

## Erste Ergebnisse des TALKO-Projektes, Stand 11.02.2013

Am 16.-17.01.2014 fand das zweite Projekttreffen statt, auf dem die Ergebnisse des ersten Projektjahres 2013 vorgestellt wurden. Einige Punkte sind auf den folgenden Seiten zusammengefasst.

### Hydrogeologie (Marieke Oosterwoud)

Das Departement Hydrogeologie untersucht die räumlichen und zeitlichen Muster der DOC-Freisetzung in Einzugsgebieten. Ziel ist es, Orte („hotspots“) und Zeiten („hot moments“) mit besonders hoher Freisetzung zu identifizieren.

Die regelmäßigen Probenahmen in verschiedenen Teileinzugsgebieten, bei denen neben Wasserproben für die Bestimmung von DOC-Konzentrationen auch die Abflüsse gemessen wurden, ermöglichen es, für die Einzugsgebiete von Hassel und Rappbode Stoffbalancen aufzustellen (Abb. 1). Hieraus folgt, dass die Hassel eine leicht größere DOC Fracht hat im Vergleich zur Rappbode. Die Unterschiede zwischen den Teileinzugsgebieten sind gering. Es gibt starke Hinweise, dass es keinen eindeutigen „hotspot“ gibt, aber dass die flussnahen Böden, die es entlang der gesamten Fließstrecke gibt, eine wichtige Rolle spielen.

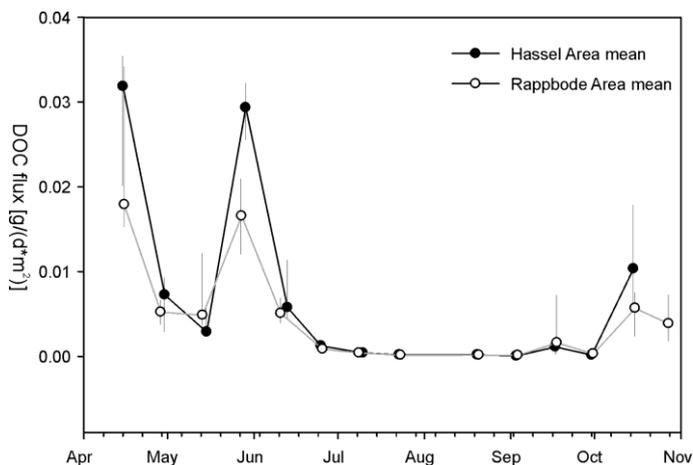


Abb. 1: Flächen-gewogene DOC-Frachten aus Hassel und Rappbode.

Die hochfrequente kontinuierliche Messungen der DOC-Konzentration mit Hilfe von UV-vis Sensoren eignet sich für die Identifizierung von „hot moments“, weil Änderungen der DOC-Konzentration sehr genau gemessen werden können. Hydrologische Ereignisse sind ein wichtiger Auslöser für Anstiege der DOC-Konzentrationen (Abb. 2). Ob ein Abfluss-Ereignis einen Anstieg der DOC-Konzentration verursacht und wie groß dieser Anstieg ist, ist abhängig von den hydrologische Bedingungen vor dem Ereignis (Pre-Event).

In den Oberläufen war die Kopplung zwischen DOC und Abfluss stärker ausgeprägt. Ein Beispiel (Abb. 2) zeigt zeitgleiche Maxima von DOC und Abfluss, die aber bezüglich der Höhe nicht immer korrespondieren. So war zum Zeitpunkt des Frühjahrshochwassers der DOC vergleichsweise niedrig, während das Hochwasser am 01.06. durch hohe Konzentrationen gekennzeichnet war. Für die Talsperre sollte dieses Ereignis daher von höherer Bedeutung bezüglich der DOC-Fracht gewesen sein.

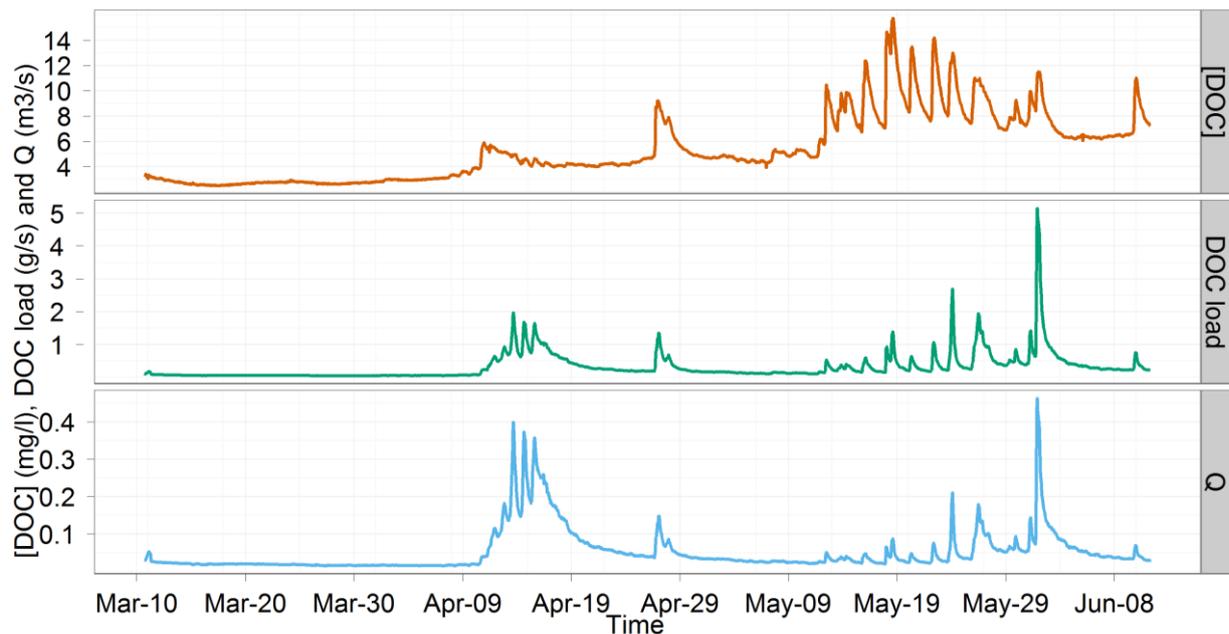


Abb. 2: Dynamik von DOC-Konzentration (oben), DOC-Fracht (Mitte) und Abfluss (unten) im Oberlauf der Rappbode 2013.

### Fließgewässer (Dr. Norbert Kamjunke)

Das Department Fließgewässerökologie untersucht die Umsetzung von DOC in Bächen auf dem Weg in die Talsperre. Wir möchten herausfinden, ob der DOC überwiegend nur transportiert oder bereits zu wesentlichen Teilen abgebaut wird.

Der potentielle Umsatz von DOC in Bächen wurde durch Messung des Gesamt-Metabolismus mit der sogenannten Zwei-Stationen Methode bestimmt. Bei dieser Methode werden im Abstand von ca. 100 m Sauerstoff-Logger eingebracht, die kontinuierlich die Tag- und Nacht-Schwankungen der Konzentration durch Photosynthese und Atmung aufzeichnen (Abb. 3). Die Differenz zwischen den Stationen erlaubt Rückschlüsse auf einen Netto-Sauerstoff-Verbrauch und damit auf einen Abbau von organischem Kohlenstoff. Zusätzlich werden mit einem Salztracer der Abfluss und die Fließzeit zwischen den Stationen gemessen. Nach Eintrag von Propan wird durch Messung der Abnahme der Propankonzentration mit der Fließstrecke ein Gasaustausch-Koeffizient geschätzt. Diese Messungen erfolgten im Harz an den jeweiligen Ober- und Unterläufen von Hassel und Rappbode sowie in der Roten Mulde im Erzgebirge.

Als wesentliches Ergebnis wurde gefunden, dass die Respiration meist höher als die Brutto-Primärproduktion war. Das bedeutet, die Bäche sind netto-heterotroph, und es wird in der Regel DOC abgebaut.

Zusätzlich wird die Biomasse-Produktion der Gewässerbakterien gemessen, die ja diejenigen Organismen sind, die den DOC nutzen. Aus dem Einbau einer radioaktiv markierten Aminosäure in Protein kann man diese Produktion berechnen. Die Ergebnisse zeigen, dass in Hassel und Rappbode die Produktion in den Unterläufen höher als in den Oberläufen war. Die bakterielle Aktivität war niedrig in April und November und höher von Juni-Oktober. Bei Niedrigwasser im Sommer erfolgt der größte Umsatz in Biofilmen auf Steinen, im Herbst bei Hochwasser im Bachwasser.

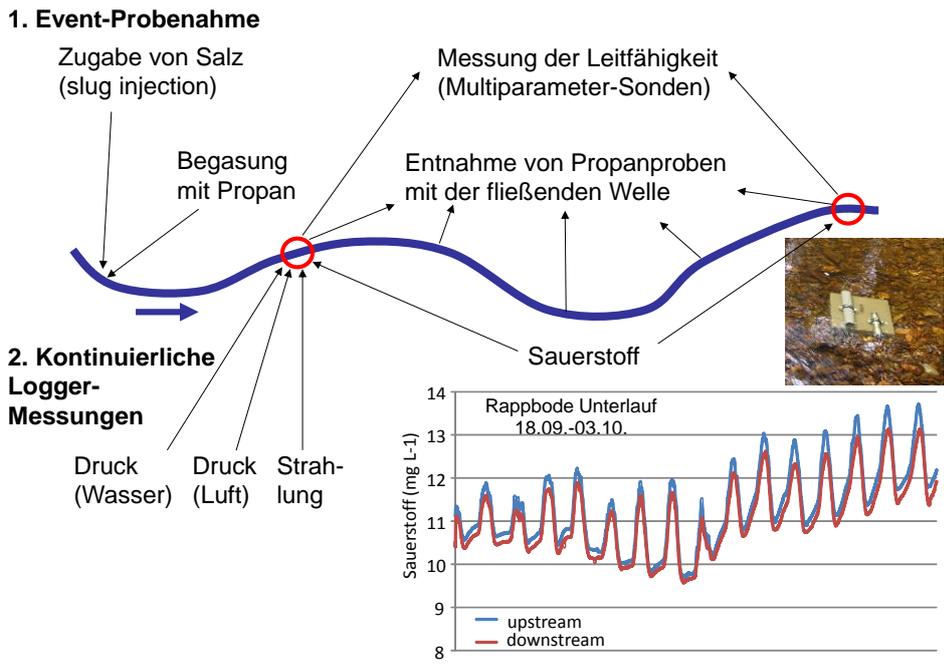


Abb. 3: Messungen während der Probenahme (oben) und kontinuierliche Messungen (unten).

### Talsperren: Freiwasser (Karoline Morling)

Das Department Seenforschung untersucht, wie sich der Aufenthalt in Vor- und Hauptsperrern und die Sediment-Wasser-Interaktionen auf den Umsatz des DOC auswirken. In Laborexperimenten sollen die Steuerfaktoren für den DOC-Abbau identifiziert werden. Während der gemeinsamen Probenahmekampagnen in 2013 erfolgten Umsatzmessungen im Freiwasser der Vorsperren mittels Sauerstoff-Differenzmethode. Dabei wurden Netto-Produktion und Respiration (Abb. 4) bestimmt, die dazu dienen, das Verhältnis DOC-Abbau/Neuproduktion in den jeweiligen hydrologischen Situationen zu kennzeichnen. Eine erste Datenauswertung in Bezug auf verschiedene Umweltparameter zeigte signifikante Abhängigkeiten der Respiration von Temperatur und pH. DOC- und Phosphorgehalt hatten dagegen keinen Einfluss auf die Respiration.

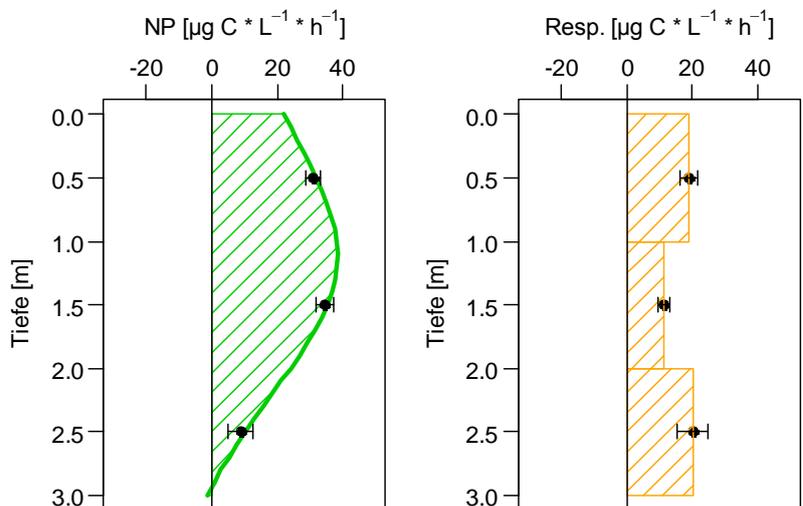


Abb. 4: Profile von Netto-Produktion (NP) und Respiration (Resp.) in der Hassel Vorsperre vom 17.09.2013

Begleitend zu den gemeinsamen Probenahmen wurden Laborexperimente zur Altersbestimmung von respiriertem DOC in Zusammenarbeit mit der Fließgewässerökologie in 2 Varianten (pelagisch und fließend) durchgeführt. Die  $^{14}\text{C}$ -Isotopenanalysen erfolgen am Leibniz-Labor Kiel.

Für die Durchführung weiterer Experimente zum mikrobiellen Abbau von DOC wurde als Substrat terrestrischer DOC aus Buchenwalderde gewonnen. Ein erstes Chemostatexperiment wurde unter Zugabe von Nährstoffen durchgeführt, wobei sich ein Abbau von ca. 10% des Ausgangsmaterials ergab. Der DOC wird gefroren aufbewahrt und kann für weitere Analysen verwendet werden (z.B. FT-ICR Massenspektrometrie).

### **Talsperren: Sedimente** (Tallent Dadi)

Ziel der Untersuchungen in 2013 war es, den Flux von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) in Vorsperren von Trinkwassertalsperren zu quantifizieren und die Flussrichtung (aus dem Sediment hinaus oder hinein) abhängig von Jahreszeit und Redoxbedingungen zu bestimmen. Außerdem sollte die Wirkung extremer Sediment-Resuspension auf die DOC-Konzentration im überstehenden Wasser bestimmt werden. Ungestörte Sedimentkerne aus den Vorsperren Hassel und Rote Mulde wurden im Labor inkubiert (Abb. 5). In der Hassel-Vorsperre wurden zwei Probennahmestellen wegen ihrer speziellen Eigenschaften ausgewählt: (1) eine flache Stelle bei 3,5 m Wassertiefe, die über das gesamte Jahr oxisch ist und (2) eine tiefe Stelle bei 13 m Wassertiefe, die im Sommer anoxisch wird. Die Inkubationen (14-31 Tage) wurden bei den zum Zeitpunkt der Probennahme herrschenden Bedingungen (T,  $\text{O}_2$ ) durchgeführt. Alle 3 Tage wurde das überstehende Wasser beprobt und die Konzentrationen von DOC, TIC,  $\text{CH}_4$ , Nährstoffen, Fe, und Mn bestimmt. Sechs Probennahme-Kampagnen wurden in der Hassel-Vorsperre und drei in der Rote-Mulde-Vorsperre durchgeführt. Die Zeitpunkte der Kampagnen decken die typischen jahreszeitlichen Temperaturveränderungen ab.



Abb. 5. Sediment-Inkubationsexperiment

Die DOC-Flüsse wurden aus Zeitreihen der DOC-Konzentration im überstehenden Wasser der Inkubationsversuche berechnet. An den flachen, oxischen Stellen (beide 3,5 m Wassertiefe) von Hassel-Vorsperre und Rote-Mulde-Vorsperre fand im Herbst und Winter eine Aufnahme von DOC durch die Sedimente statt, während im Sommer DOC freigesetzt wurde. Unter anoxischen Bedingungen (Hassel-Vorsperre, 13 m Wassertiefe) wurde generell DOC freigesetzt trotz der geringen Wassertemperatur (4-5,2°C).

Bei den Resuspensionsexperimenten wurde ungefähr der oberste Zentimeter des Sedimentes aufgewirbelt. Vorher und nachher wurde die DOC-Konzentration bestimmt. Damit sollte ein worst-case-Szenario für mögliche Störungen in der Vorsperre simuliert werden. Außerdem sollte die gezielte Anwendung der Resuspension getestet werden, basierend auf der Hypothese, dass DOC an frische Eisenhydroxide adsorbiert. Bei Resuspension unter oxischen Bedingungen nahm der DOC ab, besonders in der Rote-Mulde-Vorsperre. Der Resuspensionseffekt unter anoxischen Bedingungen war unklar (Hassel-Vorsperre 13 m, Juni) wegen der hohen Variabilität zwischen den einzelnen Sedimentkernen. Basierend auf dem Resuspensionseffekt in der Rote Mulde-Vorsperre würde ein virtuelles Experiment mit Aufwirbelung von 50% der Sedimentfläche den DOC um 4-7% absenken. Um Resuspension als Managementmaßnahme anwenden zu können, sollte der Mechanismus der DOC-Verringerung irreversibel sein.

### **Analytik** (Julia Raeke)

Das Department Analytik nutzt die ultrahochauflösende Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz Massenspektrometrie (FT-ICR MS), um Unterschiede in der Zusammensetzung des gelösten organischen Materials (DOM) unterschiedlicher Quellen auf molekularer Ebene zu erkennen und qualitative Veränderungen des DOM im System Einzugsgebiet-Talsperre-Wasserwerk zu erfassen und zu verstehen. Das betrifft den DOC aus unterschiedlichen Ereignissen (z.B. Hochwasser), vor und nach bakteriellem Abbau, bzw. vor und nach Behandlung des Wassers im Wasserwerk. Die ultrahochauflösende Massenspektrometrie ist die bisher einzige analytische Technik, die unterschiedliche molekulare Spezies der sehr komplexen DOM-Mischungen sichtbar machen kann. Alle anderen Techniken liefern nur Informationen über Qualitäten von Mischungen. Derzeit werden methodische Grundlagen im Bereich der Extraktion und Anreicherung des DOM aus den Wasserproben erarbeitet.

Vor der Analyse mittels FT-ICR MS wird das DOM üblicherweise angereichert, häufig wird dafür die Festphasenextraktion (SPE) angewandt. Bei der Beurteilung und dem Vergleich der erhaltenen Daten ist es wichtig, sich der Selektivität der jeweiligen Methode bewusst zu sein. Nur dann können reproduzierbare Daten gewonnen werden und nur dann können wir beurteilen, ob Unterschiede bzw. Ähnlichkeiten in den Datensätzen zweier Probenextrakte auf die untersuchten Proben zurückgehen oder lediglich durch das Extraktionsverfahren verursacht sind. Verschiedene SPE-Kartuschen wurden deshalb auf ihre Extraktionseffizienz und Selektivität getestet. Hierzu wurden niedermolekulare Verbindungen aus unterschiedlichen Stoffklassen als Modellsubstanzen ausgewählt.

Die Extraktionseffizienzen der verschiedenen Kartuschen für die einzelnen Modellsubstanzen sind in Abb. 6 dargestellt, die Verbindungen sind dabei entsprechend ihrer Polarität angeordnet. Bei allen Kartuschen ist für die polarerer Verbindungen eine schlechte Extraktionseffizienz zu beobachten, insbesondere zuckerähnliche Verbindungen werden kaum angereichert. Dennoch gibt es auch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kartuschen, beispielsweise in der Extraktionseffizienz von Gallussäure oder Epicatechin. Die

Experimente zur endgültigen Auswahl von Kartusche und Extraktionsmethode werden zurzeit fortgesetzt.

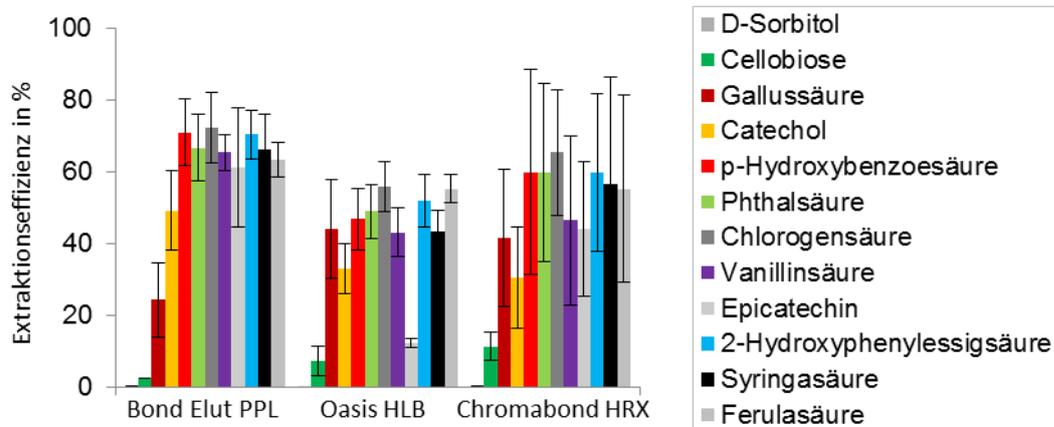


Abb. 6: Extraktionseffizienz verschiedener SPE-Kartuschen

### DOC in der Trinkwasseraufbereitung (Dipl.-Chem. K. Bornmann)

Aufgabe des Teilprojektes 3 ist es, das Verhalten unterschiedlicher DOC-Komponenten in der Aufbereitung zu untersuchen, die Auswirkungen auf die Trinkwasseraufbereitung aufzuzeigen und Lösungen für die Beherrschung steigender Huminstoffkonzentrationen zu entwickeln.

Um den Einfluss der Konzentration und Zusammensetzung des DOC auf die Flockenbildung/-abtrennung sowie DOC-Eliminierung zu ermitteln, werden kleintechnische Versuche mit unterschiedlichen Rohwässern durchgeführt. Hierfür werden neben den Rohwässern der Wasserwerke ebenfalls Wasser aus dem Einzugsgebiet herangezogen. Abb. 7 zeigt die Anlieferung von Wasser für die kleintechnischen Filterversuche aus dem Einzugsgebiet der Rappbode-Talsperre.



Abb. 7: Anlieferung von Wasser aus dem Einzugsgebiet der Rappbode-Talsperre für die kleintechnischen Filterversuche

Zur Bewertung zukünftiger Aufwendungen bei steigender organischer Belastung der Rohwässer ist es von Bedeutung, die Leistungsgrenzen der Ultra- und Mikrofiltration bei hohen DOC-Konzentrationen und hohen Flockungsmittelmengen unter praxisnahen Randbedingungen zu untersuchen. Hierfür werden Versuche mit unterschiedlichen Polymermembranen durchgeführt. Abb. 8 zeigt die für die Untersuchungen eingesetzten Versuchsanlagen.



Abb. 8: Kleintechnische Versuchsanlagen zur Ultra- und Mikrofiltration im Wasserwerk Muldenberg

### **Bewirtschaftungskonzepte und Synthese (Dr. Michael Opitz, IDUS GmbH)**

Die zentrale Aufgabe des ersten Projektjahres 2013 im Teilprojekt 4 „Bewirtschaftung und Synthese“ war die Zusammenführung von Messdaten von möglichst vielen und möglichst verschiedenen Talsperrensystemen in einer Datenbank. Die Auswertung der in dieser Datenbank vereinigten Daten mit modernen statistischen Verfahren verspricht Erkenntnisse über die Steuerung des DOC-Metabolismus in Einzugsgebieten und Gewässern in bisher nicht gekannter Breite. Diese Erkenntnisse sind eine wichtige Grundlage für die weiteren Arbeiten in den TALKO-Teilprojekten 2 und 4.

Hauptpartner bei diesem Unterfangen war die Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren (ATT), die durch die Überwachung und den Betrieb von mehr als 80 Talsperren über einen enormen Datenfundus verfügt. Es wurden Datensätze von 25 Behörden und Talsperrenunternehmen zu insgesamt 86 Talsperren in ganz Deutschland und Luxemburg angefragt. Die Anfrage erfolgte in Form eines standardisierten Datenkataloges. Es wurden jeweils 20jährige Zeitreihen eines festgelegten Spektrums an hydrochemischen, hydrologischen und meteorologischen Messgrößen abgefragt. Rechtliche Regelungen über den Umgang mit den Daten wurden in einer Nutzungsvereinbarung zwischen dem UFZ und den einzelnen ATT-Unternehmen getroffen.

Der personelle und zeitliche Aufwand für die Bereitstellung der angefragten Daten erwies sich für die angefragten Unternehmen teilweise als sehr bzw. zu hoch. Letztlich sagten 20 Unternehmen zu, sich an Datenlieferungen prinzipiell beteiligen zu wollen. Einsendeschluss für eine Datenlieferung war der 31.01.2014. Bis zu diesem Termin gingen Daten von 12 Talsperrenunternehmen zu insgesamt 51 Talsperren ein.

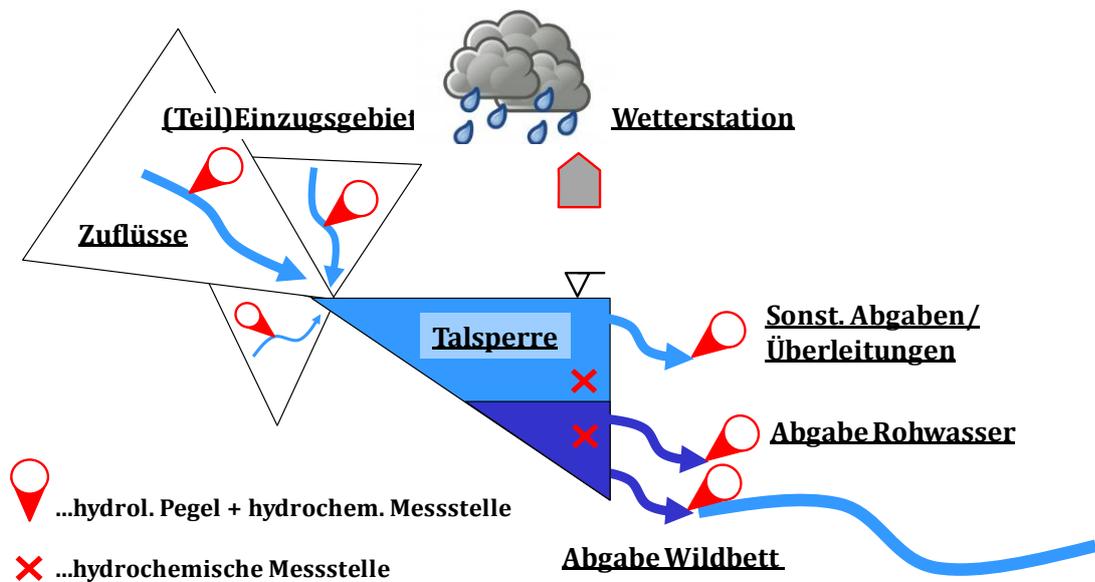


Abb. 9: Schema einer messtechnisch ideal ausgestatteten Talsperre zur Generierung Datensatzes, mit dem eine vollständige stoffliche Bilanzierung dieser Talsperre möglich wäre.

Defizite der Datensätze hinsichtlich Zeitreihenlänge und Parameterspektrum sowie hinsichtlich der Abbildung wesentlicher Stoffströme im System Einzugsgebiet / Talsperre werden wahrscheinlich dazu führen, dass verschiedene in Teilprojekt 2 geplante Auswertungen nur jeweils mit einem Teil der Daten durchgeführt werden können. So erfüllen beispielsweise das Kriterium einer vollständigen hydrochemischen Bilanzierbarkeit im engeren Sinne nur Datensätze aus 26 Talsperren (siehe Abb. 9).

Derzeit laufen noch Arbeiten zur Sichtung, Validierung und Aufbereitung der eingegangenen Daten im Sinne einer einheitlichen Datenstruktur zur Fertigstellung Datenbank am Anfang des 2. Quartals 2014.

Insgesamt entsteht mit der Talsperrendatenbank trotz aller Probleme und Defizite eine in diesem Umfang bisher einmalige Datenbasis für die Untersuchung der Prozesse des Stoffinsbesondere DOC-Haushaltes in Talsperren und deren Einzugsgebieten.