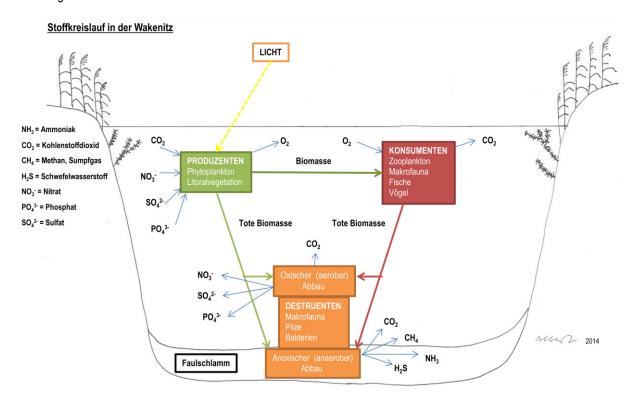
Stoffkreisläufe in der Wakenitz

Einzellige und mehrzellige Organismen setzen sich aus einer Vielzahl anorganischer und organischer Stoffe zusammen, deren Zusammenspiel ihre Lebendigkeit ausmacht. Sie stehen darüber hinaus in einem regen Stoffaustauch mit ihrer Umgebung. Nach ihrem Tod geraten die Substanzen normalerweise in einen hauptsächlich von darauf spezialisierten Organismen bewerkstelligten Recyclingkreislauf, der dazu führt, dass aus der toten Biomasse von pflanzlichen Lebewesen im Prozess der Photosynthese benötigte Nährsalze und Kohlenstoffdioxid entstehen. Einen Überblick gibt die folgende Abbildung.



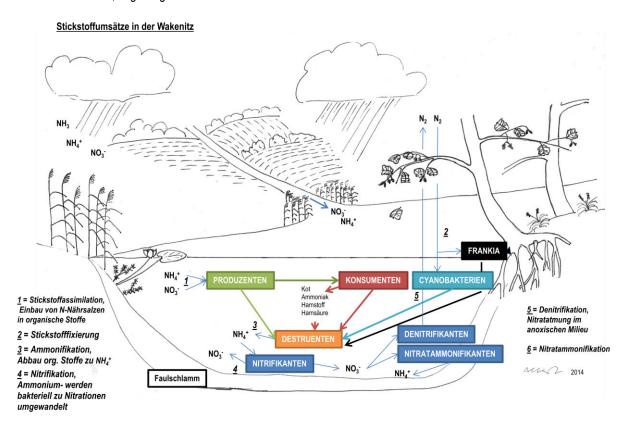
Die wichtigsten Biomoleküle aller Lebewesen sind ihre Nukleinsäuren, Proteine, Kohlenstoffhydrate und Lipide. Diese setzen sich hauptsächlich aus den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S) und Phosphor (P) zusammen (SCHNOP).

Die Kreisläufe von Stickstoff und seinen Verbindungen sowie der Kreislauf von Schwefel- und Phopshorverbindungen spielen in der Wakenitz im Hinblick auf den Schilfrückgang eine besondere Rolle. Aus diesem Grund werden sie im Folgenden näher betrachtet.

Stickstoffumsetzungen in der Wakenitz

Die wichtigsten anorganischen N-haltigen Pflanzennährstoffe sind Nitrat- (NO₃) und Ammoniumionen (NH₄*). Die photosynthetisch aktiven Organismen benutzen diese Nährsalze um daraus Proteine, Proteide, Nukleinsäuren, ATP sowie Membranlipide aufzubauen. Im Konsumentennetz werden diese Stoffe zum Aufbau eigener Biomasse bzw. zur Energiegewinnung verwendet. Die dabei anfallenden Stoffwechselendprodukte Ammoniak (NH₃), Harnstoff (N₂H₄CO) sowie Harnsäure treten genauso wie weitere N-haltige Ausscheidungsprodukte und abgestorbene Organismen in ein Kreislaufgeschehen ein, das von Destruenten gesteuert wird und abhängig ist von der Konzentration des Sauerstoffs im Abbaumilieu. Hohe Stickstoffeinträge in die Wakenitz sind über das etwa 270 km² große Wassereinzugsgebiet des Flusssystems, das zu 81 % - in der Regel konventionell, also unter hohem Mineraldünger- und Pestizideinsatz - landwirtschaftlich genutzt wird, zu verzeichnen. Auch die Luftverschmutzung leistet ihren Beitrag zur Stickstoffbelastung des Flusses. Interne Stickstoffeinträge erfolgen über N₂-fixierende Cyanobakterien und Grünalgen sowie über die den Luftstickstoff bindenden Fadenbakterien *Frankia spec.*, die symbiontisch mit der Erle in faustgroßen, korallenartigen Wurzelknollen leben (bis zu 100 kg/ha und Jahr).

Wissenschaftliche Untersuchungen der letzten Jahre zeigen einen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Schilfrhizome zur Stärkespeicherung in Abhängigkeit von der Ammonium- bzw. Nitratkonzentration im Substrat. Da die Menge an Reservestoffen das Regenerationsvermögen bestimmt, könnte hier ein Grund für den Schilfrückgang im Untersuchungsgebiet zu finden sein. Hohe Ammoniumwerte, die in der Regel in anoxischem Milieu auftreten, vermindern die Fähigkeit des Schilfrhizoms zur Stärkespeicherung, hohe Nitratwerte, die mit einem relativ hohen Sauerstoffgehalt im Sediment korrelieren, begünstigen diese.



Kurze Erläuterungen zu den Stickstoffumwandlungsprozessen:

- **1 = Stickstoffassimilation.** Hierunter versteht man den Einbau von Ammonium und Nitrat in organische stickstoffhaltige Verbindungen dieser Organismen.
- **2 = Stickstofffixierung.** Der Stickstoff der Luft wird von Bakterien, Blaualgen und einigen Grünalgen aufgenommen, zu NH₄+ reduziert und in dieser Oxidationsstufe in organische Verbindungen wie Aminosäuren eingebaut.
- **3 = Ammonifikation.** Der Abbau von Proteinen und Nukleinsäuren in toter Biomasse vornehmlich durch Bakterien (mikrobielle Destruenten) führt zur Bildung von Ammoniumionen bzw. Ammoniak.
- **4 = Nitrifikation.** Mikrobielle Umwandlung von Ammonium in Nitrit und Nitrat durch a) Nitrosomonas (Nitritbakterien, Nitritation) und b) Nitrobacter (Nitratbakterien, Nitratation)

a.
$$NH_{4^{+}} + 1 \frac{1}{2} O_{2} ---> NO_{2^{-}} + H_{2}O + 2 H^{+} \Delta H = -319 \text{ kJ/mol}$$

b. $NO_{2^{-}} + \frac{1}{2} O_{2} ---> NO_{3^{-}} \Delta H = -101 \text{ kJ/mol}$

- **5= Denitrifikation.** Bei der Denitrifikation wird Nitrat über Nitrit zu Stickstoffoxiden (NO, N_2O) und Stickstoff (N_2) umgewandelt (reduziert). Der Vorgang wird auch als Nitratatmung bezeichnet und läuft in anoxischem Milieu ab. $NO_3^- -> NO_2^- -> NO --> N_2O --> N_2$
- **6 = Nitratammonifikation.** Bei der Nitratammonifikation wird Nitrat zu Nitrit reduziert, das sich im Medium anreichert. Der Energie liefernde Elektronen-Transport endet damit. Das Nitrit wird dann auf dem Weg der so genannten Nitritreduktion zu Ammonium reduziert, das ins Medium abgegeben wird. $NO_3^- --> NO_2^- --> NO --> NH_2OH --> NH_4^+$

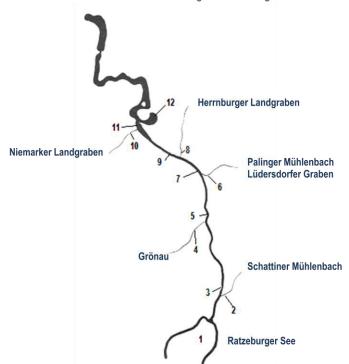
In von menschlichen Einflüssen unbeeinflussten Ökosystemen ist die Stickstoffeinspeisung über die den Luftstickstoff fixierende Mikroorganismen in der Regel die einzige Stickstoffquelle der Biozönose und begrenzt damit die Produktivität des Ökosystems.

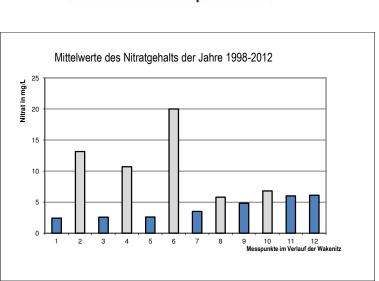
Die Nitratmessungen der Wakenitz und der in sie einmündenden Bäche belegen jedoch einen erheblichen Einfluss der Landwirtschaft auf die Stickstoffbelastung des Flusses. Die grauen Säulen zeigen die Nitratkonzentration in den Nebenbächen, die blauen diejenigen in der Wakenitz etwa 100 m nach Einmündung der Bäche. Es ist zu erkennen, dass die Bäche selbst eine deutlich höhere Stickstofffracht aufweisen als die Wakenitz selbst, deren aus dem Ratzeburger See abfließendes, mit einer geringen Konzentration an Nitrat belastetes Wasser das zusätzlich eingebrachte Nitrat jeweils verdünnt. Zwangsläufig steigen jedoch die Nitratwerte der Wakenitz mit jedem neu hinzukommenden Eintrag flussabwärts. Dies – zusammen mit der Tatsache, dass auch die Phosphatwerte im Verlauf der Wakenitz zunehmen - steigert die Produktivität des Flusses und führt zu einer intensiven Biomasseproduktion, die sich in einer hohen sommerlichen Phytoplankton- und Makrophytendichte äußert. Da die daraus resultierende tote Biomasse die Abbaukapazitäten der Destruenten überfordert, kommt es zu einer verstärkten Faulschlammbildung. Dieses könnte eine Ursache für den Schilfrückgang in der Wakenitz darstellen.

Aus diesem Grund wurden im Verlauf des Projektes Sedimentuntersuchungen an den Standorten vorgenommen und es werden regelmäßig relevante chemische Parameter des Schlamms bestimmt.

Die Bäche der Wakenitz

Messpunkte der jährlichen, chemischen Gewässergütebestimmung





Messpunkte:

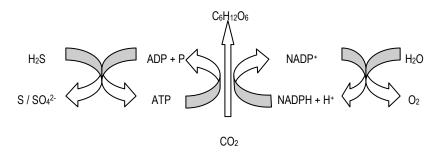
- 12 Kleiner See
- 11 Wakenitz 100 m nach Einmündung des Niemarker Landgrabens
- 10 Niemarker Landgraben
- 9 Wakenitz bei Müggenbusch
- 8 Herrnburger Landgraben
- 7 Wakenitz 100 m nach Einmündung des Palinger Mühlenbachs
- 6 Palinger Mühlenbach
- 5 Wakenitz 100m nach Einmündung der Grönau
- 4 Grönau
- 3 Wakenitz 100 m nach Einmündung des Schattiner Mühlenbachs
- 2 Schattiner Mühlenbach
- 1 Ratzeburger See

In Organismen kommt Schwefel hauptsächlich in reduzierter Form (Oxidationsstufe -2) in den Thiolgruppen (Sulfhydrylgruppen, -SH) von Aminosäuren (Methionin, Cystein) vor und ist damit für den Aufbau von Proteinen unentbehrlich. Disulfidbrücken, die durch enzymatische Wasserstoffabspaltung aus zwei Cystein–SH-Resten einer über Peptidbindungen verknüpften Aminosäurekette entstehen, fixieren Tertiärstrukturen von Proteinen. Auch in Coenzymen, wie z.B. Acetyl-CoA und Biotin sowie in Eisen-Schwefel-Zentren von Proteinen tritt Schwefel als Elementbaustein auf. Im Folgenden werden die Abkürzungen R-SH und R-S-R für S-haltige organische Verbindungen benutzt.

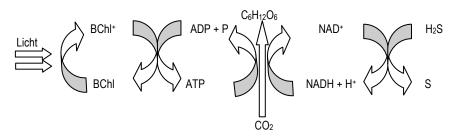
Mögliche Schwefelumsätze in der Wakenitz LICHT 1 = Sulfataufnahme 1 6 = Desulfurikation und reduktiver Einbau Biomasse Sulfat wird in anoxischem in organische Faulschlamm zu H₂S Verbindungen R-SH und R-S-R 7= Photoautotrophe 2 = Desulfuration Bakterien nutzen H₂S SO₄2 Abbau S-haltiger als H-Quelle zur Biomasse zu H₂S Zuckerbildung SULFURIKANTEN 3 = Chemische Oxidation in oxischem (aeoben) Milieu SO₄² Tote Biomasse 4 = Sulfurikation SCHWEFELPURPURBAKTERIEN H₂S wird in oxischem Milieu bakteriell zu Sulfat SO42-<u>5</u> = Bildung von Metallsulfiden in Faulschlamm **DESULFURIKANTEN** <u>5</u> FeS anoxischem Faulschlamm H₂S

Kurze Erläuterungen zu den Umwandlungsprozessen S-haltiger Stoffe:

- **1 = assimilatorische Sulfatreduktion.** Die Primärproduzenten nehmen Sulfat aus dem Wasser auf. Sulfat kommt ursprünglich aus verschiedenen Gesteinsarten (heute auch aus mineralstoffgedüngten Feldern), aus dem es durch Wasser herausgelöst wurde und wird. Sulfat muss dann reduziert werden, damit es in organische Verbindungen eingebaut werden kann
- **2 = Desulfuration.** Beim Abbau der schwefelhaltigen organischen Verbindungen durch Destruenten entsteht Schwefelwasserstoff (H₂S).
- 3 = Chemische Oxidation. Rein chemische Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Sulfat in oxischem Milieu.
- **4 = Sulfurikation.** Chemoautotrophe Bakterien benutzen Schwefelwasserstoff zur Oxidation, wobei die freigesetzte Oxidationsenergie in Form von ATP und NADPH + H*konserviert werden kann.



- **5 = Metallsulfidbildung.** Der aus der Desulfuration stammende Schwefelwasserstoff reagiert im Faulschlamm mit Metallionen zu schwer löslichen, dunkel bis schwarz gefärbten Metallsulfiden.
- **6 = Desulfurikation.** Sulfat wird von Desulfurikanten zu H₂S reduziert. Diese nutzen den Sauerstoff im Sulfat zur Oxidation von aufgenommenen organischen Stoffen; Sulfatatmung von obligat anoxischen Bakterien.
- **7 = Bakterielle Photosynthese.** Photoautotrophe Schwefelpurpurbakterien und grüne Schwefelbakterien nutzen den Schwefelwasserstoff als H-Quelle zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Zucker. (BChl = Bakteriochlorophyll)



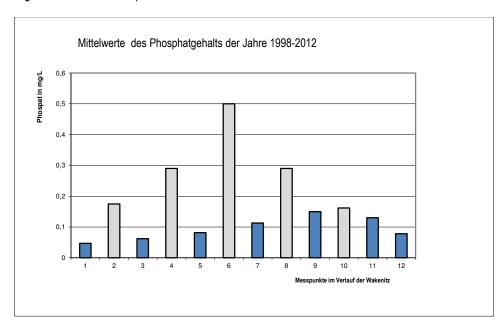
Mögliche Phosphorumsetzungen in der Wakenitz

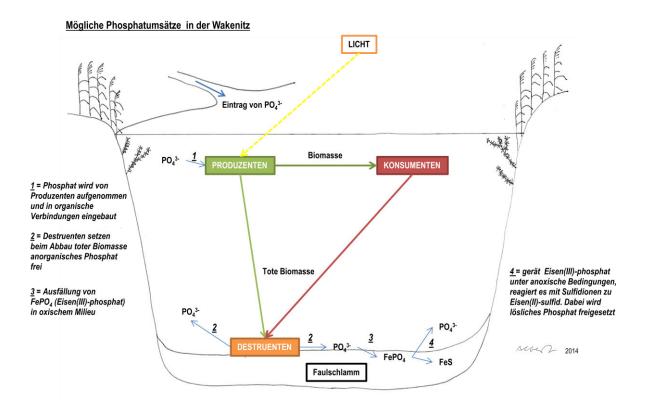
Dem Phosphor kommt in Form von ATP im Energiestoffwechsel und als Baubestandteil der Nukleinsäuren DNA und RNA in allen Lebewesen eine zentrale Rolle zu. Er tritt in diesen Verbindungen als Phosphatester bzw. in kondensierter Form auf. In der unbelasteten Natur befinden sich Phosphate, ähnlich wie Nitrate, nur in geringen Konzentrationen und beschränken damit die Produktivität von Ökosystemen (Minimumgesetz von Liebig).

Die globale anthropogene Einbringung von Phosphat in Form von Düngemitteln entspricht etwa dem 5-fachen Wert der natürlichen. Da ein Teil dieses Phosphats aus den landwirtschaftlichen Böden in natürliche Ökosysteme eingetragen wird, kommt es hier zu Eutrophierungserscheinungen.

Auch das Gewässersystem der Wakenitz leidet unter einem erheblichen Eintrag von Phosphat aus den landwirtschaftlich benutzten Böden in ihrem Wassereinzugsgebiet. Dieses belegen wiederum (vergl. Stickstoffumsetzungen) langjährige Messungen der Phosphatwerte der Wakenitz und ihrer in sie einmündenden Bäche, die in degradierter Form von Abwasserund Drainagerinnen in langen Abschnitten durch landwirtschaftlich genutzte Flächen fließen. (Lage der Messpunkte siehe unter Abschnitt Stickstoffumsetzungen)

Eine Beobachtung, die den Mineraldüngereintrag in die Wakenitz aus den zufließenden Bächen belegen kann, ist die Tatsache, dass nach Perioden mit länger anhaltenden Niederschlägen eine deutlich Trübung des Wasserkörpers des Flusses zu beobachten ist. Dies erklärt sich dadurch, dass der Regen landwirtschaftliche Böden erodiert und die abgeschwemmten Bodenpartikel mit ihrer Nährsalzfracht in der Wakenitz landen.





Neben den genannten Stoffen spielt für das Schilfwachstum auch **Silikat** als Zellwandbestandteil eine wichtige Rolle. Dieses gilt auch für das Wachstum der Kieselalgen, die im Phytoplankton der Wakenitz vor allem im Frühjahr und Herbst die Planktonbiozönose dominieren.

Regelmäßige Bestimmungen der Silikatwerte durch Schüler unserer Schule zeigen, dass offensichtlich an diesem Nährsalz auch kein Mangel herrscht.

[N₂ = molekularer Stickstoff; NH₃ = Ammoniak; NH₄+ = Ammoniumion; NO₂- = Nitrition; NO₃- = Nitration; CH₄ = Methan, Sumpfgas; PO₄3- = Phosphation; FePO₄ = Eisen(III)-phosphat; O₂ = molekularer Sauerstoff; CO₂ = Kohlenstoffdioxid; H₂S = Schwefelwasserstoff; SO₄2- = Sulfation; FeS = Eisen(II)-sulfid]