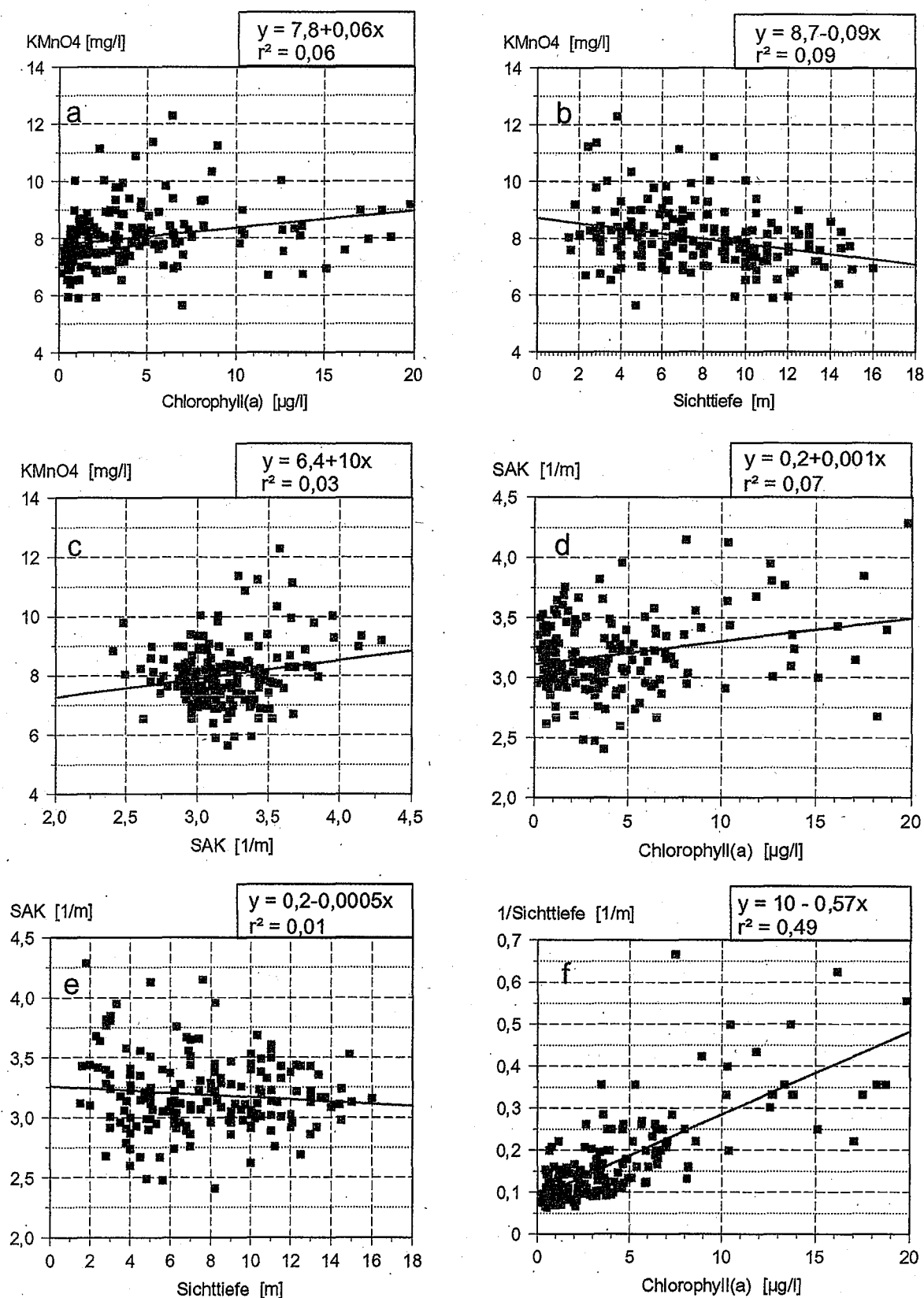
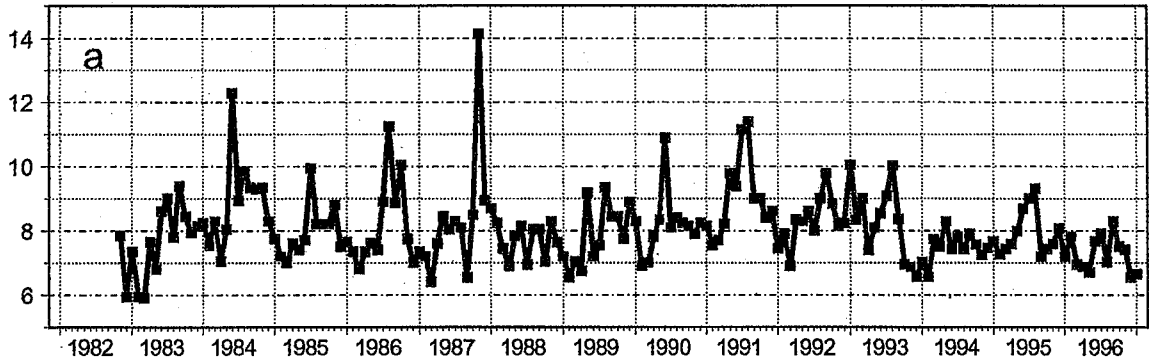


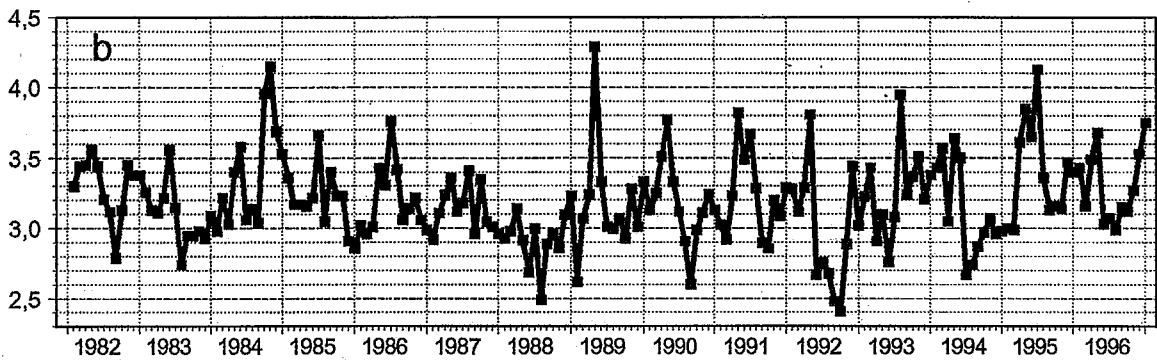
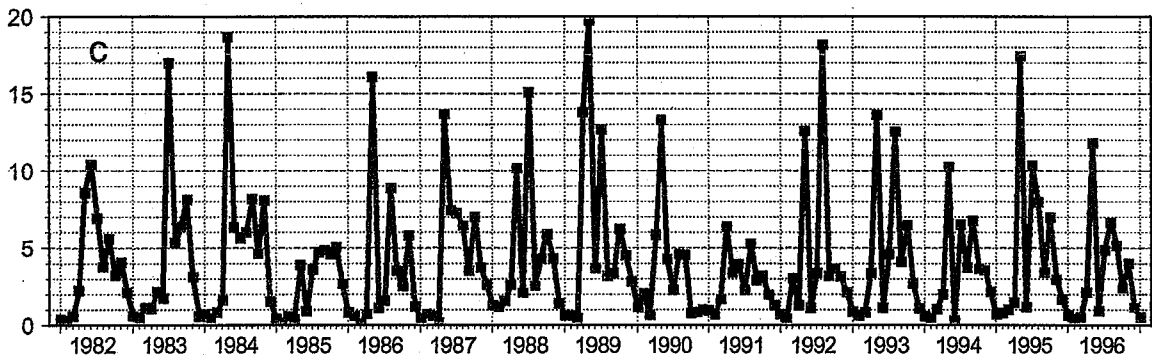
Abb. 55: Korrelationen zwischen Permanganat-Indizes, Chlorophyll(a)-Gehalten, Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK, 260 nm) in 0-5 m Tiefe sowie Sichttiefen von März 82 bis Dezember 96 an der Station FU ( $n = 178$ ).

Die höchste Korrelation ergibt sich für die reziproken Sichttiefen zu den Chlorophyllkonzentrationen.

Mn-Index [mg/l]



SAK, 260 nm [1/m]

Chlorophyll(a) [ $\mu\text{g/l}$ ]

Sichttiefe [m]

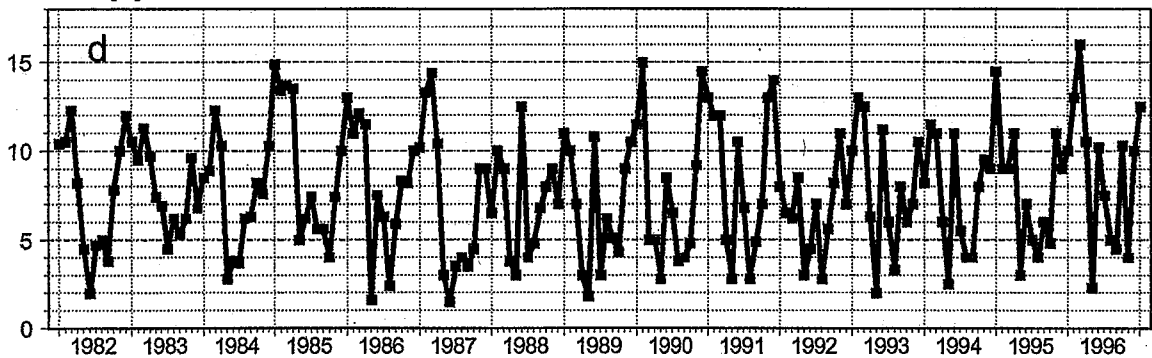


Abb. 56: Monatlich gemessene Permanganat-Indizes (Mn-Index, a), spektrale Absorptionskoeffizienten (SAK, b) und Chlorophyll(a)-Gehalte (c) als Mittel aus 0 und 5 m Tiefe sowie Sichttiefen (d) an der Station FU.

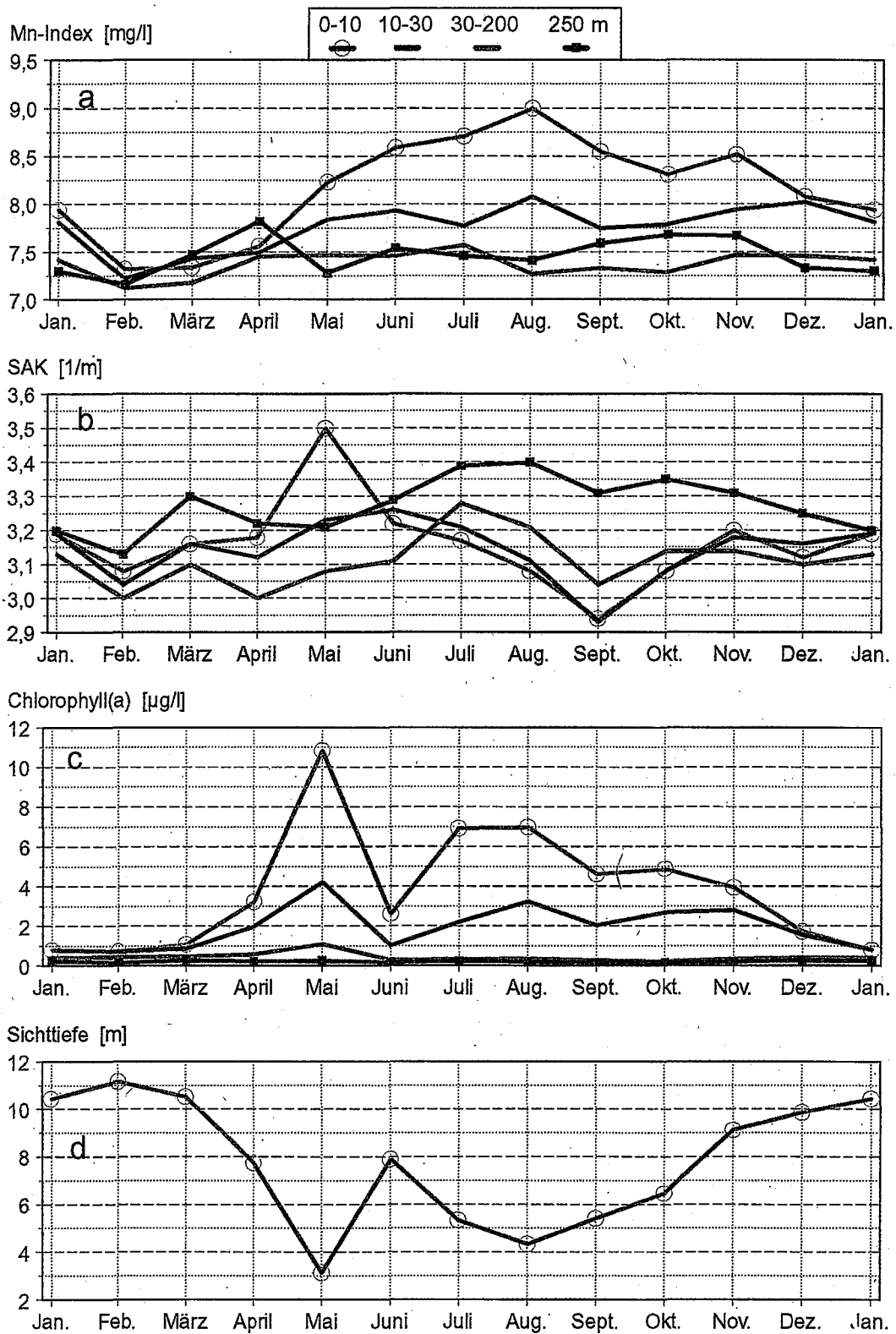


Abb. 57: Monatsmittelwerte des Mn-Index (a), des SAK (b) und der Chlorophyll(a)-Gehalte (c) in verschiedenen Tiefenbereichen sowie der Sichttiefe (d) an der Station FU von 1983 bis 1994.

Abbildung 55c belegt.

Ungewöhnlich ist der Verlauf des SAK vor allem in den oberen Wasserschichten. Während der Anstieg im Frühjahr noch auf die zunehmende Biomasse zurückgeführt werden kann, ist der anschließende Abfall auf unter  $3,0 \text{ m}^{-1}$  im September kaum interpretierbar. Gleiches gilt für ein Maximum im November. Abgesehen von der Situation im Mai, wird die höchste UV-Absorption stets in Grundnähe gemessen. Naheliegender ist eine komplexe Überlagerung zahlreicher Effekte, wobei die spezifische Empfindlichkeit des SAK für bestimmte organische Verbindungen eine entscheidende Rolle spielen dürfte.

Generell gelten für den SAK die gleichen Vorbehalte wie für den Permanganat-Index. Beide Parameter sind geeignet für orientierende Untersuchungen über die Größenordnung gelöster organischer Substanzen in Gewässern. Am Bodensee, wo die Konzentrationen dieser Stoffe relativ gering sind, erlauben sie jedoch keine sicheren Aussagen über die fundamentalen Prozesse im Freiwasser-raum.

### Chlorophyll(a)

Die monatlich gemessenen Chlorophyll(a)-Gehalte sind ein recht guter Anzeiger der momentan vorhandenen Biomasse. Einschränkungen ergeben sich jedoch vor allem durch unterschiedliche Chlorophyllanteile in den Algen und die großen zeitlichen Meßabstände in der vorliegenden Untersuchung.

Die saisonale Entwicklung wird durch die langjährigen Monatsmittelwerte von 1983-1994 dokumentiert (Abb 57c; STICH, 1997). Sie beginnt meist mit einer hohen Frühjahrsspitze im April/Mai und einem nachfolgenden Einbruch während des Klarwasserstadiums im Juni. Ein weniger ausgeprägtes Sommermaximum im Juli/August sowie ein schwaches Herbstmaximum im Oktober/November schließen sich an. Letzteres tritt wegen der inzwischen größeren Zirkulationstiefe in 10-30 m noch deutlicher hervor.

Die Darstellung der monatlichen Chlorophyllgehalte in 0-5 m Tiefe in den vergangenen 15 Jahren zeigt keinen eindeutigen Trend (Abb. 56). Die Jahre 1983, 1985 und 1991 waren geprägt durch geringe Chlorophyllkonzentrationen im Frühjahr. Während 1983 eine stärke-

kere Algenentwicklung im Sommer und Herbst folgte, blieben in den Jahren 1985 und 1991 die Werte an allen Meßterminen mit weniger als 7  $\mu\text{g/l}$  sehr gering. Umgekehrt wurde dieser Wert im Jahre 1989 gleich an drei Terminen übertroffen.

Im Gegensatz zu Untersuchungen im Überlinger See (HÄSE et al., 1998) erlauben diese in zu großen zeitlichen Abständen gewonnenen Momentaufnahmen der Chlorophyllkonzentrationen aber keine differenzierenden Aussagen über die in den einzelnen Jahren tatsächlich produzierten Algenmengen. Vor allem auf die Größenordnung der sedimentierenden Organismenreste kann weder aus den Chlorophyllgehalten noch aus einem anderen der hier untersuchten Parameter unmittelbar geschlossen werden.

Damit konzentriert sich die wichtige Frage nach der Entwicklung der Belastung des Bodensee-Obersees durch die autochthone Produktion auf die meßbaren Veränderungen im Abbaugeschehen. Sie werden beispielsweise über das grundnah aufgenommene Parameterspektrum offenkundig (vgl. Kap. 5.1).

### Sichttiefe

Die Sichttiefe ist ein mit relativ geringem Aufwand meßbarer Parameter, der hauptsächlich vom Schwebstoffgehalt in den obersten Wasserschichten abhängt. Im Freiwasser des Bodensee-Obersees ist sie in erster Linie von der Planktondichte abhängig (MOHAMMED & MÜLLER, 1981). Dies belegt auch die vergleichsweise hohe Korrelation zwischen den Sichttiefen und den Chlorophyll(a)-gehalten in 0-5 m Tiefe (Abb. 55f sowie 57c und d).

Von Januar 1974 bis 1997 schwankten die gemessenen Sichttiefen an der Station LA zwischen 1,2 und 17,2 m und an der Station FU zwischen 1,5 und 16,0 m ohne einen klar erkennbaren Trend aufzuweisen (Abb. 58). Die mittlere Sichttiefe in LA betrug in diesem Zeitraum 7,6 m und in FU 7,8 m.

An den einzelnen Meßtagen sind die Unterschiede zwischen den Stationen oft relativ gering. Dies deutet, bei geringen Sichttiefen während der Produktionsphase, auf ähnliche Algendichten an den beiden Obersee-Stationen hin. Eine Beobachtung, die auch von anderen Untersuchungen gestützt wird.

Sichttiefe [m]

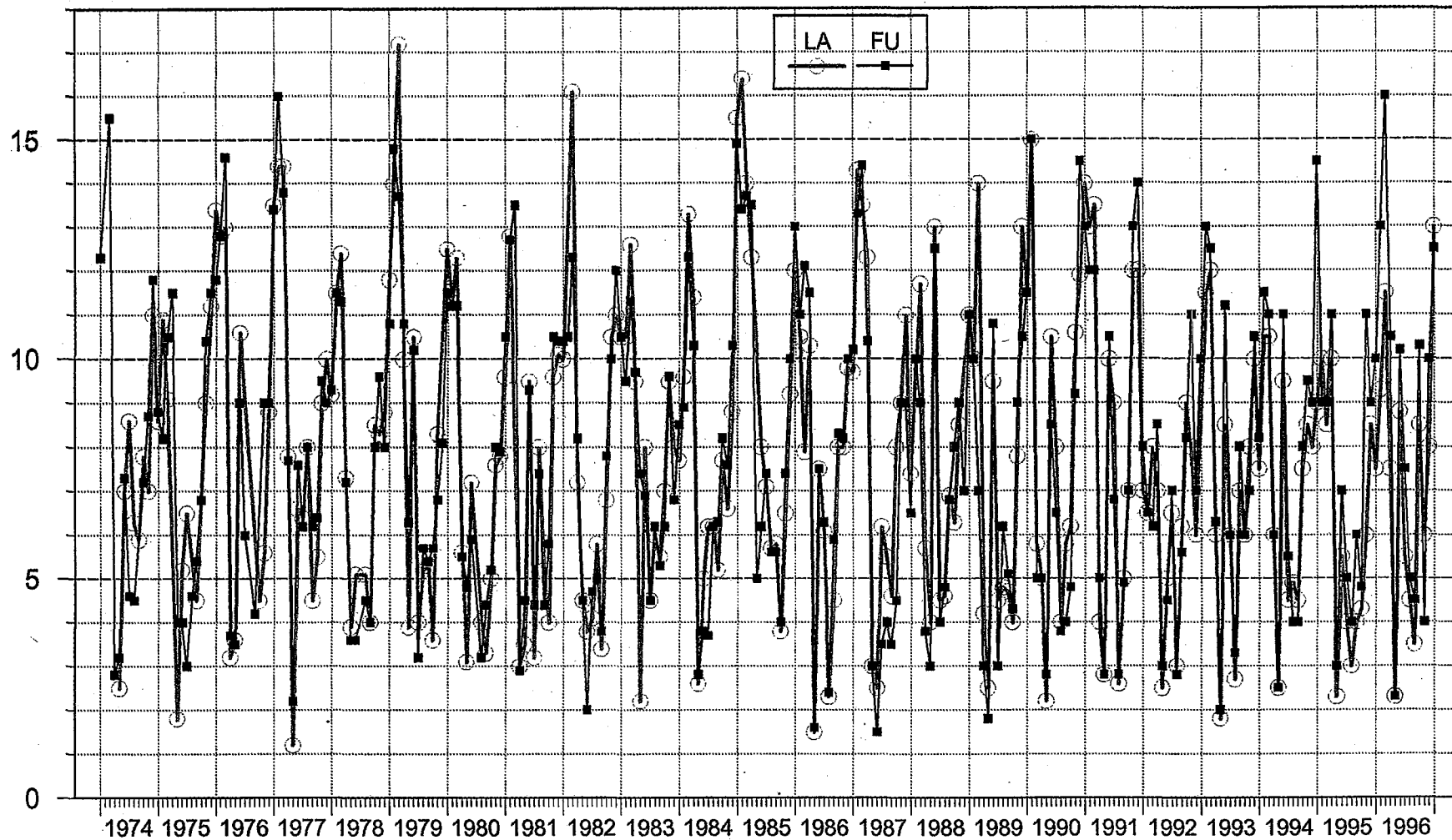


Abb. 58: Monatlich gemessene Sichttiefen an den Stationen LA und FU.

Häufig sind die Sichttiefen an beiden Stationen in vergleichbaren Größenordnungen. Dies ist ein Hinweis auf eine annähernd gleichmäßige horizontale Verteilung von Schwebstoffen, vor allem von Algen, in den oberen Wasserschichten.



## 5 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

In Kapitel 4 wurden die langjährigen Untersuchungsergebnisse detailliert vorgestellt und weitgehend parameterweise diskutiert. Im folgenden werden die wichtigsten Befunde noch einmal unter den Stichworten "Entwicklung der Trophie" und "Chemische Indikatoren" zusammengefaßt, um daraus einige grundsätzliche Aussagen über den Chemismus des Bodensee-Obersees, seine langjährige Entwicklung und wichtige Einflußgrößen abzuleiten. "Schlußfolgerungen für die Überwachung des Sees" schließen das Kapitel ab.

### 5.1 Entwicklung des trophischen Zustandes

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung und zugleich das größte Problem der letzten Jahrzehnte am Bodensee war die Phosphorzunahme nach 1950. Es bestand die Gefahr, daß die anthropogen verursachte Phosphatdüngung zu einem übermäßigen Algenwachstum führen würde, mit weitreichenden negativen Auswirkungen für das gesamte Ökosystem und wichtige Nutzungen des Sees.

Dabei stellen nicht nur die für Trinkwasserentnahmen und Tourismus unerwünschten Algenblüten, sondern auch die Intensivierung der bakteriellen Abbauprozesse ein Problem für den See dar. Vor allem die mit dem Abbau verbundene Sauerstoffzehrung in grundnahen Wasserschichten hat schwerwiegende Folgen. Mit abnehmender Sauerstoffversorgung der obersten Sedimentschichten verstärkt sich die Freisetzung von Phosphor und anderen Stoffen aus dem Sediment. Sie gehen dann erneut in den Stoffkreislauf ein. Aber auch die am Seeboden lebenden Organismen und dort abgelegte Fischeier sind auf eine ausreichende Sauerstoffversorgung angewiesen.

Durch vereinte Anstrengungen aller Staaten im Einzugsgebiet des Bodensees ist es gelungen, den Phosphorgehalt des Freiwassers von über 80 µg/l Ende der siebziger Jahre auf unter 20 µg/l in 1996 abzusenken (Abb. 28). Dagegen haben die anorganischen Stickstoffgehalte insgesamt zugenommen, wobei das Nitrat die mengenmäßig dominierende Komponente darstellt. Verglichen mit anderen Seen der Region, liegt die Nitratkonzentration im Bodensee allerdings auf einem niedrigen bis mittleren Niveau (ROSSKNECHT, 1992). Außerdem hat sich der Nitratanstieg seit etwa zehn Jahren spürbar

verlangsamt (Abb. 32).

Die meisten anderen für das Pflanzenwachstum essentiellen Elemente schwanken von Jahr zu Jahr ohne einen erkennbaren Trend, wie beispielsweise Kalium, Magnesium oder die gemessene Säurekapazität als Maß für den anorganischen Kohlenstoff (Abb. 18 und 19).

#### **5.1.1 Welche Auswirkungen hat der Rückgang des Phosphors auf das Wachstum der Algen und anderer Wasserpflanzen?**

Zur Beantwortung dieser entscheidenden Frage scheinen vor allem die in Kapitel 4.8 diskutierten Parameter geeignet. Es stellt sich jedoch heraus, daß weder der Permanganat-Index noch der bei 260 nm gemessene Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK), als häufig gebrauchte Anzeiger für gelöste organische Substanzen, im Bodensee-Obersee differenziertere Deutungen zulassen.

Die von der Biomasse abhängigen Meßgrößen Chlorophyll(a) und Sichttiefe zeigen zwar das saisonale Auf und Ab der Algendichten sehr gut an, geben aber wegen zu großer zeitlicher Meßabstände in dieser Untersuchung keine eindeutigen Hinweise auf eine allgemeine Abnahme der Algenmengen im Freiwasser (Abb. 59a und b).

Im Gegensatz dazu lassen die aus Algenzählungen berechneten Biomassedaten einen abnehmenden Trend erkennen (Abb. 59c). Seit 1991 liegen die Jahresmittelwerte durchweg unter  $15 \text{ g/m}^2$ . Von 1978 bis 1990 wurden hingegen überwiegend Werte von über  $20 \text{ g/m}^2$  gefunden. Eine Abnahme zeigt auch die Gesamtprimärproduktion, sowohl an der zentralen Station des Obersees in Fischbach-Uttwil (Abb. 59d; GÜDE, 1998a) als auch im Überlinger See (HÄSE et al., 1998).

Außer durch solche quantitativen Befunde werden die abnehmenden Phosphorkonzentrationen vor allem durch qualitative Änderungen in der Flora evident. So dokumentieren zahlreiche Untersuchungen schon seit einigen Jahren einen signifikanten Wandel im Artenspektrum der Algenbiozönose des Freiwassers (KÜMMERLIN, 1996; IGKB, 1989a). Ein entsprechendes Ergebnis ergab auch eine Bestandsaufnahme der Makrophytenvegetation in den Flachwasserzonen rund um den See. Ein Vergleich der Jahre 1967, 1978 und 1993 belegt für 1993 eine weiträumige Rückkehr von Arten, die für nährstoffarme Seen typisch sind (IGKB, 1998a).

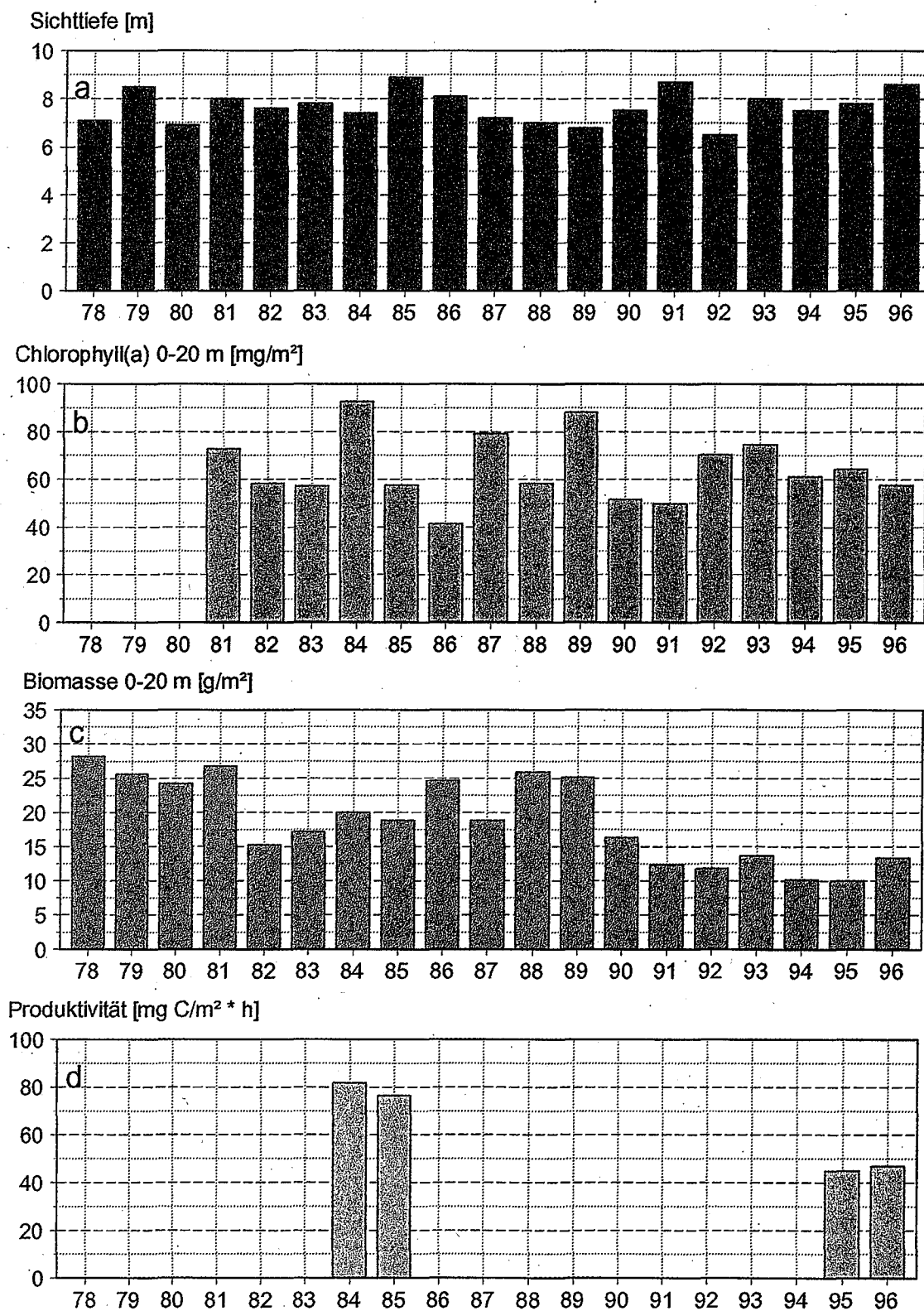


Abb. 59: Jahresmittelwerte der Sichttiefe (a), des Chlorophylls (b), der Biomasse (c) und der Produktivität (d) an der Station FU.

Während bei den Sichttiefen und den Chlorophyllgehalten bis 1996 noch keine Abnahmen erkennbar sind, gehen die aus Algenzählungen berechneten Biomassen und die in einigen Jahren gemessenen Produktivitäten deutlich zurück.

### 5.1.2 Zeichnen sich Veränderungen am Seeboden ab?

Die Frage nach den Reaktionen des Sees auf die Phosphorreduktion kann auch über die langjährigen Veränderungen der Abbauintensitäten am Seegrund geprüft werden. Naturgemäß besteht ein Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der biologischen Produktion in der trophogenen Zone und der Größenordnung des Abbaus am Seeboden. Dabei ist zu beachten, daß diese Wechselwirkung unter anderem stark von der Zusammensetzung der Biozönose abhängt. Beispielsweise werden Blaualgen praktisch vollständig in den oberflächennahen Wasserschichten abgebaut, während die relativ rasch sedimentierenden Kieselalgen wesentlich stärker den Seeboden belasten.

Trotz solcher Einschränkungen lassen sich vor allem an der Station Fischbach-Uttwil (FU), in der größten Seetiefe, in den letzten Jahren Entwicklungen erkennen, die auf eine allgemein abnehmende Abbauintensität hinweisen. In erster Linie betreffen diese Änderungen die Redoxverhältnisse in den oberen Sedimentschichten. Sie können mit erheblichem Aufwand direkt in Sedimentproben gemessen werden (WEYHMÜLLER, 1997). Informationen über die Redoxverhältnisse lassen sich aber auch indirekt aus den saisonalen Konzentrationsgängen redoxempfindlicher Parameter, wie beispielsweise von Phosphor- oder Stickstoffverbindungen in den sedimentnahen Wasserschichten gewinnen (Kap. 4.6, z.B. Abb. 31, 36 und 37).

Der am besten geeignete Anzeiger für die Redoxverhältnisse und damit für die Sauerstoffversorgung des Seebodens ist jedoch das Mangan. Die Redoxpotentiale der oberen Sedimentschichten variieren im Obersee gerade in jenem Bereich, in dem erhebliche Gleichgewichtsverschiebungen im  $Mn(II)/Mn(III, IV)$ -Redoxsystem stattfinden. Potentialänderungen führen daher regelmäßig zu erheblichen Umsetzungen von unlöslichen  $Mn(III, IV)$ - in lösliche  $Mn(II)$ -Verbindungen und umgekehrt.

Sobald größere Mengen von Organismenresten aus der Frühjahrsproduktion den Seeboden erreichen, beginnt das Redoxpotential der obersten Sedimentschichten abzusinken (WEYHMÜLLER, 1996). Meist ab Juli/August folgt dann eine verstärkte Auflösung von sedimentbürtigen  $Mn(III, IV)$ -Verbindungen. Das entstehende  $Mn(II)$  diffundiert in die überstehenden Wasserschichten und wird dort innerhalb weniger Tage von Mikroorganismen (Metallogenium) erneut zu

unlöslichen Mn(III, IV)-Verbindungen oxidiert und ausgefällt. Obwohl die entstehenden Metallogeniumflocken allmählich wieder zum Seeboden sedimentieren, führt dieser Prozess im Freiwasser des tiefen Hypolimnion zu temporären Konzentrationanstiegen des Mangans um 1-2 Zehnerpotenzen (Abb. 46).

Von 1978-1991 wurden im Jahresdurchschnitt, mit Ausnahme von 1987, im tiefen Hypolimnion 10-15 Tonnen Mangan gemessen (Seeinhalte in 200 m Tiefe bis zum Grund). Von 1991 auf 1992 haben sich die Manganmengen dann plötzlich auf 5 bis 7 Tonnen halbiert und seither dieses Niveau gehalten (Abb. 60a).

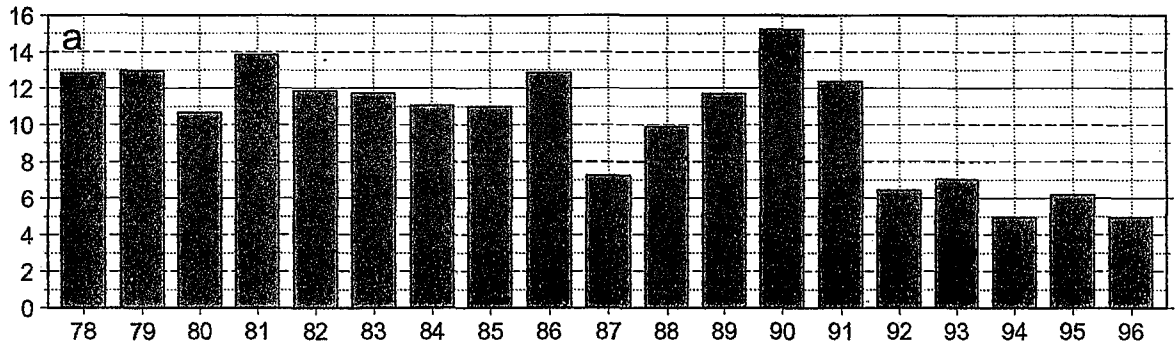
Diese abrupte Abnahme, die auf grundlegende Änderungen in den Redoxverhältnissen am Seeboden hinweist, korrespondiert weitgehend mit einem auffallenden Rückgang der Biomassen seit Beginn der neunziger Jahre (Abb. 59c).

Bemerkenswert ist außerdem, daß in den letzten Jahren bei guten winterlichen Vertikalzirkulationen keine ausgeprägten Sauerstoffmangelzustände mehr beobachtet wurden. Ganz ähnliche Verhältnisse herrschten aber auch Anfang der achtziger Jahre. Damals gab es jedoch keine vergleichbaren Rückgänge der freigesetzten Manganmengen! Im Gegenteil, 1981 beispielsweise wurden sogar auffallend große Manganrücklösungen gemessen, obwohl das Sauerstoffminimum mit etwa 7 mg/l vergleichsweise hoch blieb (Abb. 60a und c).

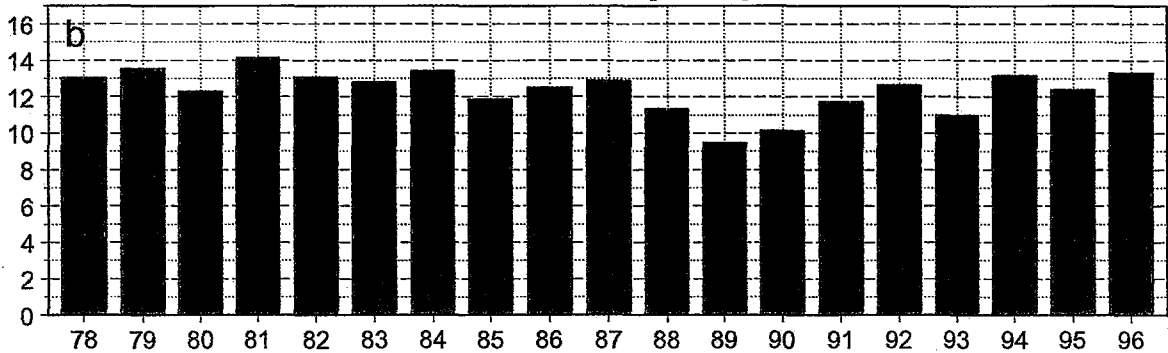
Der Grund für die scheinbar gegensätzlichen Beobachtungen wird in der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Parameter durch Reduktionsprozesse einerseits und Wasseraustauschprozesse andererseits gesehen. Da sich die Biomassenreste (Detritus) am Seeboden anreichern, führt die Absenkung der Redoxpotentiale im Zuge ihres Abbaus nach einiger Zeit zur Auflösung benachbarter Manganverbindungen. Parallel dazu nehmen die Sauerstoffgehalte ebenfalls allmählich ab. Die Kopplung zwischen der Sauerstoffzehrung in der Sedimentoberfläche und der gemessenen Sauerstoffabnahme in einem Meter über Grund ist jedoch nur sehr indirekt und kann beispielsweise durch Wasseraustauschprozesse kurzfristig auch gegenläufig sein.

Erwartungsgemäß zeigt sich aber, daß größere Zuflußmengen auch die Prozesse in den Sedimenten erheblich beeinflussen. So blieben nach dem extremen Sommerhochwasser 1987 nicht nur die grundnahen Sauerstoffwerte hoch, sondern erstmals nach Jahren gingen auch

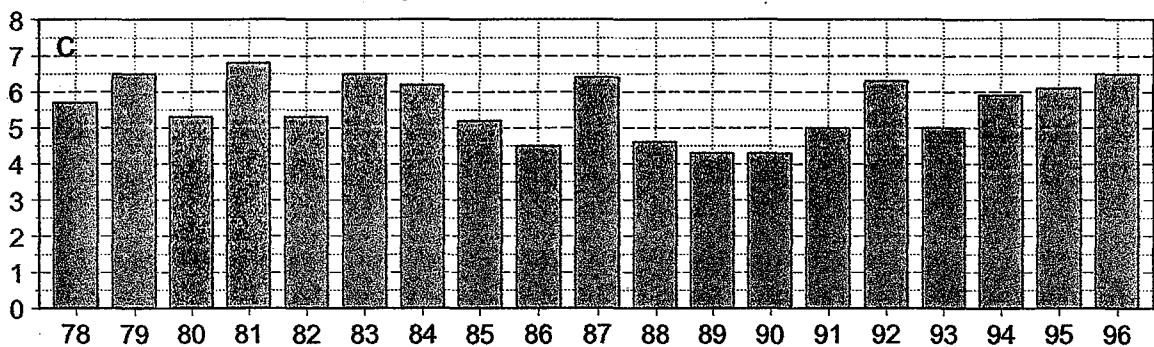
Mangan-Inhalte in der Schicht von 200-254 m Tiefe [Tonnen]



Sauerstoff-Inhalte in der Schicht von 200-254 m Tiefe [Tonnen]



Sauerstoff-Minima über Grund [mg/l]



Zufluß [km³]

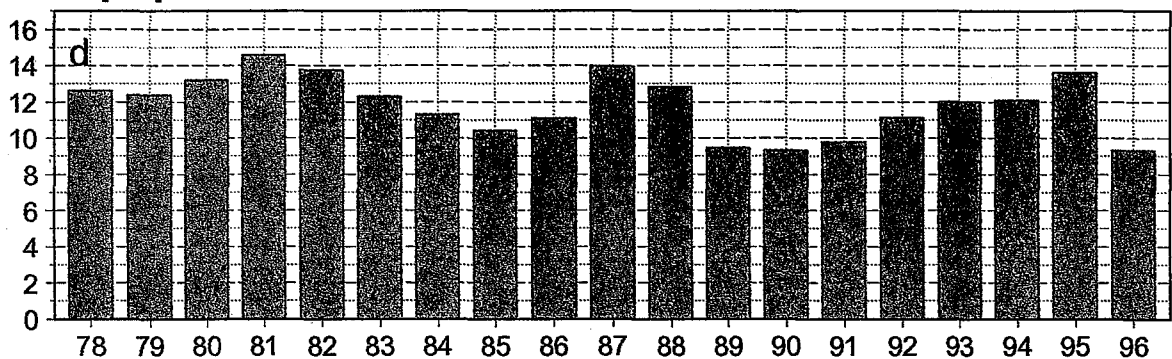


Abb. 60: Jahresmittelwerte der Mangan- und Sauerstoffinhalte im tiefen Hypolimnion von 200-254 m Tiefe (a und b), jährliche Minimalkonzentrationen des Sauerstoffs in 1 m über Grund (c) an der Station FU und jährlicher Zufluß zum Obersee (d).

Nachdem die Manganfreisetzungen aus den Sedimenten jahrelang zu einem durchschnittlichen Inhalt im tiefen Hypolimnion von etwa 12 Tonnen führten, hat sich der Jahresmittelwert seit 1992 ungefähr halbiert. Dieser Befund entspricht in etwa dem gemessenen Rückgang der jährlichen Biomasseproduktionen in der oberen Freiwasserzone (Abb. 59, c).

die Manganinhalte des Tiefenwassers deutlich zurück (Abb. 60). Der Effekt reichte jedoch nicht aus, eine dauerhafte Änderung herbeizuführen. Unter dem Einfluß der zirkulationsschwachen und zuflußärmeren Jahre 1988-90 nahm die Sauerstoffversorgung der oberen Sedimentschichten so stark ab, daß die Manganfreisetzung erneut Spitzenwerte erreichte. Gleichzeitig verschärften Jahresmittelwerte der Biomasse von über 25 g/m<sup>2</sup> in 1988/89 die Situation zusätzlich.

Inzwischen haben sich die Belastungen des Seebodens mit organischen Resten offensichtlich so weit reduziert, daß selbst im Niedrigwasserjahr 1996 weder Sauerstoffmangel noch erhöhte Manganfreisetzungen festzustellen waren.

#### 5.1.3 Ausblick auf die weitere Entwicklung

Insgesamt zeigen die chemischen Befunde innerhalb des Beobachtungszeitraumes der letzten 20 Jahre sehr nachdrücklich, daß etwa seit Beginn der neunziger Jahre die Belastung des Seebodens mit organischen Resten aus der autochthonen Produktion spürbar zurückgegangen ist. Vor allem die aus den Sedimenten freigesetzten Manganmengen belegen diese Feststellung sehr überzeugend.

Allerdings garantiert dieser erfreuliche Befund noch keine endgültige Sicherheit. Wie die Ergebnisse Ende der achtziger Jahre zeigen, kann eine Folge von mehreren meteorologisch ungünstig verlaufenen Jahren die Redoxverhältnisse erheblich verschlechtern. In diesem Fall muß erneut mit höheren Freisetzungsraten von Phosphorverbindungen aus dem Seeboden gerechnet werden, da in den oberen Sedimentschichten noch erhebliche Phosphorreserven enthalten sind (IGKB, 1998).

Wichtig für die weitere Entwicklung der Freiwasserqualität und mithin des ganzen Sees wird deshalb die dauerhafte Sicherung eines ausreichend niedrigen Phosphorniveaus sein. Wo dieses liegen soll, wird im Rahmen der vorgesehenen Anpassung des bestehenden Phosphormodells (IGKB, 1993) an die neuesten Daten zu diskutieren sein. Grundlage für die Anpassung sind in erster Linie die Ergebnisse aus den Zuflußuntersuchungen und den intensiven Freiwassererhebungen, die in den Jahren 1995/96 durchgeführt wurden.

Für die Bewertung des Istzustandes 1997 bleibt festzuhalten, daß der Phosphorgehalt derzeit immer noch deutlich über dem Niveau liegt, welches bis zur Mitte dieses Jahrhunderts im See herrschte. Folgerichtig ist die für den See so entscheidende Versorgung mit Sauerstoff in den tiefen Zonen immer noch erheblich schlechter als vor 50 Jahren. Dies gilt, obwohl der See bereits damals und lange davor durch anthropogene Einflüsse belastet wurde.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß dem Phosphorgehalt im See zwar eine zentrale Bedeutung zukommt, den Seezustand aber keineswegs ausreichend beschreibt. Unter anderem erreichen zahlreiche weitere, kritisch zu bewertende Stoffe tagtäglich den See in unterschiedlichen Mengen über ganz verschiedene Eintragspfade.

Selbst als Anzeiger für die Restbelastungen aus Abwässern ist der Phosphor nur noch beschränkt tauglich, seit ein erheblicher Anteil des Phosphorrückganges unter anderem auf dem Ersatz von Phosphaten in Textilwaschmitteln beruht und nicht nur auf der verbesserten Reinigungsleistung der Kläranlagen. Es gibt auch Belege dafür, daß die Belastungen aus Abwässern teilweise zugenommen haben. So zeigen seit etwa 20 Jahren die für Fäkalbelastungen typischen Indikatorbakterien E.coli und coliforme Keime einen ansteigenden Trend (MÄCKLE et al., 1997). Als Ursache hierfür werden Regenüberläufe in den Kanalisationen vermutet.

Ungeachtet erster großer Sanierungserfolge zeigen diese Beispiele, wie unverzichtbar weitere Anstrengungen zur Reinhaltung des Bodensees sind. Leitziel aller Bemühungen muß der möglichst gering belastete See sein. Auch auf EU-Ebene werden Forderungen gestellt, die sich an dem Bewertungsgrundsatz der "ungestörten Bedingungen in dem betreffenden Ökosystem" orientieren.

## 5.2 Chemische Indikatoren

Ein wesentliches Ziel der Freiwasseruntersuchungen des Bodensees ist die Ermittlung und Überwachung wichtiger Stoffkonzentrationen. Insbesondere bestimmen die Absolutgehalte einiger Pflanzennährstoffe im Freiwasser entscheidend die Lebensvorgänge im See und mithin auch die Wasserqualitäten, die für verschiedene Nutzungen erwünscht sind.



Bei einer ganzen Reihe der untersuchten Substanzen steht jedoch nicht so sehr die Bedeutung des Stoffes selbst im Vordergrund, sondern vielmehr die Schlußfolgerungen die sich aus den zeitlichen und räumlichen Konzentrationsänderungen ableiten lassen. Beispielhaft für diesen Parametertyp ist das im letzten Kapitel ausführlich besprochene Mangan, das als Anzeiger der Redoxverhältnisse und damit indirekt auch der Sauerstoffversorgung des Seebodens eine wichtige Rolle spielt.

Tabelle 2 listet wichtige Prozesse auf, welche die Stoffkonzentrationen im Bodensee.

**Tabelle 2:     Wichtige Einflußgrößen auf die Stoffkonzentrationen im Bodensee.**

Stoffeinträge aus der Umgebung (Atmosphäre, Einzugsgebiet)

- Trockene und nasse Deposition auf die Seeoberfläche (auch Stoffe aus geogenen und anthropogenen Freisetzungen außerhalb des Einzugsgebietes)
- Stoffaustausch mit der Atmosphäre (Gase)
- Stoffeinträge aus dem Einzugsgebiet (anthropogene Freisetzungen und geochemischer Background)

Stoffumwandlungen im See

- Biologische Prozesse (Auf- und Abbau org. Substanz)
- Chemische Reaktionen

Stofftransporte im See

- Einschichtung von Zuflüssen
- Verdriftung von Wasserkörpern (z.B. Strömungen)
- Vermischung von Wasserkörpern (z.B. Vertikalzirkulation)
- Adsorption und Desorption an Schwebstoffen
- Sedimentation von Schwebstoffen
- Freisetzung von Stoffen aus dem Sediment (Diffusion, Resuspension)

trationen im Freiwasser des Sees bestimmen. Angetrieben durch

physikalische Energien, wie beispielsweise Sonneneinstrahlung, Wind, einströmende Zuflüsse und andere, prägen sie nicht nur den chemischen Seezustand, sondern das gesamte Ökosystem Bodensee.

Die an den beiden Seemittestationen gemessenen Momentaufnahmen von Stoffkonzentrationen sind stets das Ergebnis einer komplexen Überlagerung mehrerer dieser Einflußgrößen. Es ist deshalb unmöglich, aus diesen Messungen den Einfluß eines bestimmten Faktors auf die Untersuchungsbefunde exakt zu quantifizieren. Insbesondere die Reaktionen des Sees auf bestimmte extreme Ereignisse geben jedoch die Möglichkeit, die Bedeutung einzelner Einflußgrößen für den See größenordnungsmäßig abzuschätzen.

Dank der relativ langen Untersuchungszeit über Jahrzehnte hinweg steigt nicht nur die Aussagesicherheit für Entwicklungstendenzen, sondern auch die Zahl der beobachteten Ausnahmesituationen. So umfaßt der relativ lange Zeitraum mehrfach sowohl meteorologisch als auch anthropogen verursachte Extremsituationen. Die unterschiedlichen Reaktionen der Parameter darauf offenbaren dann oft grundlegende Einsichten in bestimmte Wirkmechanismen und ihr Gewicht im Rahmen der vielfältigen Stoffumsetzungen. Bei normaler Ausprägung der Prozesse sind sie hingegen innerhalb der komplexen Vielfalt vernetzter Wechselwirkungen meist nicht erkennbar.

Diese Fälle wurden bereits in Kapitel 4 parameterweise diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse sollen hier noch einmal nach den in Tabelle 2 aufgelisteten Stichworten zusammengefaßt werden:

### **5.2.1 Stoffeinträge aus der Umgebung**

Trockene und nasse Deposition auf die Seeoberfläche (auch Stoffe aus geogenen und anthropogenen Freisetzungen außerhalb des Einzugsgebietes)

Regelmäßige Niederschlagsmessungen finden im Rahmen der Freiwasseruntersuchungen nicht statt. Für die von der IGKB initiierten Zuflußuntersuchungen werden jedoch seit 1979 einige Stoffe in Niederschlägen gemessen (IGKB, 1989b).

Der Nachweis, daß Stoffe auch von außerhalb des Einzugsgebietes über die Atmosphäre in den See gelangen, wurde beispielsweise nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl 1986 durch

den Eintrag radioaktiver Isotope belegt (KAMINSKI et al., 1998). Derartige Ereignisse können aber aus dem vorliegenden Parameterspektrum nicht erkannt werden. Solche Fragen müssen über Sonderuntersuchungen geklärt werden.

#### Stoffaustausch mit der Atmosphäre (Gase)

Zusätzlich zu den Stoffeinträgen durch trockene und nasse Deposition findet an der Phasengrenze zwischen Seeoberfläche und Atmosphäre ein reger Gasaustausch statt. Von den zahlreichen Gasen, die sich entweder als Bestandteile der Atmosphäre im Seewasser lösen oder als Ergebnis von Stoffwechselvorgängen im See entstehen, spielen Sauerstoff und Stickstoff die mengenmäßig gewichtigste Rolle. Wegen der zentralen Bedeutung des Sauerstoffs für alle Lebensvorgänge im See werden die Sauerstoffgehalte im Freiwasser des Sees auch laufend überwacht.

Als Anzeiger der Intensität von Algenentwicklungen ist der Sauerstoff ein vielfach genutzter Parameter. Allerdings dürfen aus den vorliegenden monatlichen Messungen keine allzu weitreichenden Schlüsse gezogen werden. Vor allem die in den oberen Seebereichen gewonnenen Daten sind wegen der hohen Dynamik der Wasser- und Gasaustauschprozesse in der Oberfläche nur Momentaufnahmen und für bilanzierende Aussagen wenig geeignet.

#### Stoffeinträge aus dem Einzugsgebiet (anthropogene Freisetzen und geochemischer Background)

Das klassische Beispiel für eine anthropogen verursachte und inzwischen großteils auch wieder korrigierte Stoffzufuhr zum See dokumentiert die Phosphorentwicklung im Freiwasser. Nach drei Jahrzehnten mit teilweise exponentiellen Anstiegen geht die Phosphorkonzentration im Freiwasser seit Anfang der achtziger Jahre als Folge gezielter Maßnahmen zurück (Kap. 4.6, Abb. 28).

Ähnliches gilt auch für das Chlorid, das als Anzeiger vielfältiger Salzbelastungen vor allem in den siebziger Jahren deutlich angestiegen war. Die Chloridkonzentrationen im

Freiwasser verringern sich seit Ende der achtziger Jahre. Nachdem zuvor die stärksten Anstiege insbesondere nach kalten Wintermonaten beobachtet wurden, wird dieser Rückgang in erster Linie mit einer inzwischen moderateren Straßensalzung erklärt (Kap. 4.5, Abb. 19).

Eine ganze Reihe von Stoffkonzentrationen im See zeigen zwar ausgeprägte kurz- und längerfristige Veränderungen, aber keinen eindeutigen Trend zu steigenden oder fallenden Werten. Dazu gehören beispielsweise die Kalkgehalte oder das Silikat (Kap. 4.5, Abb. 18 und 19).

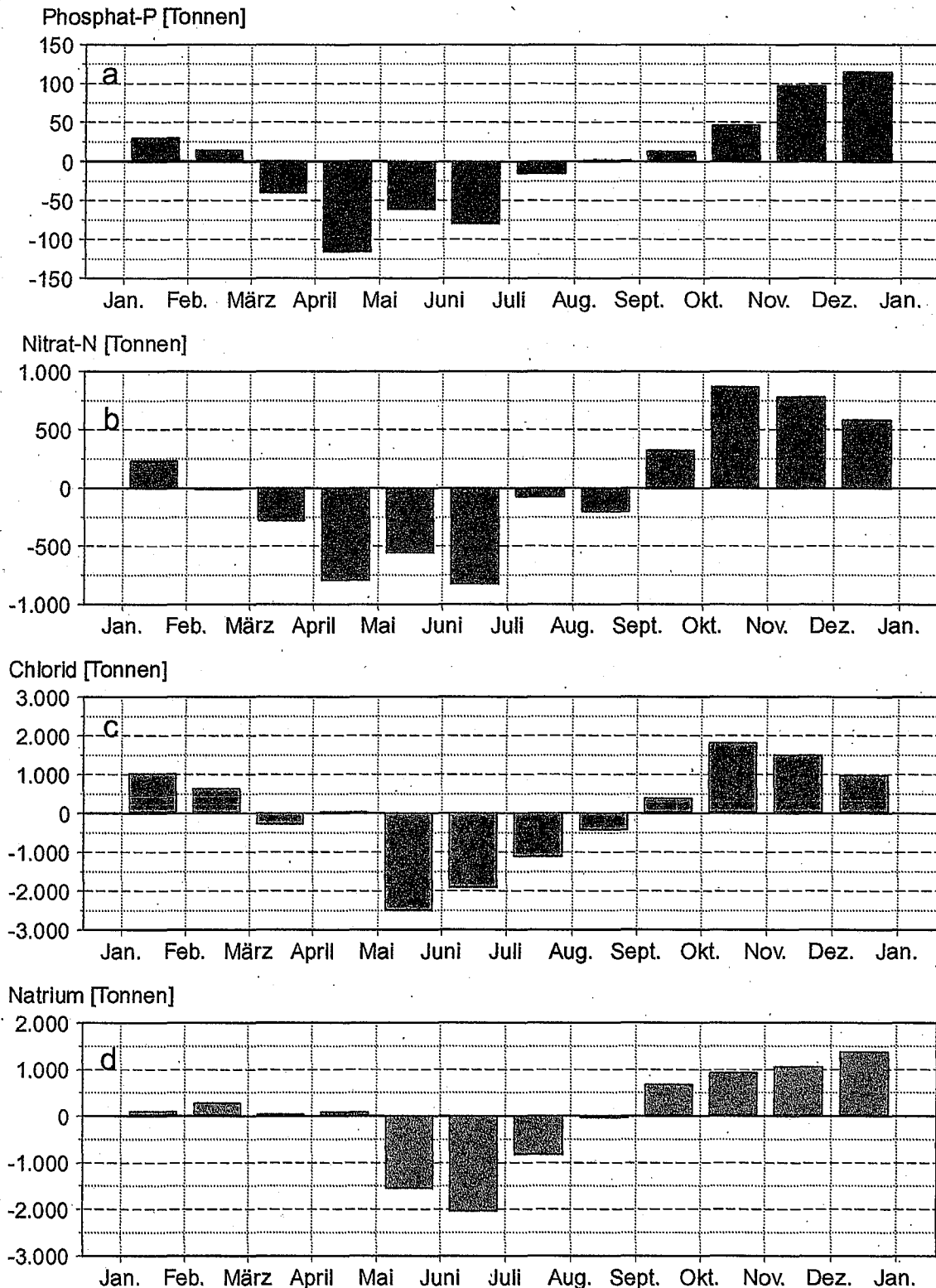
In diesen Fällen ist wohl das Konzentrationsniveau vor allem ein Spiegelbild witterungsabhängiger Backgroundwerte. Ein anthropogener Einfluß ist allerdings auch hier vorhanden, etwa durch die Auswirkungen der Vegetation und Landnutzung oder durch den sauren Regen auf die Bodenerosion.

### 5.2.2 Stoffumwandlungen im See

#### Biologische Prozesse (Auf- und Abbau organischer Substanz)

Die stets im Frühjahr beginnenden und im Sommer ihren tiefsten Punkt erreichenden Rückgänge der meisten Stoffkonzentrationen im Epilimnion des Sees haben im wesentlichen zwei Ursachen: Einerseits die Zehrungsprozesse beim Aufbau organischer Substanz und andererseits die Verdünnung durch einströmende Hochwässer aus den Zuflüssen, insbesondere aus dem Alpenrhein (s.u.). Eine Unterscheidung der beiden Einflußgrößen mittels der hier gemessenen Parameter und ihren raumzeitlichen Variationen ist näherungsweise möglich.

Im langjährigen Durchschnitt gehen die Konzentrationen der Pflanzennährstoffe in der Seeoberfläche bereits von März bis Mai erheblich zurück (Abb. 61a und b). Auslöser für diese Stoffverluste ist die meist sehr intensive Frühjahrsblüte der Algen. Spätere Konzentrationsabnahmen von Juni bis August sind bei den Nährstoffen teilweise, bei jenen Parametern aber, die nur wenig von der Produktion beeinflußt werden, praktisch ganz auf die Verdünnung durch hochwasserführende Zuflüsse zurückzuführen (Abb. 61c und d).



**Abb. 61:** Durchschnittliche Zu- und Abnahmen verschiedener Stoffinhalte in der Schicht von 0-15 m Tiefe zwischen den monatlichen Untersuchungen von 1974-1994. Berechnet auf der Basis volumengewichteter Daten der Station FU.

Durch das Algenwachstum werden die Nährstoffe Phosphor (a) und Nitrat (b) bereits in der Zeit zwischen März und Mai erheblich gezehrt. Die zuflußbedingten Konzentrationsrückgänge von Chlorid (c) und Natrium (d) werden dagegen erst ab Mai wirksam (vgl. Abb. 23). Die Zunahmen der Stoffinhalte von September bis März resultieren aus der Einmischung von höher konzentrierten Tiefenwässern in die oberflächennahe Schicht im Zuge der Vertikalzirkulation.

Außer durch den frühzeitigen Beginn unterscheiden sich die produktionsbedingten Zehrungsverluste von den Verdünnungseffekten noch dadurch, daß sie zur Seeoberfläche hin stufenweise zunehmen. Sie erreichen in der Oberfläche (0 m Tiefe) ihr Maximum (Minimum der Konzentration). Dieses Konzentrationsprofil hebt sich somit eindeutig von den zuflußgeprägten Profilen ab (siehe unten).

Ein erhebliches Gewicht der Frühjahrsalgenblüte innerhalb der Jahresproduktion kann aus der Dynamik des Abbaus am Seeboden abgeleitet werden. Abbauindikatoren wie Nitrit und Ammonium erreichen dort zwischen Juni und August, also 1-2 Monate nach dem Produktionsmaximum ihre Jahreshöchstwerte. Spätestens ab August werden dann im Mittel aller untersuchten Perioden von 1974-1994 bei Ammonium und Nitrit keine erhöhten Werte mehr gefunden, die auf ein stärkeres Abbaugeschehen in der großen Seetiefe hinweisen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß diese Stoffe im Herbst auch einer verstärkten bakteriellen Zehrung unterworfen sein können und deshalb kein höheres Konzentrationsniveau mehr erreichen (Kap. 4.6, Abb. 36 und 37; GÜDE & GRIES, 1998).

### Chemische Reaktionen

In Verbindung mit den biologischen Prozessen des Auf- und Abbaus organischer Substanz spielen vielfach auch rein chemische Reaktionen eine Rolle. Umwandlungen mit Auswirkungen auf die hier gemessenen Parameter geschehen beispielsweise durch Verschiebungen im Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht. Die Bildung und Sedimentation von partikulärem Kalk als Folge der Zehrung von anorganischem Kohlenstoff in der Produktionszone führt zu einer jährlichen Verfrachtung von über 100.000 Tonnen Kalk und größeren Mengen von mitgefälltem Sulfat zum Seeboden. Dort wird ein Teil der Partikel durch erhöhte  $\text{CO}_2$ -Gehalte wieder aufgelöst, der Rest verbleibt im Sediment (Kap. 4.5; ROSSKNECHT, 1977, 1980).

Weitere wichtige Prozesse im See laufen über photochemische Reaktionen ab. Dazu rechnen beispielsweise lichtinduzierte Abbaureaktionen von xenobiotischen Stoffen wie EDTA (SULZBERGER, 1994). Derartige Reaktionen werden mit der vorliegenden Freiwasser-Untersuchung allerdings nicht erfaßt.

### 5.2.3 Stofftransporte im See

#### Einschichtung von Zuflüssen

Über die Hälfte der jährlich zufließenden Wassermengen erreichten den See von 1974 bis 1996 in den Monaten April bis August (GURTZ et al, 1997). Über zwei Drittel davon brachte allein der Alpenrhein, der in dieser Zeit seine höchste Wasserführung aufweist.

Die Flußwässer sind an den Seemittestationen bevorzugt in einer Tiefe von 0-15 m eingemischt. Die Einmischung ist in dieser Schicht meist relativ ausgeglichen, lediglich die Tiefe von 10-15 m weist von Mai bis August im Mittel der Jahre leicht erhöhte Flußwasseranteile auf. Belegt wird diese Aussage durch die charakteristischen vertikalen Konzentrationsverläufe zahlreicher Parameter, die sich als gute Indikatoren für Flußwasserkörper erwiesen haben (Kap. 4.5: Natrium, Abb. 24, Chlorid, Abb. 25 sowie Kap. 4.7: Natrium und Eisen, Abb. 54).

Erst mit der fortschreitenden Vertikalzirkulation ab November/Dezember vermischt sich dann die Hauptmenge des oberflächennah eingeschichteten Zuflußwassers zunehmend mit dem tieferen Freiwasserkörper. Dies läßt sich beispielsweise an der Entwicklung der Leitfähigkeiten verfolgen (Abb. 16).

Bereits unterhalb einer Tiefe von 15 m zeigen alle Indikatoren von April bis Oktober/November einen spürbar abnehmenden Zuflußwasseranteil an (Kap. 4.5, Abb. 23 und 27; Kap. 4.7, Abb. 54). In der übrigen Zeit nimmt die Tendenz der Zuflüsse zur Einschichtung in größere Seetiefen zu. Gelegentlich können dann Flußwasserkörper anhand typischer Konzentrationsmerkmale in allen Tiefenbereichen geortet werden.

Der geschilderte Mechanismus hat zur Folge, daß zumindest in der warmen Jahreszeit der größte Teil der über die Zuflüsse in den See eingetragenen Stoffe zuerst und am intensivsten die oberflächennahen Bereiche tangiert. Umgekehrt setzen sich langfristige Stoffrückgänge erst mit erheblicher Zeitverzögerung in den tiefen Seebereichen durch, wie die Phosphorentwicklung der letzten Jahre sehr anschaulich zeigt.

(Kap. 4.6). Entscheidend beeinflußt wird dieser Effekt aber auch durch die Intensität und Vollständigkeit der winterlichen Vertikalzirkulation, Stoffrücklösungen aus dem Sediment und durch den Stofftransport sedimentierender Partikel.

Ganzjährig wird ein kleinerer Teil der zufließenden Wassermengen über Grund eingeschichtet. Vor allem Teilströme extremer Hochwässer mit hohen Schwebstoffgehalten tendieren wegen ihrer hohen Dichte in die tiefen Seebereiche (WAGNER & WAGNER, 1978).

Einen Sonderfall stellen die regelmäßig auftretenden "seewasseruntypischen" Konzentrationsbefunde in 1 m über Grund an der Meßstation in Seemitte zwischen Langenargen und Arbon dar. Durch rinnenartige Strukturen, die der Alpenrhein vor seiner Mündungsverlegung im Jahre 1900 am Seeboden geformt hat, dringen über Grund relativ unverdünnte Wässer, wahrscheinlich bevorzugt aus dem Alten Rhein, immer wieder bis zu dieser Station vor (vgl. Kap. 4.6: Ammonium, Abb. 36; Nitrit, Abb. 37; Silikat, Abb. 44 sowie Kap. 4.7: Mangan, Abb. 47 und Eisen, Abb. 53).

Die besondere Bedeutung tief eingeschichteter Hochwässer für die Sauerstoffversorgung grundnaher Wasserschichten geht aus Abbildung 12 hervor.

#### Verdriftung von Wasserkörpern (z.B. Strömungen)

Abgesehen von der Ausbreitung von Hochwässern großer Zuflüsse können Einzelheiten über die horizontale Verfrachtung von Stoffen durch Strömungen aus der vorliegenden Untersuchung nicht gewonnen werden. Notwendig für die Aufklärung derartiger Phänomene sind spezielle physikalisch-chemische Untersuchungen in einem sehr dichten raum-zeitlichen Raster.

#### Vermischung von Wasserkörpern (z.B. Vertikalzirkulation)

Vermischungen von Wasserkörpern geschehen laufend in allen Seebereichen. Eine ausgedehnte vertikale Durchmischung des Freiwassers setzt jedoch instabile Verhältnisse und damit sehr geringe Dichteunterschiede voraus.



Die ab März/April beginnende Erwärmung des Sees führt im langjährigen Mittel Anfang August zu den höchsten Temperaturen in den obersten Wasserschichten. Anschließend kühlen sich diese Schichten allmählich wieder ab. Gleichzeitig setzt von der Seeoberfläche her eine vertikale Durchmischung (Vertikalzirkulation) des Sees ein, die über Monate hinweg immer tiefer greift. Bei insgesamt abnehmenden Temperaturen wird dabei die relativ homogen temperierte Deckschicht zunehmend mächtiger (Kap. 4.1, Abb. 4).

Innerhalb dieser Deckschicht gleichen sich die Konzentrationsunterschiede der Stoffe weitgehend aus. Im März/April schließlich erreicht diese mehr oder weniger homogene Stoffverteilung ihre größte vertikale Ausdehnung. Nicht in allen Jahren erstreckt sich jedoch diese gut durchmischte Zone bis in die tiefsten Bereiche des Sees. Abhängig von der Witterung, insbesondere von der Dauer und Intensität der winterlichen Abkühlung des Freiwasserkörpers, wird das tiefe Hypolimnion oft nur sehr unvollständig in die Vertikalzirkulation einbezogen (Kap. 4.1 und 4.2; Kap. 4.5, Abb. 21a; Kap. 4.6, Abb. 29 und 43).

Diese Jahre mit unvollständiger Durchmischung des Freiwasserkörpers sind vor allem für die Sauerstoffversorgung des Seebodens und die damit gekoppelten Stofffreisetzungen sehr ungünstig. Außerdem verzögern solche Phasen die Regeneration des Tiefenwasserkörpers und mithin die Wirkung von Sanierungsmaßnahmen auf den See.

### Adsorption und Desorption von Stoffen

Die Adsorption und Desorption von Stoffen an festen Partikeln (Schwebstoffen) im Seewasser spielt vor allem dort eine Rolle, wo Verteilungsgleichgewichte zwischen den Partikeln und den sie umgebenden Wasserinhaltsstoffen durch nachfolgende Konzentrationsänderungen gestört werden. Dies geschieht beispielsweise, wenn Flußschwebstoffe in Seewasser gelangen oder Schwebstoffe während der Sedimentation unterschiedliche Wasserkörper mit wechselnden Stoffkonzentrationen durchlaufen (WAGNER, 1976b; STABEL & GEIGER, 1985).

Oft werden Adsorptionsgleichgewichte auch durch die Anwesenheit komplexbildender Stoffe beeinflusst. Die Beobachtung erhöhter gelöster Eisengehalte in den Zuflüssen kann zumindest teilweise so erklärt werden (Kap. 4.7, Abb. 49).

Unmittelbare Auswirkungen derartiger Mechanismen auf die Stofftransporte im Freiwasser sind insbesondere bei Spurenstoffen zu erwarten. Aus den Befunden der vorliegenden Untersuchung ergeben sich aber keine Hinweise auf den Umfang solcher Vorgänge im See.

### Sedimentation von Schwebstoffen

Die Sedimentation fester Partikel gehört zu den dominierenden vertikalen Stofftransporten im See. Insbesondere über die autochthone Produktion entstandene organische Reste und Kalkpartikel sinken sukzessive in tiefere Wasserschichten ab und gelangen teilweise bis zum Seegrund. Auf diese Weise werden der produktiven Oberflächenzone des Sees ständig Nährstoffe entzogen. Gleichzeitig beeinflussen die am Seeboden angelangten organischen Partikel vornehmlich mit ihrem Reduktionspotential die Qualität der Sedimente und die redoxabhängigen Stoffaustauschvorgänge in der Wasser/Sediment-Grenzschicht (Kap. 5.1, Abb. 60).

Der Umfang dieser Stofftransporte erreichte während der stärksten Eutrophierungsphase des Sees in den siebziger und achtziger Jahren die größten Ausmaße. Seit Beginn der neunziger Jahre sprechen zahlreiche Indikatoren für einen deutlichen Rückgang dieser Stofffrachten (Kap. 5.1, Abb. 59).

Im Vergleich zu den im See selbst gebildeten Partikeln haben die von außen eingetragenen Flußschwebstoffe auf die gelösten Stoffkonzentrationen im See nur einen geringen unmittelbaren Einfluß. Sie werden meist unverändert im Sediment deponiert. Die überwiegend mineralischen Partikel fungieren jedoch als Sorbens und Transporteur für zahlreiche Spurenstoffe und greifen so in deren Chemismus ein.

## Freisetzung von Stoffen aus den Sedimenten (Diffusion, Resuspension)

In den oberen Sedimentschichten des Sees laufen zahlreiche Umsetzungen ab, die mit der Bildung von löslichen Reaktionsprodukten verbunden sind. Insbesondere der bakterielle Abbau von organischer Substanz und chemische Redoxreaktionen liefern solche Verbindungen. Diese reichern sich zunächst im Porenwasser an und diffundieren dann teilweise in das überstehende Freiwasser (Kap. 4.6: Phosphat, Abb. 31 und Silikat, Abb. 43; Kap. 4.7: Mangan, Abb. 45 und 46 sowie Kap. 5.1, Abb. 60a).

Zahlreiche Nährstoffe, Metalle, gasförmige Verbindungen und andere Substanzen gelangen auf diese Weise laufend aus dem Sediment in das Freiwasser. Nach Sedimentrutschungen oder Aufwirbelungen von Litoralsedimenten bei Sturmereignissen werden kurzfristig auch größere Porenwassermengen mit den darin enthaltenen Stoffen freigesetzt. Außerdem können die resuspendierten Sedimente im Zuge neuer Gleichgewichtseinstellungen auch erhebliche Stoffmengen desorbieren (GÜDE et al., 1997).

### 5.3 Schlußfolgerungen für die chemische Überwachung des Sees

Insgesamt vermitteln die langjährigen Freiwasseruntersuchungen weitreichende Einblicke in den Chemismus des Bodensee-Obersees. Erwartungsgemäß gibt die detaillierte Auswertung der Ergebnisse aber auch Hinweise, wie das Programm optimiert und aktualisiert werden kann. Dazu sollen, aus fachlicher Sicht, im folgenden einige Vorschläge unterbreitet werden. Sie bieten eine Diskussionsgrundlage für das vorgesehenen Aktionsprogramm 2000, in dem die IGKB ihre künftigen Arbeiten und Ziele festlegen wird. Dieses Kapitel enthält aber auch einige ergänzende Informationen zur chemischen Überwachung des Sees, die von allgemeinem Interesse sind und deshalb hier aufgenommen wurden.

Die Auswertung der langjährigen Untersuchungsreihen hat auch zu der Frage geführt, ob Art und Umfang der bisherigen regelmäßigen Untersuchungen des Freiwassers zur Überwachung chemischer und physikalisch-chemischer Parameter weiterhin aufrecht erhalten werden müssen. Wegen der großen Bedeutung des Bodensees und der daraus abzuleitenden Notwendigkeit schädliche Entwicklungen rechtzeitig zu erkennen und abzuwenden, ist diese Frage eindeutig zu bejahen. Früherkennung und Vorsorge sind untrennbar verknüpft.

Das bisherige chemische Grundprogramm ist prinzipiell geeignet, diese Anforderung zu erfüllen. Wegen der nach wie vor hohen Relevanz der Trophie für das gesamte Ökosystem Bodensee ist das Programm auch künftig auf folgende Aufgabenschwerpunkte auszurichten:

- Überwachung der Entwicklung der Nährstoffkonzentrationen, vor allem der Phosphor- und Stickstoffgehalte.

Obwohl sich die Phosphorkonzentrationen den Zielvorstellungen weitgehend genähert haben, ist zu berücksichtigen, daß damit ein dauerhaft niedriges Niveau keineswegs gesichert ist. Das Streben nach einem möglichst unbelasteten und mit hin nährstoffarmen See bleibt eine fortdauernde Aufgabe.

- Beobachtung der Redoxverhältnisse am Seeboden zur Kontrolle einer ausreichenden Sauerstoffversorgung des Tiefenwassers.

Die Sauerstoffverhältnisse in diesem sensiblen Seebereich bestimmen unter anderem das Ausmaß möglicher Stoffrücklösungen aus den Sedimenten und die Bildung unerwünschter Teilabbauprodukte. Sie sind stark witterungsabhängig. Wie die Jahre mit unvollständigen Vertikalzirkulationen von 1988 bis 1990 zeigten, sind hier Rückschläge nicht ausgeschlossen.

- Messung von Parametern, die eine laufende Beobachtung wichtiger Prozesse im See und der sie dominierenden Einflußgrößen erlauben.

In der vorliegenden Arbeit werden eine ganze Reihe von Beispielen vorgestellt, welche die Bedeutung stofflicher Indikatoren für das Verständnis der komplexen Vorgänge im See belegen. Vielfach können die Gewichte sich überlagernder Ursachen nur mit Hilfe solcher Anzeiger abgeschätzt werden.

Gemessen an den Zielen, die mit der Freiwasseruntersuchung verknüpft sind und unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit der Interpretationsfähigkeit des vorliegenden Datensatzes sollten sowohl bei der Probenahme als auch im Parameterspektrum folgende Änderungen diskutiert werden:

### **Probenahme**

Die naturgegebene hohe raum-zeitliche Veränderlichkeit der Stoffflüsse im Bodensee erschwert generell eine rasche und sichere Diagnose von sich anbahnenden unerwünschten Entwicklungen. Sie werden überhaupt nur erkennbar, wenn eine ausreichend breite Datenbasis für Vergleiche und Modellrechnungen zur Verfügung steht. Nur eine weitgehend lückenlose Dokumentation des im Jahresverlauf ständig wechselnden Seegeschehens ergibt aber eine solche Grundlage. Wie die langjährigen Ergebnisse und die jüngsten Befunde der Intensivmeßjahre 1995/96 gezeigt haben, sind die räumlichen Variationen der Meßgrößen mit dem derzeitigen Entnahmemodus des Untersuchungsprogramms jedoch besser erfaßt als die zeitlichen.

So zeigt ein Vergleich der beiden Seemittestationen LA und FU, daß die Meßwerte der meisten Parameter in identischen Tiefen

ähnliche Größenordnungen aufweisen. Etwas größere Abweichungen treten erwartungsgemäß über Grund und in den bevorzugten Einschichttiefen der großen Zuflüsse bei Hochwasser auf. Für ausgedehnte Bereiche des Freiwassers scheint aber die horizontale Stoffverteilung durch die beiden zentralen Seemittestationen gut repräsentiert.

Die vertikalen Konzentrationsänderungen von einer Entnahmetiefe zur nächsten sind zwar in Einzelfällen durchaus beachtlich, aber für seeweite Aussagen in der Regel weniger bedeutsam. Die in Abbildung 1 dargestellten Profile berücksichtigen die tiefenabhängigen Unterschiede in der Stoffverteilung alles in allem in einem ausreichenden Maße. Dies gilt auch für die oberen 10 m Tiefe im Frühjahr und Sommer. Die in den Intensivmeßjahren zusätzlich genommenen Proben aus 1, 2,5 und 7,5 m lieferten selbst bei den produktionsempfindlichen chemischen Parametern überwiegend Konzentrationen die innerhalb der Bereiche von 0-5 m und 5-10 m ähnlich waren. Im Rahmen des chemischen Grundprogramms sind deshalb die generellen Informationsgewinne durch diese zusätzlichen Proben eher gering.

Ganz anders verhält es sich mit der Einführung einer weiteren Probenserie zwischen den vierwöchigen Terminen. Die in den Intensivmeßjahren an der Station FU durchgeführten vierzehntägigen Probenahmen erbrachten meist erhebliche Gehaltsänderungen für eine Vielzahl von Stoffen von Termin zu Termin und zwar das ganze Jahr über. Es zeigt sich, daß die zeitlichen Zustandänderungen für große Freiwasserbereiche bei vierwöchiger Probenahme oft nur sehr unvollständig erfaßt werden. Dies hat teilweise sogar deutliche Auswirkungen auf die Höhe von Jahresmittelwerten. Deshalb sollte für die zentrale Seemittestation FU ein vierzehntägiger Entnahmerhythmus dauerhaft eingeführt werden. Zur Kontrolle der Einzelbefunde in FU und zur Abschätzung ihrer seeweiten Bedeutung sollte für LA eine monatliche Entnahme beibehalten werden.

### **Parameterauswahl**

In den vergangenen ein bis zwei Jahrzehnten wurden im Rahmen der Freiwasseruntersuchung insgesamt 29 Parameter gemessen (Tab. 1). Mehrheitlich waren die Ergebnisse von großer Relevanz für die Beurteilung der Freiwasserqualität. Einige Parameter waren jedoch

von geringerem Informationsgehalt. Zumindest ihre regelmäßige Erfassung erscheint künftig entbehrlich. Die Entscheidung welche von diesen Parametern aber tatsächlich gestrichen werden, steht derzeit noch aus.

### Weitere Untersuchungen

Prinzipiell ist die Notwendigkeit zusätzlicher Untersuchungen im Rahmen des Grundprogramms ebenfalls zu prüfen. Neben den oben genannten zentralen Aufgaben zur Überwachung des Seezustandes gibt es weitere Fragestellungen, die für eine Beurteilung des chemischen Freiwasserzustandes bedeutsam sind. Insbesondere die in diesem Jahrhundert enorm gewachsene Anzahl potentieller Schadstoffe darf selbstverständlich nicht unbeachtet bleiben. Mehrere von der IGKB initiierten Untersuchungen belegen beispielsweise das Vorkommen von Komplexbildnern, organischen Halogenverbindungen, Pflanzenschutzmitteln und vieler anderer kritischer Substanzen im Freiwasser des Bodensees.

Die Untersuchungen auf diese Stoffe sind in der Regel wesentlich aufwendiger und mithin erheblich teurer als die Erhebungen der in diesem Bericht beschriebenen konventionellen limnologischen Grundparameter. Eine regelmäßige Überwachung dieser Verbindungen ist deshalb nicht möglich. Entsprechend der bisherigen Praxis ist es sinnvoll, solche Untersuchungen bei begründetem Bedarf als Sonderuntersuchungen zu planen und durchzuführen.

Zahlreiche für den Bodensee relevante Stoffdaten werden von den Ländern im Einzugsgebiet des Bodensees auch in eigener Verantwortung erhoben. Insbesondere Untersuchungen an den Zuflüssen werden in der Regel im Rahmen nationaler Programme abgewickelt und ausgewertet. Es ist zu überlegen, ob und wie derartige Ergebnisse künftig in die zentrale Datenhaltung der IGKB übernommen werden können.

## 6 Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht präsentiert die chemischen und physikalisch-chemischen Befunde der seit 1961 durchgeführten monatlichen Freiwasseruntersuchungen an zwei zentralen Untersuchungsstationen des Obersees in Seemitte zwischen Langenargen-Arbon und Fischbach-Uttwil (Abb. 1). Die Daten von rund 30 verschiedenen Parametern (Tab. 1) wurden graphisch dokumentiert, auf ihre Indikatoreignung geprüft und für die chemische Zustandsbeschreibung des Obersees bewertet.

Das Programm war von der IGKB initiiert worden, um die Belastungen des Sees und die Veränderungen in seinem Gütezustand zu erfassen. Ein wesentliches Anliegen war dabei, den in den fünfziger Jahren erstmals beobachteten Anstieg der Phosphorkonzentrationen im Freiwasser zu verfolgen, seine Auswirkungen auf den See zu erforschen und Handlungsbedarf aufzuzeigen. Bei den gemessenen chemischen Parametern stehen daher Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphorverbindungen, im Mittelpunkt. Erhoben werden aber auch Parameter, deren Indikatorfunktionen Rückschlüsse auf dominante seeinterne Prozesse und äußere Einflußfaktoren zulassen.

Dank der langen, lückenlosen Datenreihen lassen sich auch Vorgänge und Zusammenhänge aufzeigen, die bei kürzeren Untersuchungskampagnen, wegen der hohen Schwankungsbreiten vieler Meßwerte, nicht erkennbar sind.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Die Darstellung der langjährigen **Phosphorkonzentrationen** im Freiwasser des Obersees wurde zum Symbol für die zuerst negative und später positive Entwicklung des Seezustandes (Abb. 28). Bis heute (1998) ist der vor etwa 20 Jahren einsetzende Rückgang der Gesamtphosphorgehalte ungebrochen.

Seit etwa 10 Jahren gehen allerdings die sommerlichen Minimalwerte in den oberflächennahen Wasserschichten nur noch leicht zurück. Es zeigt sich, daß die Abnahme der Phosphorreserven im See von der Oberfläche zum Grund hin fortschreitet (Abb. 29). Dadurch wirken sich Sanierungsmaßnahmen auf die pflanzliche Produktion noch schärfer aus, als der seeweite Rückgang der Gesamtphosphorgehalte ohnehin vermuten läßt.



2. Die vorherrschende **Stickstoffverbindung** im Obersee ist das Nitrat. Zwischen 1961 und 1987 haben sich die Nitratstickstoffwerte im Obersee verdoppelt. Seit etwa 10 Jahren liegen sie weitgehend konstant bei knapp 1 mg/l (Abb. 32).

Weitere anorganische Stickstoffkomponenten sind Ammonium und Nitrit. Das Nitrit und das bei höheren pH-Werten aus Ammonium entstehende Ammoniak sind für Organismen giftig. Diese Tatsache ist jedoch für den Bodensee-Obersee praktisch ohne Bedeutung, da wegen der hohen Sauerstoffgehalte ihr Anteil im Seewasser sehr gering ist. Er verminderte sich in den letzten Jahren sogar noch weiter (Abb. 35-37). Dies ist ein Hinweis auf einen weniger intensiven Abbau eiweißhaltiger organischer Substanzen und spricht mithin für einen deutlichen Rückgang der pflanzlichen und tierischen Produktion im See.

3. Das **Silizium** ist ein wichtiger Makronährstoff für Kieselalgen. Es zeigt keinen langfristigen Trend im Freiwasser (Abb. 42). Seine Gehalte im Obersee sind vor allem durch die jährlich zufließenden Wassermengen und die Freisetzungen aus den Sedimenten geprägt (Abb. 43).
4. Zahlreiche Lebensvorgänge im See, wie auch die Vollständigkeit des bakteriellen Abbaus, sind vom **Sauerstoffgehalt** des Wassers abhängig. Im tiefen Bodensee müssen vor allem die grundnahen Wasserschichten ausreichend mit dem lebenswichtigen Gas versorgt sein. Dorthin gelangt der Sauerstoff überwiegend im Winter, wenn infolge von geringen Temperatur- und mithin Dichteunterschieden die vertikalen Wasseraustauschprozesse von der Seeoberfläche zur Seetiefe hin (Vertikalzirkulation) besonders wirksam sind (vgl. auch Nr. 6).

Andererseits kann erstmals über einen längeren Zeitraum sehr anschaulich gezeigt werden, daß auch andere Mechanismen den Sauerstoffnachschub in die Tiefe bestimmen. Erkennbar wird dies aus den Koinzidenzen zwischen den Sauerstoff- und den Temperaturdaten über Grund. So sind hohe Anstiege der Sauerstoffgehalte in den ersten Monaten eines Jahres fast immer mit spürbaren Abkühlungen gekoppelt (Abb. 10). Wie die Struktur der Vertikalprofile zahlreicher Parameter belegt, wird dieser Effekt nicht nur durch vertikale Wasser- und Stoffaustauschprozesse hervorgerufen. Vielmehr dringen kalte,

absinkende Wässer aus oberflächennahen Randbereichen des Sees und aus tief eingeschichteten Zuflüssen lateral in grundnahe Bereiche vor.

Dieser Befund zeigt, wie wichtig eine von anthropogenen Einwirkungen möglichst unbeeinflusste, starke winterliche Abkühlung der Zuflüsse und der Seeoberfläche für die Sauerstoffversorgung des Seebodens ist.

5. Eng gekoppelt mit den Sauerstoffgehalten in den tiefen Seebereichen ist die **Freisetzung von Stoffen aus den Sedimenten**. Seit einigen Jahren sind nicht nur die grundnahen Gehalte des Orthophosphats (Abb. 31) und von verschiedenen Stickstoffverbindungen (Abb. 36 und 37), sondern vor allem auch die saisonalen Freisetzungen des sehr redoxempfindlichen Mangans aus den Sedimenten spürbar zurückgegangen (Abb. 60, 45 und 46).

Dies belegt eindeutig, daß die Belastung des Seebodens mit organischen Stoffen und damit die Intensität der sauerstoffzehrenden Prozesse in den oberen Sedimentschichten erheblich nachgelassen hat. Verantwortlich dafür sind die abnehmenden Biomassen in der trophogenen Zone, die zeitlich mit den Befunden in den tiefen Seebereichen weitgehend übereinstimmen (Abb. 59 und 60). Sie dokumentieren gleichzeitig die nunmehr erreichte hohe Wirksamkeit von weiter abnehmenden Phosphorkonzentrationen und bestätigen die Effektivität der dafür verantwortlichen Maßnahmen im Einzugsgebiet des Bodensees.

6. Die jährliche Wassermenge der in den Bodensee-Obersee mündenden **Zuflüsse** entspricht rund einem Viertel des Seeinhaltes. Über die Hälfte davon fließt von April bis August zu. Maßgebend ist vor allem der hochwasserführende Alpenrhein, der in diesen fünf Monaten gut zwei Drittel seiner jährlichen Wasserfracht einträgt.

Die Gehalte einiger Stoffe im Freiwasser des Sees, wie beispielsweise von Natrium und Chlorid, werden fast nur durch unterschiedliche Einmischungen von Zuflüßwässern variiert. Die raum-zeitlichen Entwicklungen der saisonalen Konzentrationsabnahmen dieser Indikatoren zeigen, daß der größte Teil der sommerlichen Hochwässer aus dem Alpenrhein in Seemitte in 0-15 m Tiefe eingeschichtet ist (Abb. 27 und 54).

Kleinere Teilströme von starken Hochwässern des Alpenrheins mit hohen Schwebstoffgehalten schichten sich auch grundnah ein. In einigen Jahren dringen sie bis zur Seemittestation zwischen Fischbach und Uttwil vor. Dabei gelangen dann auch im Sommer erhebliche Sauerstoffmengen in die tiefen Seebereiche. Umgekehrt können Niedrigwasserjahre die herbstlichen Sauerstoffmangelzustände noch verschärfen (Abb. 12).

7. Die über die Zuflüsse in den See eingetragenen **Flußschwebstoffe** lassen sich besonders gut an ihren hohen Eisengehalten erkennen. Im Sommer und Herbst treten Maxima in 15-20 m Tiefe, nur wenige Meter unterhalb der mit Alpenrheinwasser stark angereicherten Oberflächenschicht, sowie über Grund auf. Die letztgenannten Höchstwerte dürften sowohl aus dem Alpenrhein als auch aus dem Alten Rhein stammen (vgl. auch Nr. 9). Die erhöhten partikulären Eisengehalte im Winter von etwa 100 m Tiefe bis zum Grund werden dagegen überwiegend auf Schwebstoffe aus den in dieser Zeit häufig hochwasserführenden kleineren Bodensee-Zuflüssen zurückgeführt (Abb. 53 und 54).
8. Aus den raum-zeitlichen **Strukturen der Jahresgänge von Stoffkonzentrationen** ergeben sich wertvolle Informationen über die dominanten Einflüsse, denen einzelne Stoffe im Freiwasser unterliegen. So unterscheiden sich die Jahresgänge der vorwiegend durch die pflanzliche Produktion gezehrten Nährstoffe (z.B. Phosphat und Nitrat; Abb. 22) generell von solchen Parametern, die praktisch nur von Verdünnungen durch Hochwässer geprägt werden (z.B. Natrium und Chlorid; Abb. 23).

Auf diese Weise wird offenkundig, daß die Calcium-, Karbonat- und Sulfatrückgänge in den oberen Wasserschichten zu großen Teilen auf die biogene Calcitfällung zurückgehen. Andererseits ist die sommerliche Abnahme der Magnesium- und Kaliumgehalte überwiegend der Verdünnung von Hochwässern zuzuschreiben, während die Zehrungsverluste durch Algen kaum erkennbar werden.

9. Öfter wiederkehrende, für **Seewasser untypische Konzentrationsbefunde** in den grundnah entnommenen Proben an der **Seemittestation Langenargen-Arbon** gehen mit großer Wahrscheinlichkeit auf Zuflußwasser aus dem Alten Rhein zurück. Diese Station liegt im Bereich von ausgeprägten Rinnen, die der

Alpenrhein vor seiner Verlegung im Jahre 1900 am Seeboden formte und die heute Flußwasser aus dem Alten Rhein bis zur Seemitte leiten können.

Wie dieses Beispiel zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Wässer anderer Zuflüsse unter bestimmten morphologischen Voraussetzungen relativ wenig verdünnt über größere Strecken im See transportiert werden könnten.

10. Die bis Ende der achtziger Jahre gestiegenen **Chloridgehalte** sind seit etwa zehn Jahren erstmals leicht rückläufig (Abb. 19). Chlorid als Anzeiger vielfältiger anthropogener Salzanwendungen wird insbesondere über die Straßensalzung in den See eingetragen. Möglicherweise ist der leichte Abwärtstrend ein Indiz für ein umweltbewußteres Verhalten in neuerer Zeit.

Insgesamt belegen die Trends der langjährigen Datenreihen eine erfreuliche Entwicklung bei maßgeblichen chemischen Parametern in den letzten Jahren. Insbesondere der bis heute (1998) anhaltende Rückgang der Phosphorkonzentrationen im Freiwasser des Obersees verbessert den Seezustand entscheidend.

Inzwischen sind die positiven Auswirkungen dieses Rückganges in vielen Bereichen des Sees evident, etwa bei der reduzierten Algenproduktion im Freiwasser oder beim neuerdings wieder reichhaltigeren Artenspektrum der Makrophyten im Uferbereich. Schließlich vermindert die abnehmende Biomasse den Sauerstoffverbrauch und diverse unerwünschte Stofffreisetzungen in der großen Seetiefe.

Diese Ergebnisse sind ein überzeugender Beweis für die Wirksamkeit der von der IGKB frühzeitig initiierten und koordinierten Gewässerschutzaktivitäten im Einzugsgebiet des Bodensees.

Allerdings zeigen die Untersuchungsergebnisse auch eine starke Abhängigkeit des Seezustandes von witterungsbedingten, also unbeeinflussbaren Einwirkungen. Diese und andere Risiken, wie beispielsweise die hier nicht untersuchten Schadstoffeinträge in den See, müssen in einem größeren Zusammenhang behandelt und beurteilt werden. Entsprechendes gilt auch für zahlreiche weitere, nicht durch Stoffe verursachte Gefährdungen und Belastungen, wie etwa strukturelle Eingriffe in die Uferbereiche. Zur Lösung dieser Probleme werden auch in Zukunft große Anstrengungen zum Wohle des Sees erforderlich sein.

## 7 Literatur

- AUERBACH, M; MAERKER; W. & SCHMALZ, J. (1924): Hydrographisch-biologische Bodensee-Untersuchungen. I. Ergebnisse der Jahre 1920-22. Arch.Hydrobiol.Suppl., 3: 597-738.
- AUERBACH, M; MAERKER; W. & SCHMALZ, J. (1926): Hydrographisch-biologische Bodensee-Untersuchungen. II. Ergebnisse der Jahre 1923-24 und Zusammenfassung 1920-24. Verh.Naturw. Ver. Karlsruhe 30: 1-128.
- BAK, F. & PFENNIG, N. (1991): Microbial sulfate reduction in littoral sediments of Lake Constance.- FEMS Microb.Ecol., 85: 43-52.
- BISCHOF, G. (1852): Über die Absätze des Rheins.- N. Jb. Min., Geognosie, Geol. u. Petrefaktenkunde, 1852: 385-398.
- BÜHRER; H. (1996): Archivierung von IGKB-Daten in der EAWAG; pers. Mitteilung.
- DEV (1996): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung.- Band I-V, Lieferung 1-36; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- ELSTER, H.-J. & EINSELE; W. (1937): Beiträge zur Hydrographie des Bodensees (Obersee).- Int.Rev.Hydrobiol., 35: 520-585.
- GLEISBERG, D.; KANDLER, H.U. & HARTZ, P. (1976): Eutrophierung und Abwasserreinigung.- Angew.Chem., 88: 354-365.
- GÜDE, H.; GRIES, T.; SROCYNski, G. & SEIDEL, M. (1997): P-release from profundal and littoral sediments in Lake Constance.- Aquat.Sci, in press.
- GÜDE, H. & GRIES T. (1998): Phosphorus fluxes in Lake Constance.- Arch.Hydrobiol.Spec.Issues, in press.
- GÜDE, H. (1998a): Bericht in Vorbereitung.

- GURTZ, J., LANG, H., LUFT, G., STROBEL, F. & WAGNER, G. (1997): Untersuchung zur Wasserbilanz des Bodensees.- Berichte und Skripten Geogr.Inst. ETH Zürich 61: 82 Seiten.
- HÄSE, C.; GAEDKE, U.; BEESE, B. & TILZER, M.M. (1998): Phytoplankton response to reoligotrophication in large and deep Lake Constance: Photosynthetic activity and chlorophyll concentrations, Arch.Hydrobiol.Spec.Issues, in press.
- HOLLAN, E. (1992): Kryptogene Wasserkörperformationen in den Tiefen des winterlichen Bodensees.- Erweiterte Zusammenfassungen, Jahrestagung der Dtsch. Limnolog. Ges. in Konstanz, 1: 8-16.
- HOLLAN, E. (1997): Weiterreichende Dichteströmungen im Bodensee.- Vortrag in der Reihe: Forschung und Praxis in Wasserbau und Wasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, am 15. Mai 1997.
- HOPPE-SEYLER, F. (1895): Über die Verteilung absorbierter Gase im Wasser des Bodensees und ihre Beziehung zu den in ihm lebenden Tieren und Pflanzen. Schr.VG Bodensee, 24.
- IGKB (1973): Die Makrophytenvegetation in der Uferzone des Bodensees.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 12: 67 Seiten.
- IGKB (1976a): Jber. Int. Gewässerschutz Komm. Bodensee: Limnol. Zust. Bodensee, 1 (1976), 44 Seiten.
- IGKB (1976b): Die Phytoplanktonentwicklung im Bodensee in den Jahren 1961 bis 1963.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 18: 87 Seiten.
- IGKB (1977): Die Entwicklung des Chrustaceenplanktons im Bodensee, Obersee (1962-1974) und Rheinsee (1963-1973).- Ber. Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 20: 63 Seiten.
- IGKB (1977a): Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1963-1973), Teil 1 Untersee.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 21: 42 Seiten.

- IGKB (1979): Chemismus des Freiwassers des Bodensee-Obersees in den Jahren 1961 bis 1974.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 22: 229 Seiten.
- IGKB (1979a): Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1965-1975), Teil 2 Obersee.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 23: 86 Seiten.
- IGKB (1981): Zum biologischen Zustand des Seebodens des Bodensees in den Jahren 1972 bis 1978.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 25: 289 Seiten.
- IGKB (1981a): Die submersen Makrophyten des Bodensees - 1978 im Vergleich mit 1967 -.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 26: 64 Seiten.
- IGKB (1981b): Die Veränderungen der submersen Vegetation des Bodensees in ausgewählten Testflächen in den Jahren 1967 bis 1978.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 27: 116 Seiten.
- IGKB (1987): Die Entwicklung des Chrustaceenplanktons im Bodensee-Obersee (1972-1985) und Untersee - Gnadensee und Rheensee - (1974-1985).- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 37: 103 Seiten.
- IGKB (1988): Die Oligochaeten im Bodensee als Indikatoren für die Belastung des Seebodens (1972 bis 1978).- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 38: 69 Seiten.
- IGKB (1989a): Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1961-1986).- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 39: 175 Seiten.
- IGKB (1989b): Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen, organisch gebundenem Kohlenstoff und Borat im Abflußjahr 1985/86.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 40: 52 Seiten.
- IGKB (1991): Die Entwicklung der NTA- und EDTA-Konzentrationen im Bodensee und in einigen Bodensee-Zuflüssen von 1985 bis 1990.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 41: 19 Seiten.

- IGKB (1993): Dynamische Simulation des Bodensee-Obersees und tolerierbare Phosphor-Fracht.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 44: 51 Seiten.
- IGKB (1994): Limnologischer Zustand des Bodensees, Grundlagen.- Jber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 9: 60 Seiten.
- IGKB (1998): Zustand des Seebodens 1992-1994 Sedimentinventare - Phosphor - Oligochaeten.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 47: 45 Seiten.
- IGKB (1998a): Submerse Makrophyten der Litoralzone des Bodensees 1993 im Vergleich mit 1978 und 1967.- Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 46: 171 Seiten.
- IGKB (1998b): Mathematisches Modell des Alpenrhein-Einstroms in den Bodensee.-Ber.Int.Gewässerschutzkomm. Bodensee, 50.
- JAQUET; J.M., NEMBRINI, G., GARCIA, J. & VERNET, J.-P. (1982): The manganese cycle in Lac Lemán, Switzerland: the role of Metallogenium.- Hydrobiol., 91: 323-340.
- KAMINSKI, S.; KONOPLEV, A.; LINDNER, G. & SCHRÖDER, H.G. (1998): The fate of artificial caesium radionuclides in Lake Constance.- Arch. Hydrobiol., im Druck.
- KÜMMERLIN, R.E. (1996): 100 Jahre Planktonforschung am Bodensee.- Aus: Institut für Seenforschung 1920-1995, Landesanstalt für Umweltschutz (Hrsg.), 53-62.
- Lfu (1995): Umweltdaten 93/94.- Hrsg. Umweltministerium Baden-Württemberg 1995: E-2.
- MÄCKLE, H., STABEL, H.H. & ZIMMERMANN, U. (1997): Vergleichende mikrobiologische Untersuchungen an präalpinen Seen.- 15. Arbeitstagung der IAWR, S. 87-103.
- MENGIS, M., GÄCHTER, R. & WEHRLI, B. (1997): Recent trends of nitrogen elimination in Swiss lakes.- Gas Wasser Abwasser 5.



- MIYAJIMA, T. (1992): Biological manganese oxidation in a lake  
I: Occurrence and distribution of Metallogenium sp. and its  
kinetic properties.- Arch.Hydrobiol., 124: 317-335.
- MOHAMMED, A.A. & MÜLLER, H. (1981): Zur Nährstofflimitierung des  
Phytoplanktons im Bodensee I. Der Zustand im Seeteil  
"Überlinger See" 1974-1975.- Arch.Hydrobiol.Suppl. 59: 151-  
191.
- MÜLLER, H. & ROSSKNECHT, H. (1994): Entwicklung der NTA- und  
EDTA-Konzentrationen im Bodensee und in den Bodenseezuflüs-  
sen und Wirkungen auf die Biozönose des Bodensees.- EDTA im  
Bodenseeraum, Symposium am 29./30. November 1994 in Fried-  
richshafen, Dokumentation Umweltministerium Baden-Württem-  
berg.
- OSTENDORP, W. & FREVERT, T. (1979): Untersuchungen zur Mangan-  
freisetzung und zum Mangangehalt der Sedimentoberschicht im  
Bodensee.- Arch.Hydrobiol.Suppl., 55: 255-277.
- RICHTLINIEN FÜR DIE UNTERSUCHUNG VON ABWASSER UND OBERFLÄCHENWAS-  
SER (Allgemeine Hinweise und Analysenmethoden), 2. Teil:  
Oberflächenwasser; Eidgenössisches Departement des Innern,  
Bern, Ausgabe 1983.
- ROSSKNECHT, H. (1976): Bestimmung von partikulärem Kalk in  
gepufferten Wässern.- Naturwiss., 63: 384-385.
- ROSSKNECHT, H. (1977): Zur autochthonen Calcitfällung im Boden-  
see-Obersee.- Arch.Hydrobiol., 81: 35-64.
- ROSSKNECHT, H. (1980): Phosphatelimination durch autochthone  
Calcitfällung im Bodensee-Obersee.- Arch.Hydrobiol., 88:  
328-344.
- ROSSKNECHT, H. (1983): Die Auswirkungen von Sanierungsmaßnahmen  
auf den Manganhaushalt des Bodensees (Obersee und Untersee-  
Gnadensee).- Arch.Hydrobiol., 97: 346-355.
- ROSSKNECHT, H. (1992): Chemische Untersuchungen des Wassers und  
der Sedimente von 44 Seen in Baden-Württemberg.- Umweltmini-  
sterium Baden-Württemberg, Wasserwirtschaftsverwaltung, 28:  
109 Seiten.

- SCHRÖDER, H.G. & WAGNER, G. (1998): Precise determination of the yearly Hypolimnetic Oxygen Minimum in Lake Constance.- *Limnologica* (im Druck).
- SEIDEL, M. (1996): Phosphatgehalte und Phosphatverfügbarkeit litoraler Bodenseesedimente.- Diplomarbeit, 136 Seiten.
- SINEMUS, H.W. (1996): 20 Jahre Spurenelementbestimmung im Bodenseewasser mit Atomabsorptionsspektrometrie.- ZV.Bodensee-Wasserversorgung, Betriebs- und Forschungslabor, Sipplingen - Vortragsmanuskript vom 19.04.1996.
- STABEL, H.H. & GEIGER, M. (1985): Phosphorus Adsorption to Riverine Suspended Matter.- *Water Res.* 19: 1347-1352.
- STABEL, H.H.; KLEINER, J. & SINEMUS, H.W. (1991): Stoffkreisläufe ausgewählter Spurenelemente im Bodensee.- *Vom Wasser*, 76: 73-91.
- STEUDEL, A. (1870): Über die erratischen Erscheinungen in der Bodenseeegend.- *Schr. VG Bodensee*, 2: 115-142.
- STEUDEL, A. (1874): Welche wahrscheinliche Ausdehnung hatte der Bodensee in der vorgeschichtlichen Zeit? Wann ungefähr gestalteten sich seine Ufer? - *Schr VG Bodensee*, 5: 72-91.
- STICH, H.-B. (1997): Untersuchungen des Instituts für Seenforschung; pers. Mitteilung.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. (1968): A practical handbook of seawater analysis.- *Fish.Res.Bd.Canada, Bull.* 167.
- SULZBERGER, B., SUTER, D., SIFFERT, C., BANWART, S. & STUMM, W. (1988): Wie wird im Eisenkreislauf der Gewässer das Eisenoxid aufgelöst?- *Mitteilungen der EAWAG*, 26: 1-6.
- SULZBERGER, B. (1994): Aquatische Partikel und die photochemische Umwandlung von Schadstoffen.- *EAWAG news*, 37 D: 17-19.

- TESSENOV, U., FREVERT, T., HOFGÄRTNER, W. & MOSER, A. (1977): Ein simultan schließender Serienwasserschöpfer für Sedimentkontaktwasser mit fotoelektrischer Selbstauslösung und fakultativem Sedimentstecher.- Arch.Hydrobiol.Suppl., 48: 438-452.
- WAGNER, G. (1976a): Simulationsmodelle der Seeneutrophierung, dargestellt am Beispiel des Bodensee-Obersees, Teil 2: Simulation des Phosphorhaushalts des Bodensee-Obersees.- Arch. Hydrobiol. 78: 1-41.
- WAGNER, G. (1976b): Die Untersuchung von Sinkstoffen aus Bodenseezuflüssen.- Schweiz. Z. Hydrol. 32: 191-204.
- WAGNER, G. & WAGNER, B. (1978): Zur Einschichtung von Flußwasser in den Bodensee-Obersee.- Schweiz. Z. Hydrol. 40: 231-248.
- WAGNER, G. & KRUSE, H.J. (1995): Analysis of the Near-Bottom Oxygen Minimum in Upper Lake Constance via Statistical Approach.- Limnologica 25: 11-20.
- WEYHMÜLLER, M. (1996): Sauerstoff- und Redoxverhältnisse im Profundalsediment des Bodensees.- Untersuchung im Auftrag der IGKB.
- WEYHMÜLLER, M. (1997): Stoffumsätze im Litoralsediment des Bodensees.- Dissertation, Universität Tübingen.



## Veröffentlichungen der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee (IGKB)

- Richtlinien für die Reinhaltung des Bodensees vom 1. Juni 1967  
überarbeitete Fassung vom 9. Mai 1972  
Neufassung vom 27. Mai 1987
- Schutz dem Bodensee, Jubiläumsschrift, 15 Jahre Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee 1974
- Schutz dem Bodensee, Faltblatt, 25 Jahre Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee 1984
- Limnologischer Zustand des Bodensees, Jahresberichte (Grüne Berichte) seit 1976

### IGKB-Berichte (Blaue Berichte)

- |        |                                                                                                                                                       |      |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Nr. 1  | Zustand und neuere Entwicklung des Bodensees                                                                                                          | 1963 |
| Nr. 2  | Die Abwasserbelastung der Uferzone des Bodensees                                                                                                      | 1964 |
| Nr. 3  | Die Sauerstoffschichtung im tiefen Hypolimnion des Bodensee-Obersees 1963/64 mit Berücksichtigung einiger Untersuchungsergebnisse aus früheren Jahren | 1964 |
| Nr. 4  | Gewässerschutzvorschriften der Bodensee-Anliegerstaaten                                                                                               | 1966 |
| Nr. 5  | Die Temperatur- und Sauerstoffverhältnisse des Bodensees in den Jahren 1961 bis 1963                                                                  | 1967 |
| Nr. 6  | Untersuchungen zur Feststellung der Ursache für die Verschmutzung des Bodensees                                                                       | 1967 |
| Nr. 7  | Stellungnahme der Sachverständigen zur Frage einer Bodensee-Ringleitung                                                                               | 1967 |
| Nr. 8  | Die Sauerstoffbilanz des Bodensee-Obersees                                                                                                            | 1967 |
| Nr. 9  | Bodensee-Sedimente                                                                                                                                    | 1971 |
| Nr. 10 | Bericht über den Bodensee                                                                                                                             | 1971 |
| Nr. 11 | Die Berechnung von Frachten gelöster Phosphor- und Stickstoffverbindungen aus Konzentrationsmessungen in Bodenseezuflüssen                            | 1973 |
| Nr. 12 | Die Makrophytenvegetation in der Uferzone des Bodensees                                                                                               | 1973 |
| Nr. 13 | Bau- und Investitionsprogramm - Stand der Abwasserbeseitigung                                                                                         | 1973 |
| Nr. 14 | Regenentlastungsanlagen, Bemessung und Gestaltung                                                                                                     | 1973 |
| Nr. 15 | Strömungsverhältnisse im Bodensee-Untersee und der Wasseraustausch zwischen den einzelnen Seebecken                                                   | 1974 |
| Nr. 16 | Zustand und neuere Entwicklung des Bodensees                                                                                                          | 1975 |
| Nr. 17 | Die Belastung des Bodensees mit Phosphor-, Stickstoff- und organischen Verbindungen im Seejahr 1971/72                                                | 1976 |
| Nr. 18 | Die Phytoplanktonentwicklung im Bodensee in den Jahren 1961 bis 1963                                                                                  | 1976 |
| Nr. 19 | Stand der technischen Möglichkeiten der Phosphorelimination aus kommunalen Abwässern                                                                  | 1977 |
| Nr. 20 | Die Entwicklung des Crustaceenplanktons im Bodensee, Obersee (1962-1974) und Rheinsee (1963-1973)                                                     | 1977 |
| Nr. 21 | Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1963-1973), Teil 1 Untersee                                                               | 1977 |
| Nr. 22 | Chemismus des Freiwassers des Bodensee-Obersees in den Jahren 1961 bis 1974                                                                           | 1979 |

|        |                                                                                                                                                      |      |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Nr. 23 | Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1965-1975),<br>Teil 2 Obersee                                                            | 1979 |
| Nr. 24 | Bau- und Investitionsprogramm, Stand der Abwasserbeseitigung im Einzugsgebiet<br>des Bodensee-Obersees und des Untersees Planungszeitraum 1978-1985  | 1981 |
| Nr. 25 | Zum biologischen Zustand des Seebodens des Bodensees in den Jahren 1972 bis 1978                                                                     | 1981 |
| Nr. 26 | Die submersen Makrophyten des Bodensees - 1978 im Vergleich mit 1967 -                                                                               | 1981 |
| Nr. 27 | Die Veränderungen der submersen Vegetation des Bodensees in ausgewählten<br>Testflächen in den Jahren 1967 bis 1978                                  | 1981 |
| Nr. 28 | Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen und<br>organischem Kohlenstoff im Abflussjahr 1978/79                           | 1982 |
| Nr. 29 | Limnologische Auswirkungen der Schifffahrt auf den Bodensee                                                                                          | 1982 |
| Nr. 30 | Die Auswirkungen der Reinhaltmassnahmen auf die limnologische Entwicklung des<br>Bodensees (Lagebericht)                                             | 1982 |
| Nr. 31 | Schadstoffe in Bodensee-Sedimenten                                                                                                                   | 1984 |
| Nr. 32 | Quantitative Mikroanalyse flüchtiger, organischer Verbindungen im Bodenseewasser                                                                     | 1985 |
| Nr. 33 | Bau- und Investitionsprogramm, Stand der Abwasserbeseitigung im Einzugsgebiet<br>des Bodensee-Obersees und des Untersees, Planungszeitraum 1986-1995 | 1985 |
| Nr. 34 | Die Zukunft der Reinhaltung des Bodensees, Weitergehende und vorbeugende<br>Massnahmen - Denkschrift -                                               | 1987 |
| Nr. 35 | Zur Bedeutung der Flachwasserzone des Bodensees                                                                                                      | 1987 |
| Nr. 36 | Die Entwicklung der Radioaktivität im Bodensee nach dem Unfall Tschernobyl                                                                           | 1987 |
| Nr. 37 | Die Entwicklung des Crustaceen-Planktons im Bodensee-Obersee (1972-1985) und<br>Untersee - Gnadensee und Rheinsee - (1974-1985)                      | 1987 |
| Nr. 38 | Die Oligochaeten im Bodensee als Indikatoren für die Belastung des Seebodens<br>(1972 bis 1978)                                                      | 1988 |
| Nr. 39 | Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1961 bis 1986)                                                                           | 1989 |
| Nr. 40 | Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen, organisch<br>gebundenem Kohlenstoff und Borat im Abflussjahr 1985/86           | 1989 |
| Nr. 41 | Die Entwicklung der NTA- und EDTA-Konzentration im Bodensee und in einigen<br>Bodensee-Zuflüssen von 1985 bis 1990                                   | 1991 |
| Nr. 42 | Seenphysikalische und limnologische Dokumentation zur Vorstreckung des<br>Alpenrheins in den Bodensee - eine Literaturstudie -                       | 1993 |
| Nr. 43 | Sedimentoberflächen im östlichen Bodensee-Obersee, Sidescan-Untersuchungen im<br>Zusammenhang mit den Auswirkungen der Vorstreckung des Alpenrheins  | 1993 |
| Nr. 44 | Dynamische Simulation des Bodensee-Obersees und tolerierbare Phosphor-Fracht                                                                         | 1993 |
| Nr. 45 | Methoden zur Abschätzung der Phosphor- und Stickstoffeinträge aus diffusen<br>Quellen in den Bodensee                                                | 1996 |
| Nr. 46 | Die submersen Makrophyten des Bodensees - 1993 im Vergleich mit 1978 und 1967                                                                        | 1998 |