

TEXTE

39/2021

Abschlussbericht

Entwicklung ausgewählter Indikatoren und Bewertungsansätze für die Meeresumwelt im Rahmen der Umsetzung der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie

Teil A: Phosphordeposition auf der Ostsee

von:

Malte Pallentin, Günther Nausch
Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Rostock

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 39/2021

Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3715 25 201 0
FB000432/1

Abschlussbericht

Entwicklung ausgewählter Indikatoren und Bewertungsansätze für die Meeresumwelt im Rahmen der Umsetzung der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie

Teil A: Phosphordeposition auf der Ostsee

von

Malte Pallentin, Günther Nausch
Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Rostock

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde
Seestraße 15
18119 Rostock

Abschlussdatum:

Dezember 2019

Redaktion:

Fachgebiet II 2.3 Meeresschutz
Wera Leurak, Dagmar Larws

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Aufgrund der Annahme, dass der atmosphärische Phosphor Eintrag in die Ostsee größtenteils aus natürlichen Quellen stammt, gibt es kein kontinuierliches Monitoring und es wird daher von HELCOM (Pressure) eine konstante Eintragsrate von $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ angenommen. Diese Eintragsrate ist im durchgeführten Projekt näher quantifiziert und untersucht worden. Dafür sind an 2 küstennahen und 3 seewärtigen (2 x stationär und 1 x schiffgebunden) Stationen von August 2016 bis März 2019 Messungen durchgeführt worden. Die Beprobung erfolgte an Land mit Eigenbausammlern, welche sowohl Nass- als auch Trockendeposition sammeln, bzw. mit kommerziellen automatischen Regensammlern auf den Seestationen. Die Messungen zeigen, dass die Deposition sowohl standortabhängig ist, als auch einen saisonalen Verlauf hat. Ein signifikanter Unterschied zwischen der Nass- und Trockendeposition konnte nur im wettertechnisch extremen Jahr 2018 beobachtet werden. An den küstennahen Standorten sind Eintragsraten von $9,3 - 29,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ gemessen worden. Auf der schiffsgebundenen seewärtigen Station konnte die Eintragsrate auf ca. $8,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ quantifiziert werden. Diese Daten legen nahe, dass die Hintergrundeintragsrate in küstenferne und küstennahe Bereiche unterschieden werden sollte, um den realen Eintrag besser abzubilden.

Abstract

As it is assumed, that the atmospheric phosphorus deposition into the Baltic Sea is mainly from natural sources, there is no frequent monitoring of it. Therefore, the HELCOM (Pressure) assumes a constant background input of $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. In this project, this background input rate is quantified and validated by measuring the atmospheric input on 2 coastal and 3 offshore (2 x stationary and 1 x ship-bound) stations. The measuring took place from August 2016 up to March 2019. For the coastal stations a sampler was used, which samples both dry and wet deposition. The offshore stations were equipped with an automated rain sampler. The measurements show, that the deposition rate is dependent on the location as well as on seasonal variability. Also, a significant difference between the wet and dry deposition could only be measured in the (in regards to the weather conditions) extreme year of 2018. The coastal stations showed input rates between $9,3 - 29,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. The ship-bound offshore data quantified to about $8,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. This data shows, that to get a more realistic image of the input rate, the assumed input rate should be split into an input rate for coastal and offshore regions.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	8
2 Beschreibung des Vorhabens	9
2.1 Erkenntnisstand	9
2.2 Zielsetzung	10
2.2.1 Geplante Arbeiten	10
3 Durchführung der ursprünglich geplanten Arbeiten	11
3.1 Aufbau der Messstationen	11
3.1.1 Landseitige Stationen	11
3.1.2 Seeseitige Stationen	12
3.2 Analytik der Proben	13
3.3 Betrieb der Stationen.....	15
3.3.1 Landseitige Stationen	15
3.3.2 Seeseitige Stationen	15
4 Zusätzliche Arbeiten in der Projektverlängerung	16
4.1 Zusätzliche Arbeiten an den seeseitigen Messstationen.....	16
5 Ergebnisse	17
5.1 Landseitige Messstationen	17
5.1.1 Messergebnisse.....	17
5.2 Seeseitige Messstationen FINO2 und Arkona Boje	18
5.3 Alternative seeseitige Messstation auf der EMB.....	18
6 Fazit.....	18
7 Anhang	211
8 Quellenverzeichnis.....	311

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Karte der geplanten Messstationen	222
Abbildung 2:	Zeichnung der landseitigen Eigenbausammler.....	233
Abbildung 3:	Foto des Eigenbausammlers in Warnemünde.....	233
Abbildung 4:	Foto des NSA-181 Niederschlagssammlers der Fa. Eigenbrodt GmbH	244
Abbildung 5:	Die Stationen FINO2 und Arkona Boje.....	244
Abbildung 6:	Installationsort und Foto des manuellen Regensammlers auf der EMB	255
Abbildung 7:	Foto des automatischen Regensammlers auf der EMB.....	255
Abbildung 8:	Erste Vergleichsdaten zur Evaluierung der Probennahmetechnik der Trockendeposition	266
Abbildung 9:	Monatliches Mittel der TP Deposition am Standort IOW	266
Abbildung 10:	Monatliches Mittel der TP Deposition am Standort BSZ	277
Abbildung 11:	Monatliches Mittel der DIP Deposition am Standort IOW	277
Abbildung 12:	Monatliches Mittel der DIP Deposition am Standort BSZ	288
Abbildung 13:	Vogelkot an Sammler auf Seestationen	288
Abbildung 14:	Kontamination im Auffangsieb des Probennehmers Arkona Boje ...	299
Abbildung 15:	Messwerte aus März 2017	299
Abbildung 16:	Niederschlagsmesswerte für den Sommer in Mecklenburg- Vorpommern 1881-2019	30

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beispielhafte Depositionswerte der Station FINO2.....	211
Tabelle 2:	Position und Menge der Phosphordeposition vom Regensammler auf der EMB	211

Abkürzungsverzeichnis

HELCOM	Kommission zum Schutz der Meeresumwelt im Ostseeraum (Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area).
MSRL	Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie
N	Stickstoff
P	Phosphor
EMEP	European Monitoring and Evaluation Program
BSAP	Ostseeaktionsplan (Baltic Sea Action Plan)
IOW	Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde
PO4	Phosphat
TP	Total Phosphorus (Gesamtposphor)
AWZ	Ausschließliche Wirtschaftszone
BSZ	Biologische Station der Universität Rostock in Zingst
AB	Arkona Boje
DWD	Deutscher Wetterdienst
WMO	World Meteorological Organization
ICP Forest	International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests
HDPE	High Density Polyethylen
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
DIP	Dissolved Inorganic Phosphate (gelöstes anorganisches Phosphat)
EMB	FS Elisabeth Mann Borgese

2 Beschreibung des Vorhabens

Ziel des durchgeführten Projektes war es, gesicherte Daten zur Quantität und Qualität der atmosphärischen Phosphordeposition zu erarbeiten. Diese sind erforderlich, damit die von der Kommission zum Schutz der Meeresumwelt im Ostseeraum (HELCOM) vorgeschlagene Überarbeitung der unter der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL) vorgeschlagenen Umweltzielfaktors „Deposition von Phosphorverbindungen auf die Meeresoberfläche“ für die Folgebewertung gemäß MSRL zu operationalisieren.

2.1 Erkenntnisstand

Gemäß der ersten Anfangsbewertung der MSRL kam man 2012 zu dem Schluss, dass sowohl die deutsche Ostsee als auch die Nordsee einen guten Umweltzustand unter anderem aufgrund der übermäßigen Nährstoffanreicherung nicht erreichen [1]. Die Nährstoffe Stickstoff (N) und Phosphor (P) werden hauptsächlich über die Flüsse in die Ostsee und in die Nordsee eingetragen. Ein Teil des Nährstoffeintrags stammt aber auch aus der Atmosphäre. Für Stickstoff lag der jährliche Anteil atmosphärischer Einträge am Gesamteintrag für die Ostsee 2010 bei 22 % (Gesamteintrag 977.000 Tonnen; atmosphärischer Eintrag 219.000 Tonnen), der atmosphärische Anteil an den Phosphoreinträgen dagegen nur 5,5 % (Gesamteintrag 38.300 Tonnen; atmosphärischer Eintrag 2.100 Tonnen) [2]. Aufgrund ihrer negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und Ökosysteme wird der atmosphärische Eintrag von Stickstoff im Rahmen der Genfer Luftreinhaltekonvention und des Göteborg Protokolls geregelt und überwacht. Dies geschieht im Rahmen eines kontinuierlichen Monitorings an ausgewählten Luftmessstationen vom European Monitoring and Evaluation Program (EMEP) für den marinen und terrestrischen Bereich. Bei Phosphor hingegen wird angenommen, dass es hauptsächlich über natürliche Quellen in die Luft eingetragen wird und anthropogene Einträge hier nur eine untergeordnete Rolle spielen. Daher erfolgt bisher auch kein regelmäßiges Monitoring der Emissionen und der Deposition. Da aber bekannt ist, dass auch die atmosphärischen Phosphoreinträge zur Eutrophierung von Gewässern beitragen und nicht vernachlässigbar sind, wurde im Rahmen des HELCOM Ostseeaktionsplans (BSAP) zunächst eine konstante Hintergrundeintragsrate von $15 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ angenommen, was einen Eintrag von 6.200 Tonnen entspricht. Basierend auf der Zusammenstellung aller für die Ostsee vorliegenden Messdaten zur atmosphärischen Deposition wurde diese Eintragsrate im Jahr 2013 im Zuge einer Revision auf $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ reduziert. Die Erhebung dieser Zahlen erfolgte jedoch nur auf Basis sporadischer Messungen und von Deutschland wurden dafür keine Daten geliefert [2].

Aus dem bisherigen Kenntnisstand heraus, kann gesagt werden, dass große Unsicherheiten bei der Bewertung und Abschätzung des atmosphärischen Phosphoreintrags in die Nord- und Ostsee bestehen. Ursächlich ist dafür:

- ▶ Kein kontinuierliches Monitoring
- ▶ Durchgeführte Messungen nur sporadisch und in der Regel an Land
- ▶ Fehlende quantitative Informationen zu Quellen der atmosphärischen Phosphordeposition
- ▶ Reichweite des atmosphärischen Phosphortransportes ist unklar
- ▶ Anteil unterschiedlicher Fraktionen an der atmosphärischen Phosphordeposition ist unklar
- ▶ Bei Messungen zumeist keine Unterscheidung der Nass- und Trockendeposition

Für den deutschen Küstenraum der Ostsee liegen Untersuchungen von Voth [3] aus dem Jahr 2003 vor. Dabei wurden vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) im Rahmen einer Diplomarbeit für den Zeitraum von Januar bis August 2002 die Nassdeposition in Warnemünde und am Kap Arkona untersucht. Zudem wurde vorhandenes Datenmaterial der Jahre 1997 - 2002 der Biologischen Station der Universität Rostock in Zingst (BSZ) ausgewertet.

Wesentliche Ergebnisse der Arbeit sind:

- ▶ Die ermittelten Phosphat- (PO₄) und Gesamtphosphor- (TP) Konzentrationen schwanken in einem weiten Bereich
- ▶ Der prozentuale Anteil von PO₄ am TP liegt im gewichteten Mittel bei 60%
- ▶ Es gibt jahreszeitliche Unterschiede
- ▶ Konzentrationsunterschiede zwischen den Messstellen sind vermutlich standortbedingt auf die unterschiedlichen Einzugsgebiete zurückzuführen
- ▶ Die Messergebnisse zeigen für den südlichen Küstenbereich der Ostsee einen atmosphärischen Phosphoreintrag von 15 - 21 kg P km⁻² Jahr⁻¹. Dies ist erheblich höher als die revidierte angenommen Hintergrundeintragsrate.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es grundsätzlich erforderlich ist, weitere Messungen durchzuführen, um die atmosphärischen Phosphoreinträge zu validieren.

2.2 Zielsetzung

Um die aufgezeigten Kenntnislücken zu schließen war die übergeordnete Zielsetzung des Vorhabens, Daten zur Quantität und Qualität der atmosphärischen Phosphordeposition zu gewinnen. Dies sollte durch Probennahmen im deutschen Küstenbereich und auf der offenen Ostsee in der deutschen ausschließlichen Wirtschaftszone (AWZ) geschehen. Hierfür sollte zunächst eine vertrauenswürdige und methodisch fundierte Abschätzung der atmosphärischen Phosphordeposition erstellt werden. Die Gesamtphosphorbelastung der Ostsee kann dann auf dieser Abschätzung basierend besser eingeschätzt werden. Da für die Nordsee keine Reduktionsziele für Phosphor festgelegt wurden, konzentrierte sich das Vorhaben nur auf die Ostsee. Darüber hinaus soll das Vorhaben einen ersten Beitrag zur Evaluierung möglicher natürlicher und anthropogener Eintragsquellen für atmosphärischen Phosphor leisten. Entsprechend sollen die Ergebnisse als Basis für die Erarbeitung einer Empfehlung dienen, ob eine weitere regelmäßige Messung der atmosphärischen Phosphordeposition im Rahmen von HELCOM notwendig und sinnvoll ist.

2.2.1 Geplante Arbeiten

Um diese Einträge in die Ostsee besser abschätzen zu können war geplant die atmosphärische Phosphordeposition über den Zeitraum von mindestens einem Jahr an mehreren Messstellen zu erfassen. Hierzu war geplant an vier verschiedenen Stationen die P-Deposition zu erfassen. Zwei Stationen waren küstennah an Land installiert und zwei auf der offenen Ostsee. Die zwei landseitigen Stationen lagen im küstennahen Bereich in Warnemünde am IOW und in Zingst an der BSZ. Die zwei seeseitigen Stationen waren auf dem Windmesspfahl FINO2 in der Nähe von Kriegers Flak (55° 0,41N 13° 9,25E) und auf der Arkona Boje nordöstlich von Rügen (54° 53,00N 13° 52,00E) installiert (siehe Abbildung 1). Die Auswahl der Landstationen ergab sich zum einen durch die Erreichbarkeit und zum anderen durch die Möglichkeit direkt vergleichbare Niederschlagswerte zu bekommen. Am IOW konnte der Probensammler direkt beprobt werden. Zudem ist der Sammler auf dem Messfeld des Deutschen Wetterdienstes (DWD) installiert und somit sind unmittelbar validierte Niederschlagswerte verfügbar gewesen. Die Station in Zingst am BSZ hat ebenso die Möglichkeit den Sammler durch Mitarbeiter der BSZ direkt zu beproben und an dieser Station werden zudem die Niederschlagsmengen erfasst. Zudem werden an der BSZ schon seit 1995 entsprechende Messungen der Bulkdeposition (Bulk = Nass- und Trockendeposition in einem dauerhaft offenen Sammler) durchgeführt und waren somit eine gute Vergleichsmöglichkeit. Die Analyse der Proben wurde daher auch direkt an der BSZ durchgeführt und konnte somit unmittelbar erfolgen. Die Auswahl der Seestationen erfolgte hauptsächlich aufgrund der Möglichkeit einen Probensammler zu installieren und der guten Erreichbarkeit der Stationen. Aufgrund Ihrer Erreichbarkeit haben sich die vom IOW betriebenen MARNET Stationen angeboten. Das

IOW fährt ca. fünfmal jährlich die drei MARNET Stationen an. Von diesen Stationen liegt eine an der Darßer Schwelle, eine im Arkona Becken und eine in der Oderbucht. Die Station Darßer Schwelle fällt aufgrund ihrer geringen Größe raus, die Oderbucht aufgrund ihrer Position. Daher fiel die Auswahl auf die Station Arkona Boje (AB), welche ein Halbtaucher mit ausreichend großer Fläche für einen Probensammler ist. Die FINO2 Station ist ein fest installierter Windmessmast nahe dem Windpark bei Kriegers Flak, welcher von der Firma DNV GL betrieben wird. Zu Wartungszwecken und für Forschungsaufgaben wird dieser regelmäßig mit diversen Schiffen angefahren.

3 Durchführung der ursprünglich geplanten Arbeiten

Zunächst erfolgt eine Beschreibung der ursprünglich geplanten Arbeiten. Diese sind im Zuge der Verlängerungen des Projektes um weitere Aspekte erweitert worden. Auf die zusätzlich durchgeführten Arbeiten wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

3.1 Aufbau der Messstationen

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen wurde zunächst eine Literaturstudie zum Aufbau verschiedener bereits verwendeter und verfügbarer Depositionssammler durchgeführt. Insbesondere auch um eine Einschätzung über bereits kommerziell verfügbare Geräte zu bekommen. Zur Quantifizierung von Niederschlägen werden im heutigen meteorologischen Betrieb zumeist Niederschlagsmesser nach Hellmann-Bauweise genutzt. Diese bestehen aus einem Zylinder mit integrierter Kippwaage als Messeinheit und einer Auffangfläche von zumeist 200 cm². Dies entspricht den Empfehlungen welche von der World Meteorological Organization (WMO) herausgegeben werden [4]. Diese werden auch in dem Leitfaden des International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forest) bzw. für Deutschland in der VDI Richtlinie 3870 eingebunden. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden die in diesem Projekt verwendeten Probensammler daher in Anlehnung an diese Richtlinien ausgewählt. Zusammengefasst sind die wichtigsten Eckpunkte für die Auswahl der Probensammler:

- ▶ Vergleichbarer Aufbau aller verwendeten Probensammler, auch im Hinblick auf die Verwendung der DWD Wetterdaten als Niederschlagsmenge und ein vergleichbarer Aufbau wie die Hellmann-Regenmesser
- ▶ Erfolgte die Auswahl des Aufstellungsortes so, dass Störungen z.B. durch Gebäude und Bäume minimiert werden
- ▶ Ausreichende Sammelfläche, um auch bei kleineren Niederschlagsmengen genug Probenmaterial zu sammeln.
- ▶ Vor allem für die Seestationen: Ausreichende Lagerkapazität und möglichst integrierte Kühlung im Probenraum für ein Wartungsintervall von ca. 2 - 3 Monaten bei mindestens wöchentlichem Sammelintervall.

3.1.1 Landseitige Stationen

Eine intensive Literaturstudie ergab, dass kommerziell erhältliche Nass- und Trockendepositionssammler zum einen unverhältnismäßig teuer sind, da es fast ausschließlich ausländische Anbieter gibt. Zum anderen haben diese Modelle alle einen Aufbau, welcher nicht den WMO Richtlinien entspricht und somit keine vergleichbaren Ergebnisse liefern kann. Daher wurde entschieden für die landseitigen Stationen Eigenentwicklungen zu verwenden. Ausgehend von der VDI Richtlinie 3870 sind für die Probensammler folgende Parameter festgelegt worden:

- ▶ Ausgehend von dem Bestreben möglichst viel Probenmaterial zu sammeln soll die Sammelfläche möglichst groß sein. Da die 200 cm² der Hellmann-Regenmesser bei den durchschnittlichen Niederschlagsmengen in Rostock nur unzureichend Probenmaterial sammeln würden,

sind 500 cm² gewählt worden. Diese Sammelfläche ist auch in den Empfehlungen der WMO und ICP Forest für Sammler aufgeführt.

- ▶ Alle Materialien, die mit der Probe in Kontakt kommen, sollen chemisch inert sein, daher möglichst aus High Density Polyethylen (HDPE) bestehen
- ▶ Die Sammelöffnung muss min. 0,5 m über dem Boden liegen, um Spritzwassereintrag vom Boden zu vermeiden
- ▶ Ein autonomer Betrieb muss soweit möglich sein, dass ein Beprobungsintervall von 2 - 3 Tagen bestehen kann. Eine Kühlung ist aber nicht zwingend notwendig und eine werktägliche Kontrolle ist möglich
- ▶ Identischer Aufbau der Trocken- und Nassdepositionsmessung, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Auf diesen Anforderungen basierend ist der in Abbildung 2 dargestellte Entwurf für einen Eigenbausammler mit jeweils einer Sammelöffnung für Trocken- und Nassdeposition entstanden. Er besteht aus einem Korpus in welchem 1 l HDPE Sammelflaschen untergebracht sind. Auf diesem Korpus sind zwei HDPE Zylinder + Trichter zum Auffangen der jeweiligen Deposition aufgesetzt. Einer der Zylinder ist immer durch eine Abdeckung verschlossen, so dass zwischen Trocken- und Nassdeposition unterschieden werden kann. Die Abdeckung wird durch einen 12 V Gleichstromtriebemotor (GMPD/404980-1 der Fa. Ott GmbH) bewegt. Ein Arduino Microcontroller (Arduino Uno Rev.3 der Fa. Arduino AG) steuert diesen und steuert die Signale von zwei Stoppsensoren (NJ2-8GM0-E2 der Fa. Pepperl+Fuchs GmbH) an den Zylindern zur Positionsfeststellung und dem Regensensor (REGME 12V der Fa. B+B Thermo-technik GmbH) zum Fahren der Abdeckung. Wie auf Abbildung 3 zu erkennen, ist der Regenmelder an der Seite des Gehäuses angebracht. Bei Niederschlag aktiviert er den Motor und klappt die Abdeckung über die Öffnung zur Trockendepositionssammlung. Um bei unbeständigem Wetter oder sehr leichtem Niederschlag ein ständiges Hin-und-her-Fahren zu vermeiden ist eine Verzögerung von 30 s eingestellt worden, in welcher die Abdeckung mindestens auf einer Position bleibt, bevor sie wieder zurückfahren kann. Zusätzlich ist für die Wintermonate an dem Trichter zur Sammlung der Nassdeposition eine 9 W Heizung (3x Thermo Polyester PTC Heizfolie der Fa. Thermo Flächenheizungs GmbH) angebracht worden, um festen Niederschlag zu schmelzen. Die Energieversorgung der Probensammler erfolgt über ein Kabel und einem 12 V Schaltnetzteil (MEANWELL RS-150-12 der Fa. MEAN WELL Europe B.V.).

Zusätzlich ist zunächst noch angedacht worden, eine zusätzliche Beprobung eines Bulksammlers in Dummerstorf durch die Agrarwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock durchführen zu lassen. Dies hat sich jedoch aufgrund der langen Beprobungsintervalle als nicht sinnvoll herausgestellt (siehe Kapitel 3.3.1).

3.1.2 Seeseitige Stationen

Für die Auswahl der Sammler für die seeseitigen Stationen ist insbesondere das abzusehende Wartungsintervall von 2-3 Monaten entscheidend gewesen. Da der Einsatz einer Eigenentwicklung auf den Seestationen vermutlich zwar möglich wäre, aber aufgrund des beschränkten Projektzeitraumes nicht sinnvoll war (Zeitaufwendige Behebung von „Kinderkrankheiten“ beim Ersteinsatz eines Prototyps) wurde entschieden ein kommerziell erhältliches Gerät zu erwerben. Eine Sammlung der Trockendeposition wurde aufgrund der Kontaminationsgefahr durch Vogelkot von Beginn an ausgeschlossen. Es erfolgte daher zunächst eine Recherche über kommerziell erhältliche automatische Niederschlagssammler. Der einzusetzende Niederschlagssammler sollte:

- ▶ Genug Lagerkapazität für ein Wartungsintervall von 2 - 3 Monaten bieten. Dabei sollte eine Probenflasche maximal eine Woche sammeln (= mindestens 9 - 12 Probenflaschen mit ausreichend Volumen)

- ▶ Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten sollte der Offshore-Sammler möglichst die gleiche Sammelfläche wie die landseitigen Sammler aufweisen (500 cm²)
- ▶ Seegangsbeständige Volumenmessung zur Niederschlagsmengenmessung, d.h. keine Kippwaage
- ▶ Eine gekühlte Lagerung der Proben, um Verdampfen bei längerer Lagerung zu vermeiden und biologische Aktivität gering zu halten
- ▶ Energieverbrauch, Masse und Baumaße klein genug für Installation auf Messstationen

Da für die offene Ostsee keine frei verfügbaren durchgängigen Niederschlagsmessungen gefunden wurden, wurde die notwendige Lagerkapazität der seeseitigen Sammler mit Hilfe der DWD Niederschlagsmessungen [5] an der Messstation am Kap Arkona der Jahre 2015 und 2016 ermittelt. Umgerechnet auf 500 cm² Sammelfläche ergibt sich daraus ein durchschnittlicher monatlicher Niederschlag von $2,4 \text{ l} \pm 1,5 \text{ l}$. Daher wurde festgelegt, dass der seeseitige Sammler für ein Wartungsintervall von 3 Monaten eine Lagerkapazität von mindestens 12 l haben sollte. Davon ausgehend ist durch Marktrecherche nur noch der Sammler der Serie NSA-181 von der Firma Eigenbrodt GmbH & Co KG als Möglichkeit in Betracht gekommen. Hierbei handelt es sich um bewährte Geräte, die schon lange für die Niederschlagsbeprobung in anderen Bereichen eingesetzt werden. Für den speziellen Einsatz auf Seestationen waren jedoch ein paar Modifikationen an den Sammlern notwendig. Diese wurden bei einem Treffen Ende Oktober 2015 mit der Firma Eigenbrodt besprochen. Primär war es notwendig die Volumenmessung der Niederschlagssammler umzustellen. Im Originalgerät wird diese mit in der Meteorologie üblichen Kippwaagen durchgeführt. Jedoch ist insbesondere auf der Arkona Boje als Halbtaucher der Einsatz einer Kippwaage nicht möglich. Da auch ein Halbtaucher, wenn auch in geringerem Maß, die Seegangsbewegungen überträgt, hätte eine Kippwaage nur fehlerhafte Messungen erzeugt. Daher ist die Kippwaage durch einen Messzylinder getauscht worden, welcher das gesammelte Wasser in 5 ml Inkrementen misst. Des Weiteren wurde die Kühlung/Heizung und Stromversorgung auf 24 V Gleichstrom (DC) umgestellt, da dies auf den Seestationen direkt zur Verfügung steht. Außerdem wurde die Stromversorgung für das Peltier-Element getrennt ausgeführt, so konnte im Falle eines niedrigen Batteriestandes das Peltier-Element zuerst ausgeschaltet werden, um Strom zu sparen. Auf den Seestationen sind die Niederschlagssammler so platziert worden, dass der Niederschlag ungestört aufgefangen werden konnte. Der modifizierte Niederschlagssammler ist in Abbildung 4 zu sehen. Er besteht aus einem thermisch isolierten Korpus mit aufgesetztem HDPE Trichter + Zylinder zur Niederschlagssammlung. Das innere des Korpus kann mittels eines Peltier-Elementes wahlweise gekühlt oder geheizt werden (ca. $\pm 15 - 20 \text{ °C}$ Umgebungstemperatur). Es besteht aus einer Speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) zur Steuerung und Logging der Daten und einem Karussell in welchem insgesamt 16 l HDPE Flaschen installiert sind. Diese konnten wahlweise zeitgesteuert und/oder volumengesteuert gewechselt werden. Bei einem wöchentlichen Wechsel ergäbe sich somit eine maximale Einsatzzeit von ca. 4 Monaten. Die Regendetektion erfolgte mittels eines optischen Regensensors, da dieser weniger anfällig für Verschmutzungen ist. Ähnlich wie bei den landseitigen Sammlern ist auch hier eine Zeitverzögerung zwischen zwei Schaltvorgängen eingebaut.

3.2 Analytik der Proben

Die Beprobung der landseitigen Sammler am IOW und an der BSZ wurde jeweils am Montag und Donnerstag durchgeführt. Bei großen Niederschlägen wurde die Nassdeposition auch dazwischen beprobt. Die Nassdepositionsproben wurde direkt in den 1 l HDPE Flaschen aufgefangen. Ein weiteres Ausspülen des Sammeltrichters erfolgte hierbei nicht. Für die Gewinnung der Trockendepositionsproben ist folgendes Verfahren genutzt worden:

Zunächst erfolgte eine Sichtkontrolle der Sammelfläche auf Verunreinigungen wie z.B. Vogelkot. Anschließend sind der Sammeltrichter und die Wände des Zylinders mit 500 ml deionisiertem Wasser

(„MilliQ Wasser“) aus einer Spritzflasche gründlich abgespült worden. Das Spülwasser wurde mit der HDPE Flasche aufgefangen, welche sich für den Sammelzeitraum unter dem Trichter befunden hat.

Zusätzlich sind die Sammeltrichter für beide Depositionsarten ca. 1x monatlich oder nach sichtbarer Verunreinigung mit sauberen Tüchern und MilliQ Wasser gereinigt worden.

Die Proben sind jeweils vor Ort zunächst tiefgekühlt gesammelt worden und anschließend im Labor vor Ort analysiert worden.

An den seeseitigen Stationen sind die Sammelflaschen jeweils zu den Wartungsintervallen getauscht worden. Während der Wartung wurden zudem alle wasserführenden Teile (Sammeltrichter, Schläuche, Karussell) mit MilliQ und sauberen Tüchern gereinigt. Die getauschten Flaschen wurden anschließend mit der Probe zur Analyse ins Labor ans IOW gebracht. Zudem sind alle Flaschen, inklusive der des IOW Sammlers, anschließend mit verdünnter Salzsäure gereinigt worden.

Die Analyse der gewonnen Depositionsproben erfolgte im Labor mittels der Molybdänblau Methode nach ([6] + [7], [8]). Die Analyse der landseitigen Proben erfolgte dabei jeweils auf das gelöste anorganische Phosphat (Dissolved Inorganic Phosphate: DIP), als auch auf das Gesamtphosphor (TP). Da angenommen wird, dass bei den seeseitigen Proben die DIP Werte aufgrund der teilweisen langen Lagerungszeit trotz Kühlung nicht mehr aussagekräftig sind, sind diese nur auf TP analysiert worden.

Für die Analyse sind die Proben zunächst mit einem Nylonsieb von groben Verunreinigungen wie z.B. Blättern, Insekten etc. gereinigt worden. Für die TP Bestimmung sind anschließend je 40 ml Probe in zwei Zentrifugenröhrchen (50 ml Falcon® Tube bezogen von VWR International GmbH) abgefüllt worden. Zur DIP Bestimmung ist eine weitere Filterung mittels geglähter (GF/F Filter (Whatman 25 mm GF/F Filter bezogen von VWR International GmbH) durchgeführt worden und anschließend sind 2 x 50 ml in Falcon Tubes abgefüllt worden. Die Tubes wurden anschließend bis zur Analyse bei -20 °C gelagert. Für eine komplette Bestimmung inkl. Doppelproben und Vorspülen sind also ca. 200 ml Probe benötigt worden. Wurde nicht genügend Probenmaterial (z.B. durch wenig Niederschlag) gesammelt, ist die Probe zunächst bis zur nächsten Probennahme im Kühlschrank aufbewahrt worden. Falls in diesem Zeitraum zusätzliches Wasser gesammelt wurde, sind die Proben zusammengeführt worden. Sollte in dem Zeitraum kein zusätzliches Probenmaterial angefallen sein, ist den TP Proben Vorrang gegeben worden.

Für die Messung sind die Proben zunächst in einem Wasserbad aufgetaut worden. Zur DIP Bestimmung wurden die aufgetauten Proben direkt in Reaktionsgefäße überführt und die Bestimmung erfolgte manuell mit einem Photometer mit der Molybdänblau Methode.

Zur Messung des Gesamtphosphors sind die aufgetauten Proben für einen Mikrowellenaufschluss in Teflonrohre überführt worden. Anschließend erfolgte zunächst ein alkalischer Aufschluss in der Mikrowelle (Mars Xpress der Fa. CEM GmbH) und die anschließende Bestimmung nach der Molybdänblau Methode.

Alle verwendeten Methoden sind seit Langem am IOW etabliert und standardisiert.

Die an der BSZ gesammelten Proben sind auch dort direkt gemessen worden. Die Methodik ist vom Grundsatz mit der am IOW durchgeführten Messung gleich. Jedoch konnte an der BSZ die Möglichkeit, einen Autoanalyser (RA 104 der Fa. Alliance Instruments GmbH) zur Bestimmung einzusetzen, genutzt werden. Dies ermöglicht zusätzlich die Analyse von kleineren Probenmengen, da nur ca. 10 - 20 ml pro Probe benötigt wird.

3.3 Betrieb der Stationen

3.3.1 Landseitige Stationen

Die erste landseitige Station ist am IOW in der 8. Kalenderwoche 2016 in den Testbetrieb gegangen. Während der Testphase ist zum einen der Regensensor eingestellt worden und zum anderen die Vergleichbarkeit der Regendaten mit den DWD Daten geprüft worden. Außerdem sind die dabei gemachten Erfahrungen in den Bau des zweiten Probensammlers für Zingst (Verstärkte Welle, Gummizug zur Dämpfung der Klappbewegung des Deckels) und die Auswahl der Offshore-Sammler eingeflossen. Die Testphase ist im April 2016 abgeschlossen worden und im Mai 2016 hat in Warnemünde die für das Projekt relevante Beprobung begonnen. Der Betrieb der landseitigen Niederschlagssammler hat sich als weitestgehend störungsfrei erwiesen. Ein längerer Ausfall im Juli 2016 und die nachfolgenden Reparaturen hatten jedoch unmittelbar zur Folge gehabt, dass die Station in Zingst erst im August 2016 den Betrieb aufnehmen konnte.

Es hat sich zudem schon im Testbetrieb gezeigt, dass insbesondere die Trockendeposition sehr anfällig gegen Kontamination durch Vogelkot ist. Insbesondere hat sich zunächst gezeigt, dass die verwendeten HDPE Zylinder nicht spitz genug zugeschnitten wurden, da sich kleine Vögel wie z.B. Spatzen auf dem Rand des Trichters niedergelassen haben und somit Kot in den Sammeltrichter gelangt ist. Aufgrund der Zusammensetzung des Vogelkots reichen schon kleinste Kotmengen, um die Messprobe durch große Phosphatmengen unbrauchbar zu machen. Eine Abhilfe ist zunächst schwierig gewesen, da auf dem DWD Gelände keine Vogelvergrämung wie z.B. Flatterband o.ä. eingesetzt werden konnte. Anfang 2017 wurde jedoch eine gelbasierende Lösung gefunden (BIRD FREE Gel der Fa. Bird Free Ltd) welche laut Herstellerangaben für Vögel feuerähnlich aussieht und sie somit vergrämen soll. Eine Testweise Installation der Gelschalen auf dem IOW Sammler hat gezeigt, dass mit diesem Gel die Kontamination durch Vogelkot wesentlich zurückging. Daher ist das Bird Free Gel auch an dem Sammler in Zingst installiert worden. Eine Kontamination der Nassdeposition kam dagegen nur relativ selten vor, da der Sammeltrichter nur bei Regenwetter öffnet und somit vermutlich Vögel eher Unterschlupf suchen.

3.3.2 Seeseitige Stationen

Die erste seeseitige Station wurde im April 2016 auf der Arkona Boje in Betrieb genommen. Die Installation des Sammlers erfolgte im Laufe einer MARNET Fahrt des IOW mit der FS Elisabeth Mann Borgese (EMB). Der Regensammler wurde hierbei auf der Plattform der Arkona Boje fest verschraubt und an die Energieversorgung der Boje angeschlossen (Abbildung 5 rechts). Auf der Arkona Boje ist die besondere Herausforderung gewesen, dass die Boje komplett über erneuerbare Energie versorgt wird. Da ein Betrieb der Messgeräte und Positionsbefuerung der Boje selber Priorität hat, ist die Heizung/Kühlung des Regensammlers über eine Hystereseschaltung von der Energieversorgung getrennt. Dies hat in den ersten Betriebsmonaten (Sommer) zur Ursache gehabt, dass der Probensammler teilweise keine Kühlung im Probenraum hatte, da diese keine Energie bekommen hat. Eine Feinjustierung der Hystereseschaltung hat etwas Abhilfe geschaffen, so dass etwas mehr Energie für die Heizung/Kühlung zur Verfügung stand. Das Problem ist aber aufgrund der großen Energieaufnahme der Kühlung/Heizung jedoch nicht dauerhaft zu beseitigen gewesen. Des Weiteren hat ein fehlerhaftes Softwareupdate des Herstellers zu Beginn der Beprobung für einen längeren Ausfall gesorgt.

Die Installation auf der zweiten seeseitigen Station ist im Juli 2016 auf der FINO2 Station erfolgt. Hier wurde der Regensammler auf dem Dach eines Containers auf der Plattform verschraubt (Abbildung 5 links). Die Energieversorgung erfolgt auf dieser Station über einen Dieselgenerator, daher stand immer ausreichend Energie für den Regensammler zur Verfügung. Aufgrund des bereits erwähnten fehlerhaften Softwareupdates ist eine lückenlose Beprobung der seeseitigen Stationen allerdings erst im Dezember 2016 erfolgt.

Aus technischer Sicht ist seit Dezember 2016 der Betrieb der seeseitigen Stationen reibungslos verlaufen. Jedoch war die Kontamination mit Vogelkot ein sehr großes Problem. Da diese Stationen von Seevögeln als Ruheplatz genutzt werden, ist die Kontamination mit Kot entsprechend hoch. Insbesondere auf der FINO2 Station mit dem Windmessmast ist dieses Problem extrem. Von den Betreibern der FINO2 Station sind schon vor Beginn des Projektes diverse Vergrämuungsmaßnahmen ausprobiert worden (Schall, Strom, Vogeldraht), die Wirkung ist jedoch bei allen Methoden zumeist nur von kurzer Dauer.

Ein sinnvoller Betrieb der seeseitigen Stationen ist daher vermutlich nur mit sehr kurzen Wartungsintervallen möglich (~ kleiner 2 Wochen). Dies ist jedoch aufgrund der Position der Stationen nicht wirtschaftlich möglich. Aus den genannten Gründen wurden die Messungen auf den Seestationen daher im November 2017 eingestellt. Als Alternative ist daher nach der Einstellung der Messungen auf den Seestationen im November 2017 einer der Regensammler gründlich überholt und überarbeitet worden, damit er auf dem Peildeck der EMB installiert und betrieben werden kann. Auf diese zusätzlichen Arbeiten wird im Kapitel 4 näher eingegangen.

4 Zusätzliche Arbeiten in der Projektverlängerung

Insbesondere aufgrund der extrem schwierigen seewärtigen Messungen ist das Projekt insgesamt dreimal verlängert worden. Die erste Verlängerung erfolgte bis Juni 2018, um zunächst die Durchführbarkeit einer schiffsbasierten Messung zu erproben. Da diese Messungen sich als relativ gut und einfach durchführbar erwiesen hat, ist das Projekt noch weitere zwei Mal verlängert (zunächst bis Dezember 2018, anschließend Mai 2019) worden, um insbesondere den schiffsgestützten Datensatz zu erweitern. Ein wesentlicher Faktor für die weiteren Verlängerungen war die Europaweite Trockenheit im Jahr 2018. Diese hatte dafür gesorgt, dass die Schiffsgestützten Daten zwar vielversprechend aussahen, jedoch aufgrund der kleinen Datenbasis keine gesicherte Aussage zu treffen war. Die landgestützten Messungen sind in dieser Zeit ebenso fortgeführt worden. Eine letzte kostenneutrale Verlängerung wurde noch im Juni 2019 gewährt, damit die Ergebnisse auf dem International Phosphorus Workshop 2019 in Zürich vorgestellt werden können.

4.1 Zusätzliche Arbeiten an den seeseitigen Messstationen

Im Laufe des ursprünglichen Projektzeitraumes hatte sich gezeigt, dass der sinnvolle Betrieb der seeseitigen Messstationen nur mit einem erheblich höheren Wartungsrhythmus realisiert werden kann. Als Alternativlösung ist daher im August 2017 im Zuge der ersten Verlängerung des Projektes zunächst testweise ein manueller Regensammler auf dem Peildeck der EMB installiert worden (siehe Abbildung 6). Der Vorteil der Installation auf der EMB ist, dass das Schiff ca. alle zwei Wochen im Fischerreichen Rostock liegt und somit der Sammler leicht zu erreichen ist. Zudem ist es erfahrungsgemäß so, dass Seevögel sich während der Fahrt zwar in der Nähe des Schiffes aufhalten, aber nur selten direkt über dem Schiff fliegen bzw. sich darauf niederlassen. Eine Kontamination mit Vogelkot ist somit unwahrscheinlicher, als auf den festen Seestationen. Da bei Stationsarbeiten das Schiff meist mit dem Bug in den Wind gelegt wird, bzw. während der Fahrt der Fahrtwind da ist, werden die Abgase zumeist nach hinten weggeweht. Um die Kontamination der Proben mit den Abgasen bzw. Ruß möglichst gering zu halten ist die Position auf dem Peildeck daher so gewählt worden, dass der Regensammler sich vor dem Schornstein des Schiffes befand. Zudem ist das Peildeck der einer der höchsten Punkte auf dem Schiff. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit, dass von Sprühwasser bei schlechtem Wetter gesammelt wird.

Da die Testphase mit dem manuellen Regensammler Ende 2017 erfolgreich abgeschlossen wurde, ist anschließend einer der automatischen Regensammler am gleichen Platz installiert worden (siehe Abbildung 7).

5 Ergebnisse

5.1 Landseitige Messstationen

Die landseitigen Probensammler sind 2016 in der 8. Kalenderwoche zunächst am IOW in den Probebetrieb gegangen. Der Messbetrieb lief von August 2016 bis März 2019. Somit sind bis März 2019 insgesamt 31 Monate beprobt worden.

5.1.1 Messergebnisse

Zur Kontrolle der Methodik und des Messbereichs wurden zunächst Proben bis in den Mai 2016 analysiert. Insbesondere ist von Interesse gewesen, ob die gewählte Menge von 500 ml MilliQ Wasser für das Ausspülen der Trockendeposition zum Messbereich passt, oder ob diese Menge angepasst werden muss. Wie aus Abbildung 8 ersichtlich bewegt man sich mit der gewählten Menge von 500 ml MilliQ Wasser in einem mit den Nassproben vergleichbaren Messbereich.

Ab August 2016 sind an beiden landseitigen Stationen Proben analysiert worden. Proben, welche mit Vogelkot o.ä. kontaminiert worden sind, sind nicht in diese Auswertung eingeflossen. Für die Station IOW sind über den Projektzeitraum insgesamt 252 Nassdepositionsproben und 263 Trockendepositionsproben analysiert worden. An der Station BSZ sind 214 Nassdepositionsproben und 254 Trockendepositionsproben analysiert worden.

Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messpunkte in gemittelte Monatswerte zusammengefasst worden. Die Abbildung 9 und 10 zeigen die gemittelten Ergebnisse der TP Messungen über den Messzeitraum von August 2016 bis März 2019. Das Jahr 2018 war dabei jedoch insofern besonders, als dass es insgesamt sehr trocken war, dies zeigt sich insbesondere in den geringen Nassdepositionswerten im Sommer 2018. Für den Standort Zingst sind zusätzlich für den Zeitraum Januar 2017 - Dezember 2019 Messergebnisse von einem Bulksammler dargestellt. Dieser ist ein einfacher Sammeltrichter mit einer Sammelfläche von 200 cm² welcher immer Trocken- und Nassdeposition gleichzeitig sammelt.

Insgesamt zeigt sich, trotz des sehr trockenen Jahres 2018, im jahreszeitlichen Verlauf eine deutliche Saisonalität der Gesamtposphordeposition an beiden Standorten. Im Zeitraum April bis September ist insgesamt 60 - 67% der Jahresdeposition gemessen worden. Die Spitzenwerte zeigten sich dabei jeweils im Juni/Juli, während im Januar/Februar die Deposition am geringsten war. Am Standort BSZ sind die Depositionswerte dabei zumeist größer als am Standort IOW. Zusammengefasst ergibt sich an TP Depositionen:

Für den Standort IOW

- ▶ Eine Nassdeposition von $13,6 \pm 3,91$ (2017) und $9,36 \pm 2,37$ (2018) kg P km⁻²
- ▶ Eine Trockendeposition von $18,76 \pm 3,29$ (2017) und $27,96 \pm 3,02$ (2018) kg P km⁻²

Für den Standort Zingst

- ▶ Eine Nassdeposition von $19,52 \pm 2,33$ (2017) und $18,32 \pm 6,34$ (2018) kg P km⁻².
- ▶ Eine Trockendeposition von $26,75 \pm 4,55$ (2017) und $29,52 \pm 3,86$ (2018) kg P km⁻².

Die Abbildung 11 und 12 zeigen die gemittelten Ergebnisse der DIP Messungen über den Messzeitraum. Da aus dem Bulksammler in Zingst keine DIP Konzentrationen gemessen worden sind, ist dieser hier nicht aufgeführt. Auch hier zeigt sich ein eindeutiger jahreszeitlicher Verlauf, welcher sich an dem der TP Deposition orientiert. Im Zeitraum April-September ist 59 - 75% der gesamt DIP Deposition gemessen worden. Insgesamt lag der DIP Anteil an der Gesamtposphordeposition an der Station IOW zwischen 23 - 34%, der DIP Anteil an der Station BSZ bei 36 - 41%.

5.2 Seeseitige Messstationen FINO2 und Arkona Boje

Aus der Beprobung mit den automatischen Regensammlern in der ersten Projektlaufzeit, sind leider keine verwertbaren Proben entstanden. Grund hierfür ist die in Abbildung 13 und 14 beispielhaft dargestellte extreme Kontamination mit Vogelkot und anderen Futterresten der Seevögel. Die gesammelten Regenproben haben alle unglaublich hohe Messwerte beispielhaft sind in Tabelle 1 die Messwerte von Dezember 2016 bis Januar 2017 aufgeführt. Die Beprobung der Stationen FINO2 und Arkona Boje ist daher im August 2017 eingestellt worden.

5.3 Alternative seeseitige Messstation auf der EMB

Aus dem automatischen Regensammler auf der EMB wurden bis Anfang Juni 2019 insgesamt 108 Nassdepositionsproben auf TP analysiert. Hier hat sich vor allem das insgesamt sehr trockene Jahr 2018 bemerkbar gemacht. Von den gesammelten Nassproben sind 38 Proben in der Auswertung verwendet worden. Die restlichen Proben sind verworfen worden, da sie entweder durch Vogelkot/Seewasser kontaminiert waren, oder aber in einem für das Projekt uninteressanten Seegebiet gesammelt worden sind (z.B. Nordsee).

Da diese 38 Proben zudem aus unterschiedlichen Seegebieten stammen, ist eine jahreszeitliche Auflösung der Phosphordeposition für einzelne Gebiete nicht möglich. Um dennoch einen Vergleichswert mit den landseitig ermittelten Ergebnissen zu bekommen, sind die Ergebnisse in Tabelle 2 nach Seegebiet sortiert aufgeführt. Aus den Messungen ergibt sich insgesamt ein mittlerer Phosphorgehalt von $48,47 \mu\text{g P m}^{-2}$ pro Regenevent.

6 Fazit

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Fazit:

Sowohl beim Sammeln der Nass- und insbesondere bei der Trockendeposition (bzw. Bulkdeposition) können schon kleinste Mengen Vogelkot oder Ähnliches die Phosphormesswerte unbrauchbar machen, da sie zu unverhältnismäßig hohen P Konzentrationen führen. Hier ist insbesondere eine regelmäßige Kontrolle, Reinigung und Wartung der Sammler unabdingbar. Dies führt dazu, dass die Messung der atmosphärischen Deposition auf abgelegenen Seestationen besonders schwierig ist, da hier meist nur ein beschränkter Zugang möglich ist. Dieser ist zudem meist auch zusätzlich mit hohen Kosten verbunden, z.B. Schiffszeit.

Im Vergleich der Depositionen an den beiden Stationen IOW und BSZ zeigt sich, dass die tägliche Deposition stark variabel sein kann (siehe Abbildung 15). In den Abbildungen 8 bis 11 ist zudem zu erkennen, dass es einen deutlichen jahreszeitlichen Verlauf der P Deposition gibt. Ca. 2/3 der gesamtjährlichen P Deposition sind in den Sommermonaten gemessen worden. Ursächlich kann hier die erhöhte Winderosion in den Frühjahr-/Sommermonaten auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen sein. Insbesondere im Frühjahr fallen bei manchen Nutzpflanzen wie z.B. Mais relativ trockener Boden mit noch geringer Bewuchshöhe zusammen, was Winderosion begünstigt [9]. Aber auch Pollen können einen Anteil an der erhöhten P Deposition in den Sommermonaten haben. Insgesamt scheint die eher landwirtschaftlich geprägte Umgebung die Phosphor Deposition zu begünstigen. Insbesondere die Wintermonate zeigen in Zingst ein höheres Grundniveau.

Lässt man den, im Vergleich sehr trockenen Sommer 2018 (siehe Abbildung 16), aus der Betrachtung heraus, so fällt auf, dass sowohl am IOW, als auch am BSZ die Nass- als auch die Trockendeposition sich über das Monatsmittel in derselben Größenordnung bewegen. Dies ist insbesondere im Vergleich mit dem Bulkdepositionssammler in Zingst interessant. Die Bulkdeposition sollte sich aus der Summe der Nass- und Trockendeposition zusammensetzen, da diese mit einem durchgehend offenen Sammler ermittelt wird. Aus Abbildung 10 ist jedoch zu entnehmen, dass dies nur selten der Fall ist. In 50 - 66%

der Monate ist die Bulkdeposition nahezu identisch ($\pm 10\%$) mit der Nass- bzw. Trockendeposition bzw. fällt geringer aus. Die Summe der Nass- und Trockendeposition wird nur in den Monaten März und April 2018 größenordnungsmäßig erreicht. Daher kann man vermuten, dass der atmosphärische Phosphor in der Nass- bzw. der Trockendeposition zumindest teilweise aus derselben Quelle stammt. Die Vermutung liegt hier Nahe, dass es sich dabei um Staub bzw. Pollen o.ä. in der Luft handelt, welche sich entweder als Trockendeposition absetzen oder aber durch Niederschlag ausgewaschen werden. Dies ist mit den ursprünglich geplanten Messungen der TP und DIP aber nicht zu bestimmen. Um diese Vermutung näher zu untersuchen, ist eine Partikelanalyse mittels REM EDX durchgeführt worden. Leider sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht eindeutig und lassen keinen näheren Schluss zu. Eine genaue Aussage, ob die Quellen für die Nass- und Trockendepositionen sich überschneiden, kann daher nicht gemacht werden. Eine nähere Untersuchung dieses Umstandes sollte aber in Betracht gezogen werden, da dies insbesondere für die Vergleichbarkeit verschiedener Messmethoden von Bedeutung ist. Zudem würde eine Überschneidung bedeuten, dass z.B. auf die gleichzeitige Messung der verschiedenen Depositionsarten verzichtet werden kann und somit die Messung der Depositionen vereinfacht wird.

Zusammengefasst liegen die TP Jahresdepositionen an beiden küstennahen Standorten für die Jahre 2017 und 2018 über der von im BSAP angenommen Hintergrundeintragsrate von $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$. Am Standort IOW ist diese Eintragsrate um das $\sim 2 - 5$ fache ($9,3 - 27,9 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$), am Standort BSZ sogar um das $\sim 3 - 6$ fache ($18,3 - 29,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$) überschritten. Der Standort IOW hat vermutlich aufgrund seiner eher städtischen Lage insgesamt etwas geringere Depositionswerte. Allgemein kann festgestellt werden, dass die Trockendeposition an beiden Standorten größer ist. Dies hat vermutlich auch Messprinzip-bedingte Ursachen. Da der Sammler für die Trockendeposition im Schnitt länger offensteht, ist dieser zum einen anfälliger für Verunreinigungen durch z.B. Vogelkot. Zum anderen können sich hierdurch auch andere Einträge wie z.B. Pollen über längere Zeit auf den Sammeltrichtern absetzen. Zudem ist die Trockendeposition auch eher durch extreme Wetterlagen beeinflusst. Dürreperioden neigen dazu den Staubeintrag in die Luft über die gesamte Zeit hinweg zu vergrößern. Extremes Regenwetter dagegen ist zum einen bei besonders starken Niederschlägen zu meist nur von begrenzter Dauer von maximal wenigen Stunden. Bei besonders anhaltendem Niederschlag über Tage/Wochen, wird Staub und ähnliches schon zu Anfang ausgewaschen und somit der Eintrag insgesamt nicht viel größer.

Da aus den Seemessungen auf der EMB keine Zeitreihen für einen bestimmten Standort berechnet werden können, ist hier der Vergleich des Phosphorgehaltes pro Regenevent herangezogen worden. Dieser mittlere Phosphorgehalt pro Regenevent würde an den küstennahen Stationen $161,5 \mu\text{g P m}^{-2}$ betragen. Ein Vergleich mit dem in Tabelle 2 aufgeführten seewärtigen Phosphorgehalt von $48,4 \mu\text{g P m}^{-2}$ pro Regenevent zeigt, dass der seewärtige Eintrag nur ca. $1/3$ des küstennahen beträgt. Dies würde einer Nassdeposition von ca. $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ entsprechen und einer Trockendeposition von ca. $8,5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$. Die seewärtige Phosphordeposition würde somit im Bereich der vom BSAP angenommen Hintergrundeintragsrate liegen.

Letztendlich lassen sich aus den durchgeführten Messungen folgende Schlussfolgerungen schließen:

- Die Vergleichbarkeit von Nass-/Trockensammlung mit Bulksammlung ist nicht unbedingt durch die Summierung der einzelnen Depositionsarten gegeben. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand, kann auf die gleichzeitige Messung der verschiedenen Depositionsarten verzichtet werden und womit die Depositionsmessung vereinfacht wird. Dies muss jedoch durch weitere Untersuchungen verifiziert werden. Insbesondere extreme Trockenheit/Nässe Ereignisse können hier einen großen Einfluss haben.
- Die Phosphordeposition an den küstennahen Standorten liegt im Bereich der Eintragsrate von $15 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ bzw. noch darüber.

- ▶ Die Messungen zeigen, dass auch der Standort einen Einfluss auf die Deposition hat. In weniger landwirtschaftlich geprägten Gegenden ist die Depositionsrate niedriger.
- ▶ Die Phosphordeposition auf der küstenfernen See liegt vermutlich im Bereich der vom BSAP angenommenen Eintragsrate von $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$.
- ▶ Es sollte daher statt einer gesamten Eintragsrate zumindest der Eintrag in küstennahe und küstenferne Gewässer unterschiedlich beziffert werden, damit die atmosphärische Phosphor-deposition in die Ostsee genauer quantifiziert wird. Alleine für die deutsche AWZ (4.452 km^2) [10] in der Ostsee ergebe sich bei einem Eintrag von $15 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$ ein Mehrbetrag von ca. 44 t Phosphor pro Jahr gegenüber der gegenwärtig angenommenen Eintragsrate von $5 \text{ kg P km}^{-2} \text{ Jahr}^{-1}$.

7 Anhang

Tabelle 1: Beispielhafte Depositionswerte der Station FINO2

Monat	Nassdeposition [kgP km ⁻² M ⁻¹]	Niederschlag [mm]	Probenanzahl
November 2016	0,86 ± 0,00	0,10	1
Dezember 2016	477,00 ± 689,72	109,80	20
Januar 2017	29,12 ± 18,97	9,30	6

Gemessene monatliche Deposition auf der Station FINO2

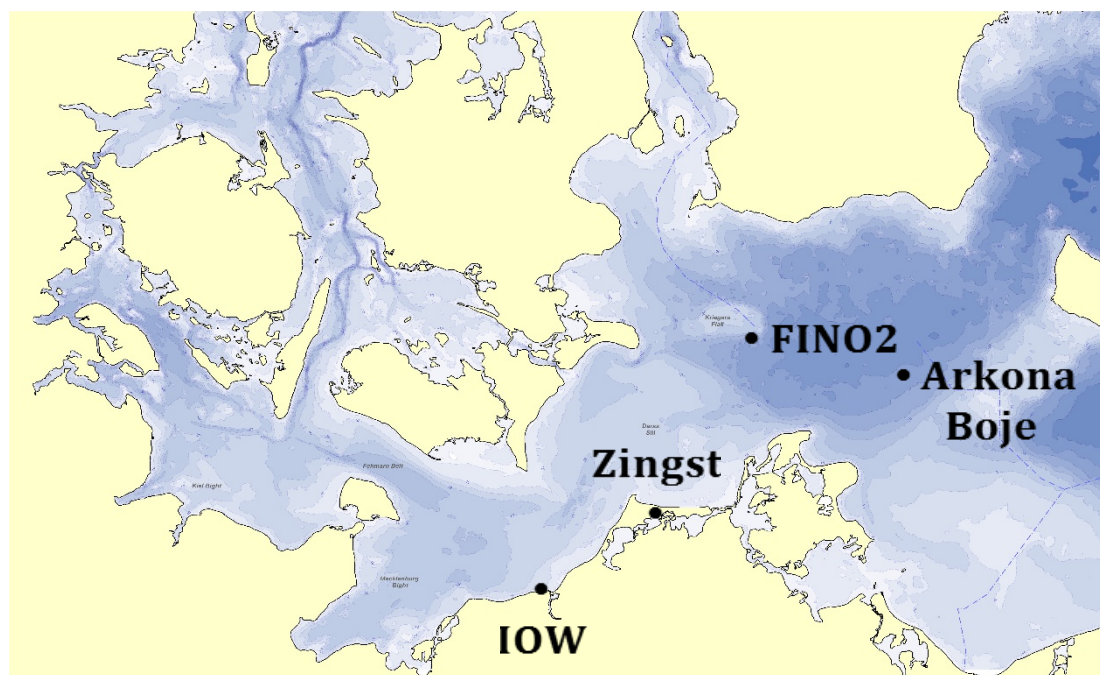
Tabelle 2: Position und Menge der Phosphordepotion vom Regensammler auf der EMB

Ungefähre Probennahme-position [Gegend / Position]	Probennahmezeitraum [von – bis]	Niederschlag [mm]	P per Event [µg P m ⁻²]
Kieler Bucht	54°34.3358N 10°25.4381E	19.06.2018 21.06.2018	3,68 268,23
Fehmarn Belt	54°36.0059N 11°06.1748E	12.08.2018 13.08.2018	3,92 54,97
Gotland Becken	57°20.4337N 19°56.2906E	03.12.2018 04.12.2018	1,76 45,07
Gotland Becken	57°27.7922N 18°54.6272E	04.12.2018 07.12.2018	2,30 100,68
Gotland Becken	58°11.1278N 20°09.3799E	07.12.2018 07.12.2018	0,22 0,59
Gotland Becken	58°11.1278N 20°09.3799E	07.12.2018 08.12.2018	1,82 133,87
Gotland Becken	58°11.1278N 20°09.3799E	08.12.2018 08.12.2018	2,44 17,08
Gotland Becken	58°08.2956N 19°54.0205E	08.12.2018 09.12.2018	0,83 35,59
Gotland Becken	58°08.2956N 19°54.0205E	09.12.2018 10.12.2018	0,62 16,80
Gotland Becken	58°08.2956N 19°54.0205E	10.12.2018 11.12.2018	1,04 21,99
Landsort Tief	58°38.3280N 18°16.0132E	11.12.2018 12.12.2018	1,48 44,95
Bornholm Becken	55°15.3813N 16°22.3679E	02.02.2019 02.02.2019	1,76 83,76
Gotland/Öster- garnsholm	57°27.9436N 18°51.8540E	05.02.2019 06.02.2019	2,00 13,01
Landsort ief	58°40.8742N 18°43.6538E	07.02.2019 08.02.2019	2,32 7,84
Öland/Gotland	57°05.4729N 17°33.6680E	08.02.2019 10.02.2019	1,84 10,48
Arkona Becken	54°49.4594N 12°59.1880E	17.05.2019 18.05.2019	1,80 18,49

Ungefähre Probennahmeposition [Gegend / Position]		Probennahmezeitraum [von – bis]		Niederschlag [mm]	P per Event [$\mu\text{g P m}^{-2}$]
Landsort	58°35.0070N 18°14.0207E	23.05.2019	23.05.2019	1,04	51,04
Südlicher bottni- scher Meerbusen	62°5.99497N 18°32.9113E	24.05.2019	24.05.2019	0,56	29,96
Südlicher bottni- scher Meerbusen	62°39.1540N 18°57.1791E	25.05.2019	25.05.2019	0,80	13,56
Nördlicher bottni- scher Meerbusen	63°37.5102N 21°4.17660E	28.05.2019	28.05.2019	1,50	4,40
Südlicher bottni- scher Meerbusen	61°11.4284N 17°29.4043E	30.05.2019	30.05.2019	1,90	45,60
Mittlere $\mu\text{g P m}^{-2}$ per Event:					48,47

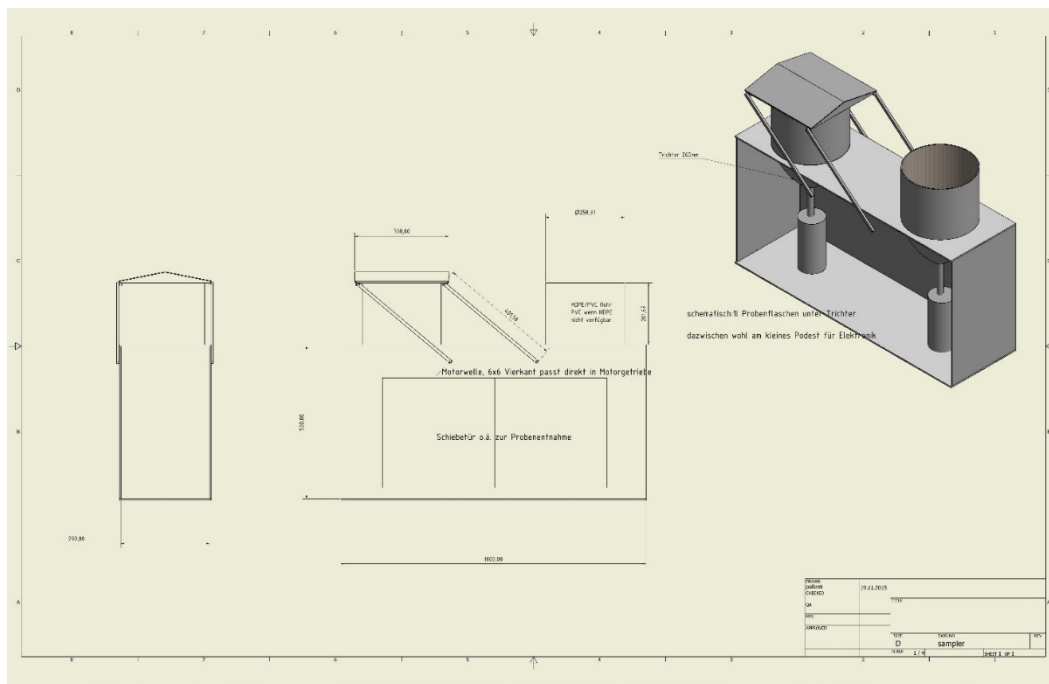
Messwerte der Nassdepositionsmessungen auf der EMB und ihre Position

Abbildung 1: Karte der geplanten Messstationen



Positionen der geplanten Stationen

Abbildung 2: Zeichnung der landseitigen Eigenbausammler



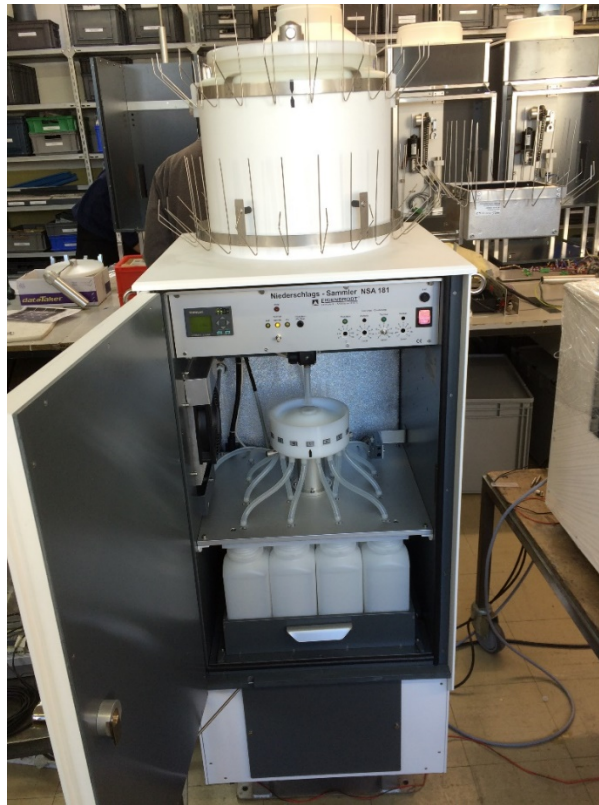
Technische Zeichnung der landseitigen Eigenbausammler

Abbildung 3: Foto des Eigenbausammlers in Warnemünde



Foto vom Warnemünder Depositionssammler

Abbildung 4: Foto des NSA-181 Niederschlagssammlers der Fa. Eigenbrodt GmbH



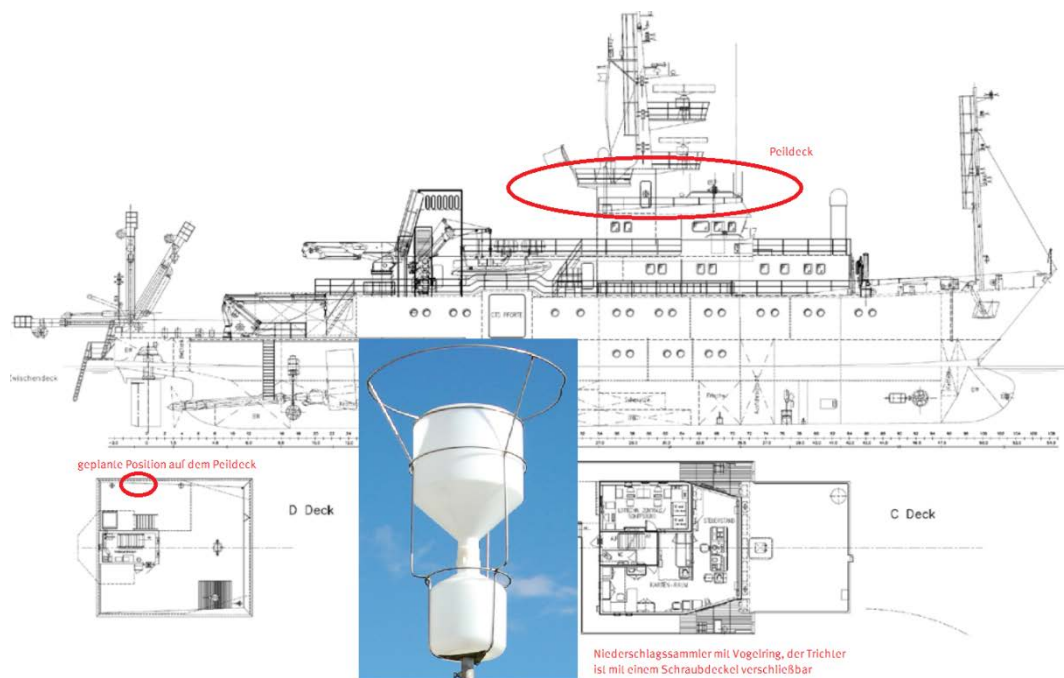
Der NSA-181 mit geöffneter Tür in der Werkstatt der Fa. Eigenbrodt

Abbildung 5: Die Stationen FINO2 und Arkona Boje



Die Messstationen FINO2 (links) und Arkona Boje (rechts)

Abbildung 6: Installationsort und Foto des manuellen Regensammlers auf der EMB



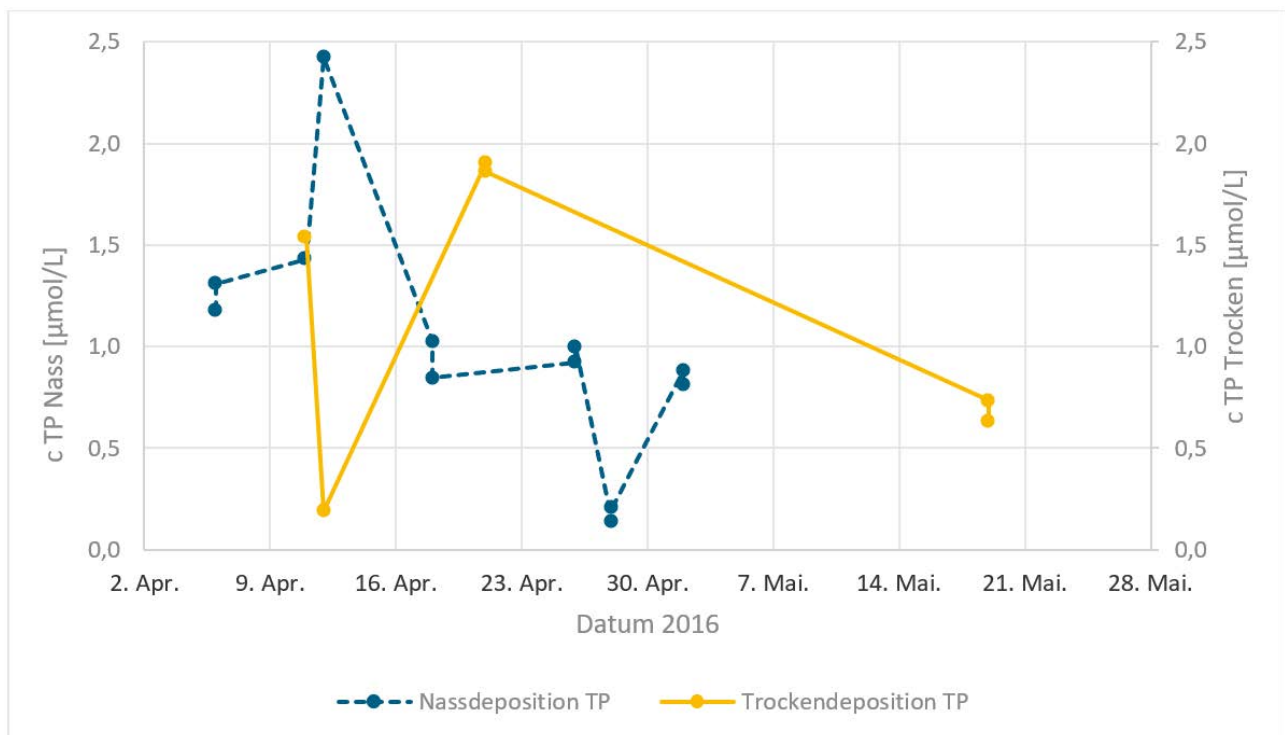
Skizze mit dem Installationsort und einem Foto des manuellen Regensammlers auf dem Peildeck der EMB

Abbildung 7: Foto des automatischen Regensammlers auf der EMB



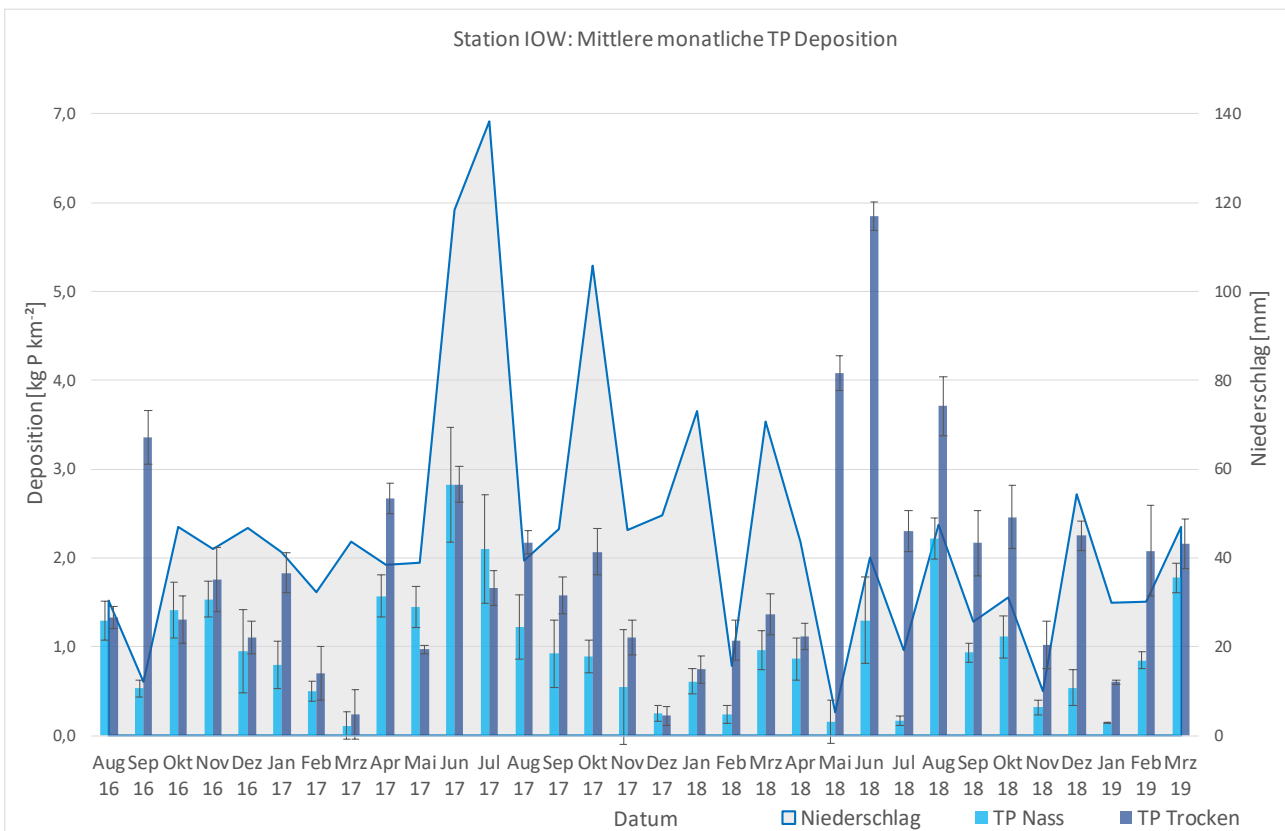
Foto des automatischen Regensammlers auf dem Peildeck der EMB, links daneben ist der manuelle Regensammler zu erkennen.

Abbildung 8: Erste Vergleichsdaten zur Evaluierung der Probennahmetechnik der Trockendeposition



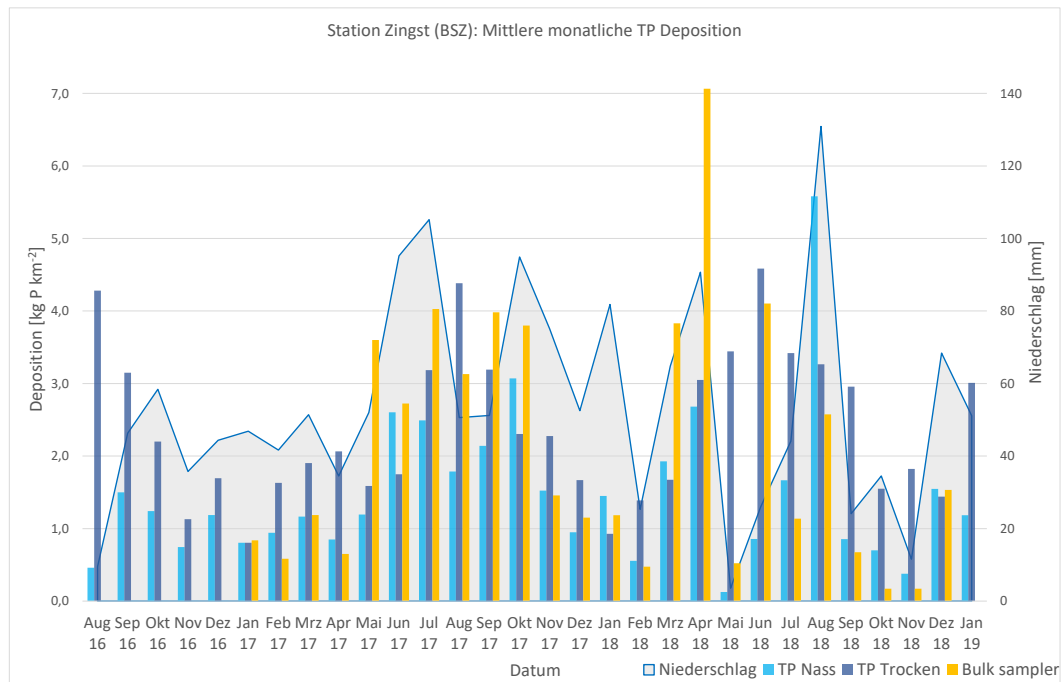
Vergleich der TP Messwerte der Trockendeposition und der Nassdeposition

Abbildung 9: Monatliches Mittel der TP Deposition am Standort IOW



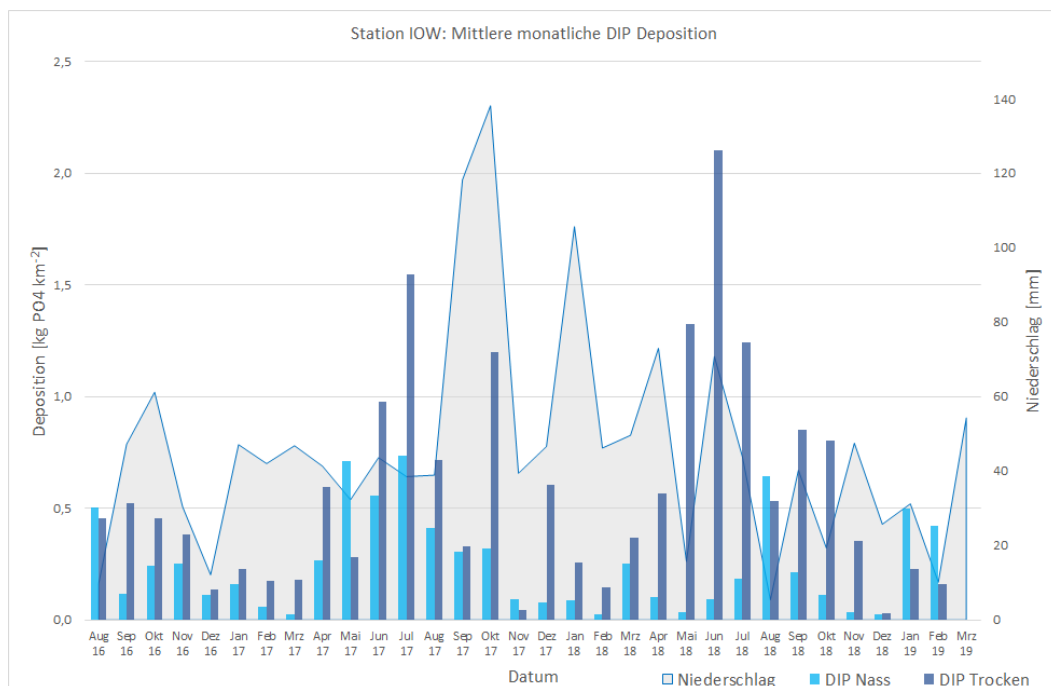
Monatliche TP Deposition am Standort IOW mit der Nassdeposition, Trockendeposition und dem Niederschlag

Abbildung 10: Monatliches Mittel der TP Deposition am Standort BSZ



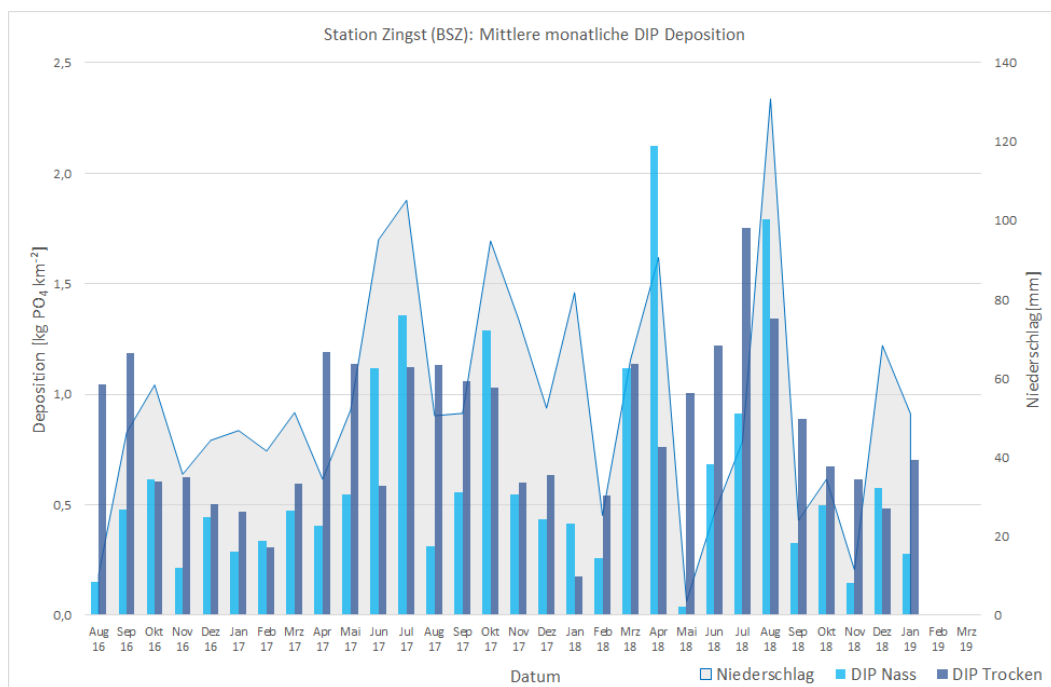
Monatliche TP Deposition am Standort BSZ mit der Nassdeposition, Trockendeposition und dem Niederschlag. Zusätzlich sind für 2017 - 2018 die Messwerte der Langzeit Bulkdepositionssammlung in Zingst als Vergleich aufgeführt

Abbildung 11: Monatliches Mittel der DIP Deposition am Standort IOW



Monatliche DIP Deposition am Standort IOW mit der Nassdeposition, Trockendeposition und dem Niederschlag

Abbildung 12: Monatliches Mittel der DIP Deposition am Standort BSZ



Monatliche DIP Deposition am Standort BSZ mit der Nassdeposition, Trockendeposition und dem Niederschlag

Abbildung 13: Vogelkot an Sammler auf Seestationen



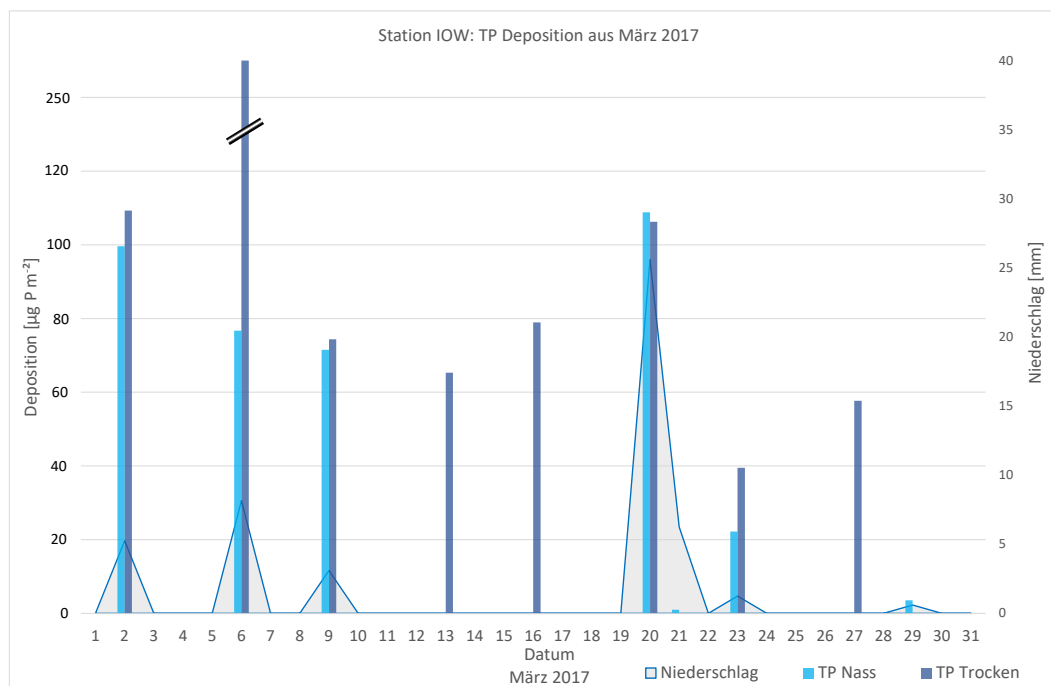
Beispielhafte Bilder zur Illustration der Kontamination durch Vogelkot auf den Seestationen. Links ein Bild des Sammlers auf der Arkona Boje. Rechts auf der auf FINO2

Abbildung 14: Kontamination im Auffangsieb des Probennehmers Arkona Boje



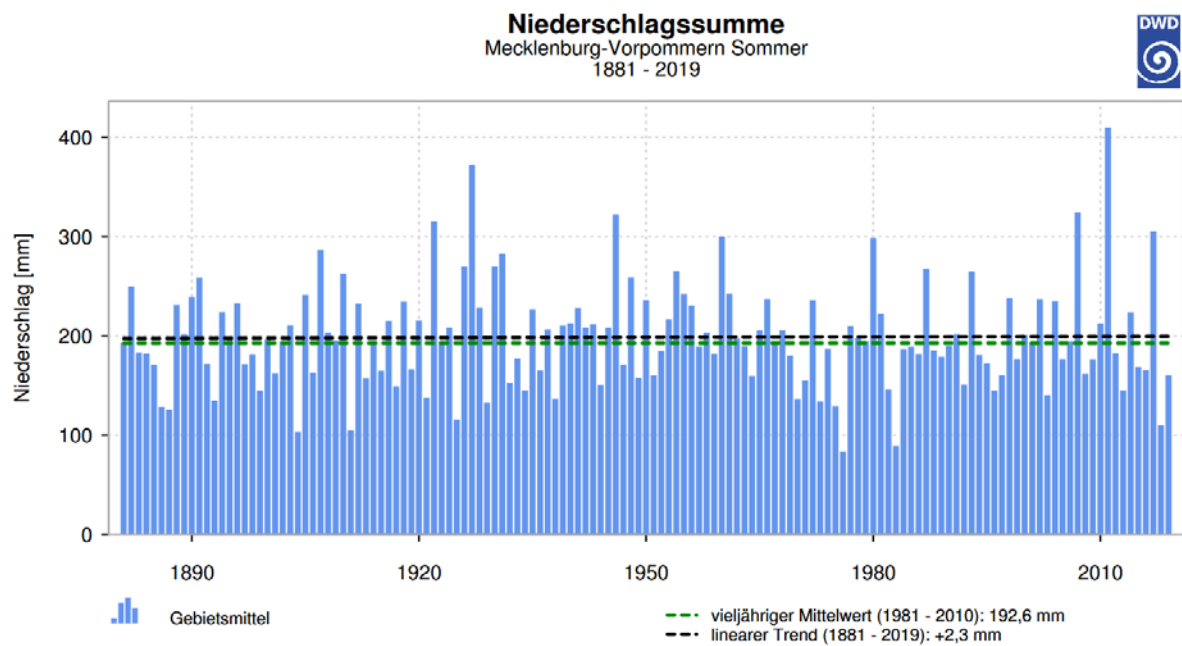
Muschel- und Fischüberreste im Auffangsieb des Regensammlers auf der Arkona Boje

Abbildung 15: Messwerte aus März 2017



Variabilität der täglichen Niederschläge und Depositionen im März 2017

Abbildung 16: Niederschlagsmesswerte für den Sommer in Mecklenburg-Vorpommern 1881 - 2019



Mittel der sommerlichen Niederschläge in Mecklenburg-Vorpommern von 1881 - 2019

8 Quellenverzeichnis

- [1] BMU, *Umsetzung der MSRL: Anfangsbewertung der deutschen Ostsee nach Artikel 8 MRSL*.
- [2] HELCOM, „Updated Fifth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-5.5),“ *Baltic Sea Environment Proceedings*, Nr. 145, 2015.
- [3] A. Voth, *Abschätzung des atmosphärischen Phosphoreintrags im Küstenbereich der Ostsee*, 2003.
- [4] WMO, „Chaper 6: Measurement of precipitation,“ in *Guide to Instruments and Methods of Observation*, WMO, 2018.
- [5] Deutscher Wetterdienst, „www.dwd.de,“ [Online]. Available: <https://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/klimadatendeutschland.html>. [Zugriff am 10 2016].
- [6] J. R. Murphy, „A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters,“ *Analytica Chimica Acta*, Nr. Volume 27, pp. 31-36, 1962.
- [7] G. Nausch, *Bestimmung des Gesamtposphors mit alkalischem Aufschluss (manuelle Methode)*, IOW, 2015.
- [8] G. Nausch, *Bestimmung des anorganischen gelösten Phosphates*, IOW, 200.
- [9] N. u. G. M.-V. Landesamt für Umwelt, *Bodenerosion 2. überarbeitete Auflage*, 2002.
- [10] Bundesamt für Naturschutz, „BfN AWZ-zulassungen in Nord- und Ostsee,“ [Online]. Available: <https://www.bfn.de/themen/awz-zulassungen-in-nord-und-ostsee/zustaendigkeiten-und-zulassungsverfahren.html>. [Zugriff am 08 2019].