Die Wirkung von NTA auf das Wachstum des Phytoplanktons unter besonderer Berücksichtigung des Eisens als Mikroelement

VON HANSRUDOLF BÜRGI

Eidg. Technische Hochschule Zürich
Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie¹

Manuskript eingegangen am 15. April 1974

ABSTRACT

The Effects of NTA on the Growth of Phytoplankton with Particular Consideration Given to Iron as a Microelement

While NTA or iron may stimulate phytoplankton photosynthesis on a short-term basis in the mesotrophic Lake of Lucerne, they impede this process in the eutrophic Greifensee. After a few days, however, this reaction tapers off. It is therefore highly unlikely that iron enters into play as a growth-limiting factor; the iron which inevitably gets into lakes through wastewater treatment plant effluents as a result of tertiary treatment (precipitation with Fe^{3+}) will not have a long-term stimulating effect on plankton production. Both iron – through adsorption – and NTA – through chelation – reduce the supply of free ions of various metals, especially copper. Since, on the one hand, these free ions are needed for plankton growth and, on the other, have a toxic effect even in small quantities ($\mu\text{g/l}$), the medium can, through addition of iron or NTA, be disintoxicated or the trace metals limited, with corresponding increase or curtailment of algal production. The different patterns for the two lakes examined can be explained by the influence of the natural organic materials, found in each particular lake, on the free ions.

INHALTSVERZEICHNIS

A. Allgemeiner Teil	2
1. <i>Einleitung und Problemstellung</i>	2
2. <i>Das Abbauverhalten von NTA</i>	4
3. <i>Störungen des Klärbetriebs durch NTA</i>	5
4. <i>Das Vorkommen von NTA in der Umwelt</i>	6
4.1 Vorkommen in der Natur.	6
4.2 Toxizität des NTA	6

¹) Die Arbeit wurde an der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf, ausgeführt.

4.3	Die Wirkung des NTA in natürlichen Gewässern	7
5.	<i>Die biologische Wirkung anderer (künstlicher und natürlicher) Komplexbildner</i>	7
6.	<i>Die Rolle des Eisens und anderer Spurenmetalle in natürlichen Gewässern (Vorkommen, Lösungsbedingungen, Eisenkreislauf im eutrophen See, physiologische Wirkung und Toxizität)</i>	8
B.	Material und Methoden	12
1.	<i>Probstellen</i>	12
2.	<i>Experimentelle Methodik</i>	13
3.	<i>Analytische Methoden zur Wasseruntersuchung</i>	15
4.	<i>Sedimentanalyse</i>	16
5.	<i>Biologische Methoden</i>	16
C.	Experimente und Resultate	17
1.	<i>Versuchsdisposition</i>	17
2.	<i>Resultate Vierwaldstättersee</i>	17
2.1	Physikalische Daten	19
2.2	Chemische Daten	20
2.3	Sedimentuntersuchung	21
2.4	Biologische Daten	22
2.5	Düngexperimente (Vierwaldstättersee)	28
2.6	Die Wirkung der einzelnen Zusätze auf die Entwicklung des gesamten Phytoplanktons	30
2.7	Die Wirkung der Zusätze auf die Entwicklung der einzelnen Phytoplanktonarten . .	32
3.	<i>Resultate Greifensee</i>	34
3.1	Physikalische Daten	34
3.2	Chemische Daten	36
3.3	Eisenkreislauf im Greifensee (Stelle «Profil»)	37
3.4	Sedimentuntersuchung	39
3.5	Biologische Daten	40
3.6	Düngexperimente (Greifensee)	46
3.7	Die Wirkung der Zusätze auf die Entwicklung der einzelnen Phytoplanktonarten . .	54
D.	Diskussion	54
1.	<i>Methodik</i>	54
1.1	Versuchseinrichtung	54
1.2	NTA-Analytik	56
2.	<i>Resultate und Experimente</i>	57
3.	<i>Schlussfolgerungen</i>	60
E.	Zusammenfassung	61
	Literaturverzeichnis	64

A. Allgemeiner Teil

1. Einleitung und Problemstellung

Der vermehrte Gebrauch von phosphorhaltigen Substanzen hat in den letzten Jahrzehnten die Phosphatbelastung der Binnengewässer Europas wesentlich erhöht. Wie in zahlreichen Anreicherungsexperimenten und anderen Untersuchungen nachgewiesen wurde, ist in vielen Seen Phosphor der wachstumsbegrenzende Nährstoff für das Phytoplankton [4, 40–42, 71, 73, 141, 145]. Die grosse Phosphatlast in den

Abwässern gilt deshalb als Hauptursache für die (beschleunigte) Eutrophierung der Gewässer.

Da 35–65% des Abwasserphosphats aus Detergentien stammen [97], sind schon einige Versuche unternommen worden, die kondensierten Phosphate durch andere Stoffe zu ersetzen. Neben der relativ teuren Zitronensäure bietet sich NTA (Nitrilotriacetat) als phosphatfreier Ersatzstoff in den Waschmitteln an.

Viele Nationen, darunter die USA und Kanada, erachten es als notwendig, die Phosphatgehalte der Waschmittel zu reduzieren, um vor allem eine schnellwirksame Reduktion der Phosphattrophierung zu erreichen. Schweden hat in Verträgen mit der Waschmittelindustrie den gewichtsmässigen Anteil der Waschmittelposphate auf 7,5% gesenkt, Kanada reglementiert den Phosphatgehalt gesetzlich auf 2,2%. In den USA besteht zurzeit (1974) noch kein nationales Gesetz, einzig 5 Staaten und 47 Gemeinden reglementieren den Phosphatanteil der Waschmittel. Über die Verwendung von Ersatzprodukten existieren in keinem Land Vorschriften. Alle phosphatfreien Produkte, die weniger schädlich sind als Phosphor, sind erlaubt.

Waschmittel auf NTA-Basis werden schon seit 1968 verkauft. In Schweden repräsentieren sie 15–20% des Marktes. In den andern europäischen Ländern sind sie bedeutungslos. In Kanada enthalten 49% aller Waschmittelprodukte NTA (gewichtsmässig entspricht das etwa 8% der verkauften Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel). Die Regierungen Schwedens und der USA fördern den NTA-Verkauf nicht. In einem Government-Report wurde 1971 vor einem vermehrten Ersatz der Waschmittelposphate durch NTA gewarnt [50]. Anlass zu diesem Report gaben Experimente mit Mäusen und Ratten, bei denen die Injektion hoher Dosen NTA zusammen mit Kadmium und Quecksilber zu Geburtsschäden führte. Obwohl im Report festgehalten wird, dass keine Beweise bestehen, wonach die bisherige Verwendung von NTA zu irgendwelchen biologischen Schäden geführt habe, ist in den USA das NTA als möglicher Ersatzstoff für die synthetischen Phosphate zumindest vorläufig vom Markt verdrängt.

Aus waschtechnischen Gründen zieht die Waschmittelindustrie das Pentatrium-triphosphat dem NTA vor. Als Sequestrieremittel und als Komplexbildner ist es dem NTA überlegen: Einerseits kann NTA eine Kalkausfällung beim Waschprozess nicht völlig verhindern, andererseits ist NTA ein zu starker Komplexbildner. Durch seine Fähigkeit, Metalle zu chelieren, soll NTA die Korrosion der Waschmaschinen begünstigen. Es kann auch Gewebe entfärben, die mit Metallkomplexfarben imprägniert sind [12].

Aus der Sicht des Gewässerschutzes könnte NTA ein befriedigender Ersatz für die Phosphate sein, denn NTA ist, im Gegensatz zum Phosphor, kein primärer Nährstoff des Phytoplanktons. Sein Abbauverhalten ist bekannt (siehe Kapitel 2). Hingegen ist noch nicht abgeklärt, inwiefern NTA als Komplexbildner aktiv in den Stoffhaushalt eines Sees einzugreifen vermag. Das Phytoplankton ist auf ein Minimum an Spurenelementen angewiesen. Ob die Algen indessen Metallionen oder ihre

Komplexe vorziehen, ist nur zum Teil bekannt. Jedenfalls könnte NTA die Löslichkeitsgleichgewichte der im Wasser befindlichen Metalle entscheidend verändern und dadurch nach dem Liebigschen Minimumskonzept im Sinne von MITSCHERLICH [87] das Pflanzenwachstum in jenen Fällen beeinflussen, wo ein Spurenelement wachstumsbegrenzend oder -kontrollierend wirkt. Dies könnte z.B. im Falle des Eisens zutreffen. Dieses Metall ist in sauerstoffreichen, karbonathaltigen Gewässern nur in der Größenordnung von $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ echt gelöst [124]. Ein vermehrter Eiseneintrag ins Seewasser als Folge der NTA-Verwendung oder als Folge der Phosphatfällung durch Eisensalze in Kläranlagen könnte die Produktionsbiologie des Planktons wesentlich verändern. NTA ist durchaus nicht der einzige Komplexbildner, der die kondensierten Phosphate ersetzen könnte. Ungeachtet dessen, ob sich NTA in den Waschmitteln als Ersatzstoff durchsetzen wird oder nicht, sind die Resultate der vorliegenden Arbeit – unter Berücksichtigung der betreffenden chemischen Affinitäten – auch für andere Ersatzprodukte interpretierbar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkung von NTA- und Eisenzugaben auf die Phytoplankton-Biomasse unter möglichst natürlichen Bedingungen zu erfassen. Sie soll damit Aufschluss geben, ob geplante Abwassersanierungsmassnahmen, wie etwa die Einführung der dritten Reinigungsstufe in allen Kläranlagen im Einzugsgebiet der Seen, eventuell negative Folgen haben könnten.

2. Das Abbauverhalten von NTA

Die schweizerische «Verordnung über die Abbaubarkeit von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln» vom 19. Juni 1972 sieht vor, dass organische Bestandteile biologisch abbaubar sein müssen [117]. Publikationen zahlreicher Laboratorien stimmen überein, dass NTA bei den im Abwasser zu erwartenden Konzentrationen (kleiner als 50 mg l^{-1}) aerob abgebaut wird [15, 17, 62, 75, 100, 107, 122, 137, 142]. Die Abbauprodukte sind CO_2 , H_2O und NH_3 oder NO_3 . Eine gute Belüftung begünstigt den Abbau, denn die vollständige Mineralisierung verlangt pro 1000 mg NTA 1090 mg O_2 bzw. 753 mg, wenn die Nitrifizierung nur bis zur Ammoniumstufe geht [64]. Unter total anaeroben Verhältnissen findet auch über längere Zeit hinweg kein Abbau statt [55]. Allerdings gestattet NO_3 als Elektronenakzeptor gewissen Bakterien auch ohne gelösten Sauerstoff eine Verwertung des NTA als C-Quelle [32]. Die enzymatische Zersetzung beginnt erst nach einer 1- bis 2wöchigen Adaptationszeit. Die Wirkung der mechanischen Reinigungsstufe ist vernachlässigbar, denn die Adsorption des NTA an Schlammflocken, wie sie von BOUVENG et al. [15] beschrieben wurde, konnte von SHUMATE et al. [122] und GUDERNATSCH [52] nicht bestätigt werden. Die Bedingungen für einen weitgehend vollständigen Abbau lassen sich – als Ergebnis verschiedener Abbautests – in folgender Weise formulieren:

Eine *Belebtschlammanlage* mit einer adaptierten Mikroorganismen-Population ist in der Lage, innerhalb von 3 Stunden Verweilzeit etwa 10 mg NTA/l zu 90% und mehr abzubauen, vorausgesetzt, dass Sauerstoff- und Temperaturverhältnisse optimal sind und die Anlage nicht durch organische Stoffe überlastet ist (Konkurrenzreaktionen) [28, 64, 107, 122, 137, 142]. Bei fluktuierendem NTA-Zufluss sinkt die Abbaurate zeitweise unter 80% [122].

Beim *Tropfkörpersystem* erscheinen bei einer Anfangskonzentration von 4 bis 20 mg NTA/l rund 10% als Restgehalt im Abfluss [17, 62].

In *Seen und Flüssen* geht der enzymatische Abbau weiter, aber die Bedingungen für einen vollständigen Abbau (genügend Sauerstoff und Temperaturen über 10°C) sind nicht überall gewährleistet [28, 37, 55, 122, 142]. Der Abbau anderer organischer Verbindungen wird durch NTA nicht gestört. Selbst hohe Dosen von NTA (250 bis 500 mg/l) wirkten auf Bakterien der Gattung *Pseudomonas*, Algen der Gattung *Scenedesmus* bzw. *Chlorella* sowie Protozoen der Gattung *Colpoda* nicht toxisch, so dass die Selbstreinigung der Gewässer bei den zu erwartenden NTA-Konzentrationen nicht beeinträchtigt wird [20, 102]. Es scheint, dass die Kapazität des NTA-Abbaus durch Reaktionen innerhalb der Zellmembran bestimmt wird [122]. Innerhalb gewisser Grenzen verläuft der Abbau zeitlich linear im Sinne einer Reaktion 0. Ordnung [142].

3. Störungen des Klärbetriebs durch NTA

In absehbarer Zeit dürfte die bis anhin empfohlene dritte Reinigungsstufe in den Kläranlagen im Einzugsgebiet der Schweizer Seen gesetzlich verankert werden, d.h. simultan oder succedan mit der biologischen Stufe muss eine Phosphatelimination durchgeführt werden [30].

Als Fällungsmittel dienen heute vor allem Fe^{3+} -Chlorid und Aluminiumsulfat. Die Phosphatfällung wäre auch nach einem endgültigen Ersatz der Waschmittelposphate durch NTA notwendig, denn die Elimination der Waschmittelposphate stellt keine Alternative zur dritten Reinigungsstufe dar. Beide Massnahmen ergänzen sich:

- Mit dem Ersatz der Polyphosphate in den Waschmitteln wird die Phosphatlast überall verringert, allerdings nur um den Betrag, den die Waschmittelposphate heute ausmachen.
- Mit der dritten Reinigungsstufe kann zwar eine 90prozentige Elimination des Gesamtposphors im Abwasser erreicht werden, aber der Ausbau der Gewässerschutzanlagen benötigt Zeit. Als erwünschter Nebeneffekt der dritten Reinigungsstufe hat sich die adsorptive Mitfällung von Schwermetallen und organischen Stoffen erwiesen.

Das NTA kann durch Chelierung der Abwasserschwermetalle und der Fällungsmittel den Klärbetrieb beeinflussen. Die Wirkung ist aber nur dann spürbar (Fällung von Cu und teilweise von Pb gehemmt), wenn keine an NTA adaptierte Bakterienflora vorhanden ist [93]. DUTHIE konnte zeigen, dass NTA auch dann abgebaut wird, wenn es als Komplex mit Ca, Cd, Co, Hg, Mn, Ni, Pb und Zn einer adaptierten Belebtschlammanlage zugeführt wird [26]. GUDERNATSCH und CHAU hingegen finden den Abbau der Cu- und Ni-Komplexe gehemmt [19, 52], während übereinstimmend mit SWISHER et al. [137] der Fe-NTA-Komplex vollständig abgebaut wird. Um eine Verschleppung von Ni und Cu in natürliche Gewässer zu vermeiden, müsste daher ihre einwandfreie Abscheidung am Entstehungsort mit der Einführung des NTA parallelgehen.

Die Phosphatfällung wird durch realistische Mengen NTA (1–10 mg/l) bei der Verwendung von Aluminiumsulfat nur gering gestört [15]. Grössere Wirkung zeigt das NTA bei der Phosphatfällung mit Eisensalzen. Um in einer Anlage mit 25 mg NTA/l im Zufluss von einer gleichbleibenden P-Ausgangskonzentration gleiche Restphosphatlast zu erreichen, braucht GUDERNATSCH [52] 30–50 % mehr Fällungs-

mittel. Da die Ausgangskonzentration nach erfolgtem Ersatz der Waschmittelposphate durch NTA wesentlich geringer wäre und die Versuchsanlage Gudernatschs nicht den Klärverfahren schweizerischer Abwasserreinigungsanlagen entspricht, müssen diese Zahlen aber mit Vorsicht interpretiert werden, besonders wenn man den von Gudernatsch selbst beobachteten völligen Abbau des Fe-NTA-Komplexes in Betracht zieht.

4. Das Vorkommen von NTA in der Umwelt

4.1 Vorkommen in der Natur

Nach einem vollständigen Ersatz der Waschmittelposphate durch NTA müssten rund 3000–4000 t NTA pro Jahr abgebaut werden. Beim heutigen Stand der Gewässerschutzmassnahmen in der Schweiz werden im Landesdurchschnitt etwa 45% der Siedlungsabwässer in Kläranlagen gereinigt [29]. Da der NTA-Abbau in einer gut gewarteten zweistufigen Kläranlage etwa 90% beträgt, würden jährlich rund 1600 bis 2200 t NTA bleiben, die in Vorflutern, Faulgruben, häuslichen Kleinklärgruben usw. abgebaut werden müssten. Da die Voraussetzungen für einen vollständigen Abbau nicht immer gewährleistet sind, könnten sich, örtlich und zeitlich begrenzt, grössere Mengen NTA akkumulieren [25]. Stabilere Cu- und Ni-Komplexe des NTA könnten sich auch im sauerstoffhaltigen Seewasser längere Zeit akkumulieren [33]. Bei Kontakt mit Sediment kann das NTA Schwermetalle lösen [51, 123]. Mit mathematischen Modellen kann errechnet werden, dass schon 0,1 mg NTA/l zu deutlichen Rücklösungen von Kupfer aus dem Sediment führen muss [88]. In – allerdings meteorologisch gestörten – Feldexperimenten erhielten CHAU et al. erhöhte Eisen- und Zinkwerte und weniger deutlich auch erhöhte Ni- und Cu-Konzentrationen durch Rücklösung aus dem Sediment, wenn 0,5–10 mg/l NTA zugefügt wurden [19].

Wenn man zur Trinkwasserversorgung auf NTA-führendes Wasser angewiesen ist, muss es entsprechend aufbereitet werden; Aktivkohlefilter beispielsweise lassen NTA passieren. Von 279 analysierten Trinkwasserproben in den USA enthielten freilich bloss 6 Proben messbare (25–125 µg/l) NTA-Konzentrationen [5]. In Kanada enthielten von 50 Proben nur 4 einen NTA-Gehalt über 25 µg/l, die höchste Konzentration lag in dieser Meßserie bei 55 µg/l. Da die Analysen im Winter gemacht wurden, stellen die Zahlen Maximalwerte dar, weil tiefe Temperaturen den NTA-Abbau verlangsamen [75].

4.2 Toxizität des NTA

Akute Toxizität: Die akute Toxizität des NTA ist niedrig. Viele Invertebraten und eine Reihe von Fischen, Amphibien und Säugern, aber auch Algen und Pilze wurden getestet. Die Konzentration, bei der 50% der Organismen überleben, liegt durchwegs zwischens 100 mg/l und mehr als 10 g/l bei aquatischen Organismen bzw. 1000–2000 mg/kg Körpergewicht für Rhesusaffen und 5000 mg/kg beim Hund, wenn das NTA oral verabreicht wird [5, 31, 65, 75, 102, 140]. Todesursache war bei vielen Tieren der veränderte pH-Wert, nicht das NTA an sich [39, 75].

Chronische Toxizität: Die chronische Toxizität beginnt bei bedeutend tieferen NTA-Konzentrationen, aber immer noch über 300 ppm in der Nahrung bzw. 20 mg/l Trinkwasser [75]. EPSTEIN befürchtete, dass NTA durch seine Abbauprodukte (sekundäre Amine) stark karzinogene Nitrosoverbindungen bilden könnte und damit

chronisch toxisch würde [33]. Experimentell konnten WARREN und MALEC nachweisen, dass die Zwischenprodukte des NTA-Abbaus ihrerseits zufriedenstellend abgebaut werden und nicht akkumulieren [147]. Die Abbaustudien wurden mit Flusswasser aus dem Detroit River und Meramec River betrieben. Leider fehlen Langzeitexperimente über die chronische Toxizität [140].

Toxizität der Metallchelate des NTA: Die Schwermetalle, die stabile Komplexe mit NTA bilden, sind in der Ionenform bedeutend giftiger als im chelierten Zustand [31, 75, 127]. Subkutan injiziertes NTA steigert bei Ratten die Toxizität von gleichzeitig eingespritzten Schwermetallionen; oral verabreicht haben diese Schwermetalle (Cd, Hg) hingegen mit und ohne zusätzlicher oraler Aufnahme von NTA schwächere oder gleiche Wirkung [75, 112]. Für die menschliche Sicherheit sind aber nur letztere Ergebnisse von Bedeutung. Studien mit ^{14}C -markiertem NTA an Ratten zeigten, dass weniger als 1% des zugefügten NTA im Körper abgebaut wurde und als markiertes CO_2 in Erscheinung trat, der Rest wurde quantitativ mit Urin und Exkrementen ausgeschieden [85].

4.3 Die Wirkung des NTA in natürlichen Gewässern

Die zahlreich durchgeführten Toxizitätstests weisen auf das zentrale, durch die erwähnte Publizität in Nordamerika allerdings künstlich hochgespielte NTA-Problem hin: Die Sicherheit des Menschen [5]. Bis heute blieben aber die ökologischen Aspekte einer Zufuhr von NTA (oder anderen Fremdstoffen) in natürliche Gewässer stark vernachlässigt. Zwar wurden einige Arbeiten publiziert, in denen In-vitro-Düngexperimente mit Algenkulturen beschrieben wurden, wobei auch häufig See- oder Meerwasser als Kulturlösung verwendet wurde; aber auch hier wurden neben kinetischen Kriterien gerade die ökologischen Wechselwirkungen eines natürlichen Biotops unberücksichtigt gelassen [20, 34, 38, 91, 109]. Die Resultate vieler Autoren widersprechen sich, sowohl Hemmung als auch Förderung des Algenwachstums wird beobachtet. In Küstengebieten kann NTA durch seine Abbauprodukte eutrophierend wirken, weil hier oft Stickstoff wachstumslimitierend ist [34].

5. Die biologische Wirkung anderer (künstlicher und natürlicher) Komplexbildner

Künstliche Komplexbildner: Während die endgültige Einführung von NTA in Waschmitteln noch im ungewissen bleibt, verwendet man schon seit vielen Jahren ÄDTA (Äthylendiamin-tetraacetat) als Stabilisator in (allerdings geringen) Mengen von 1 bis 2% in den Waschmitteln. ÄDTA hat dort im weiteren die Aufgabe, durch Komplexbildung Metalle im Schmutz herauszulösen. ÄDTA hat vergleichbare Eigenschaften wie NTA; so kann es in höheren Konzentrationen Metalle aus dem Seesediment lösen und ihre Anionen freisetzen. Der Abbau des ÄDTA verläuft schnell, und es unterliegt zudem einem Photozerfall [131], daher wird kaum je in der Natur eine Akkumulierung dieses Komplexbildners auftreten. In Experimenten mit Algen und anderen Pflanzen bewirkt ÄDTA eine deutliche Stimulierung des Wachstums; es scheint für die Kultur gewisser Algenarten geradezu unentbehrlich [68, 69, 109, 148]. Der wachstumsfördernde Effekt kann durch zwei Hypothesen erklärt werden:

1. Spurenmetalle (z.B. Eisen) werden in einen Zustand gebracht, in dem sie von der Algenzelle besser verwertet werden.

2. ÄDTA entgiftet das Milieu der Algenkulturen durch Herabsetzen des Angebots

an freien Ionen von Cu und anderen Metallen; schon die aus Salzen und dest. Wasser hergestellten Nährlösungen enthalten genügend Cu, um für einzelne Algen giftig zu wirken. STUMM nennt in einem Referat NTA und ÄDTA «quacksalberische Heilmittel», weil sie sowohl für die Herabsetzung des Angebots an Metallen – mit resultierender Toxizitätsverminderung – als auch zur Erhöhung des Angebots an Metallen empfohlen werden. Beide Auffassungen wurden experimentell belegt [22, 67, 89, 129]. Ein Rechnungsmodell zeigt, dass in der Natur 10^{-5} M ÄDTA das Eisen (10^{-6} M) nicht am Ausfallen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hindern kann, wenn Ca^{2+} mit einer Konzentration von 10^{-3} M, entsprechend etwa den natürlich vorkommenden Mengen, bei einem pH von 7 bis 8 vorliegt [134]. Die Hypothese 1 ist damit in der Natur nur bedingt anwendbar; möglicherweise stabilisiert ÄDTA eine Kolloiddispersion mit Teilchengrößen unter 100 Å Durchmesser, aber es cheliert Eisen nur zu einem geringen Teil.

Verschiedene Komplexbildner zeigen eine unterschiedliche Wirkungsweise. BARBER et al. konnte mit ÄDTA das Algenwachstum steigern, während er mit Glycin und Nocardamin, einem Komplexbildner, der dank seiner sterischen Struktur spezifisch Fe^{3+} cheliert, die Photosynthese verringerte (zit. in STUMM [134]).

Natürliche Komplexbildner: Organische Stoffe natürlicher Gewässer setzen sich in erster Linie aus exkretierten Stoffwechselprodukten der Algen zusammen: Aminosäuren, Fettsäuren, Kohlehydraten, Toxinen u.a. [36, 45, 78, 94]. Je nach Art des Einzugsgebiets des Gewässers kommen ferner auch mehr oder weniger Fulvinsäuren und Huminsäuren vor. SHAPIRO nennt diese organischen Stoffe zusammenfassend «gelbe Säuren» [121]. Viele der zuerst genannten Verbindungen kommen dissoziiert im Gewässer vor. Wieweit die organischen Stoffe in der Lage sind, Kationen zu chelieren, ist nur zum Teil bekannt [27, 66]. Ebenso ist ungewiss, ob einzelne Kationen durch spezifische Affinitäten bevorzugt werden. Die Vielzahl möglicher organischer Verbindungen lässt eher den Schluss zu, dass die Konzentration der Kationen eine wichtigere Rolle spielt als die Affinitäten. Die Konzentration der organischen Stoffe variiert nach OHLE von 0,1 in oligotrophen bis 3 mg/l in eutrophen Seen [95]. Im Greifensee, einem hocheutrophen Gewässer, konnten im Sommer 1971 zwischen 5 und 6 mg/l totaler organischer C (TOC) im filtrierten Wasser gemessen werden. Die biologische Wirkung der organischen Stoffe ist vergleichbar mit der Wirkungsweise künstlicher Komplexbildner. Eine Beobachtung von BARBER und RYTHYER veranschaulicht das: Wenn bei der Zirkulation vor Peru marines, nährstoff- und spurenmittelreiches Tiefenwasser aufsteigt, läuft die Planktonproduktion zunächst langsam an und wird erst beschleunigt mit der Ausscheidung von organischen Exkretionsprodukten oder durch Zugabe von ÄDTA [8].

Einige Algen sind fähig, organische Stoffe direkt im Zellstoffwechsel auszunutzen und sich davon teilweise zu ernähren [35, 36, 45, 103], dadurch können Produktionssteigerungen zustande kommen.

6. Die Rolle des Eisens und anderer Spurenmetalle in natürlichen Gewässern (Vorkommen, Lösungsbedingungen, Eisenkreislauf im eutrophen See, physiologische Wirkung und Toxizität)

Trotz riesigen Vorkommen auf der Erde findet man im Wasser des Ozeans und der meisten Seen nur Spuren von Eisen [59]. Auch in einem hocheutrophen See enthält sauerstoffhaltiges, karbonatreiches Wasser kaum mehr als 0,1 mg/l Fe.

Davon ist wiederum nur ein geringer, variierender Teil membranfiltrierbar. Von der Gesamteisenkonzentration des Filtrats ist schliesslich nur eine Spur echt gelöst.

Viele Differenzen zwischen analytisch gemessenen Eisenwerten und den theoretischen Berechnungen (scheinbare Übersättigung) rühren nur daher, dass gewisse analytische Methoden filtrierbare, partikuläre Eisenverbindungen aufschliessen und als gelöste Ionen miterfassen. Aber auch die Löslichkeitsberechnung kann zu Fehlern führen, wenn die zwei- und dreiwertigen Eisenhydroxokomplexe vernachlässigt werden (SRUMM und LEE [135]). Die Lösung und Fällung des Eisens im Wasser steht in engem Zusammenhang mit Reduktions- und Oxidationsprozessen.

In karbonathaltigen Gewässern stammt die lösliche Komponente fast ausschliesslich vom zweiwertigen Eisen [124]. Zweisewertiges Eisen ist in der Gegenwart von Sauerstoff unbeständig. Die Oxidation zu schwerlöslichem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vollzieht sich äusserst leicht. Aus diesem exergonischen Prozess bezieht eine ganze Organismengruppe («Eisenbakterien») die Energie zur Chemosynthese. Um absinkendes Ferrihydroxid in sauerstofflosem Wasser wieder zu lösen, ist ein Reduktionsmittel notwendig. Reduzierende Agentien, z.B. Schwefelwasserstoff, können bei der Faulung absinkender, organischer Substanzen entstehen. Das Eisen wird nach der Reduktion entweder lösliches Eisenbikarbonat oder unlösliches Eisensulfid bilden. Das Gleichgewicht zwischen Eisenbikarbonat und Eisensulfid ist stark pH-abhängig. Je höher der pH-Wert und die H_2S -Konzentration ist, desto mehr ist das Gleichgewicht auf die Seite des Eisensulfids verschoben. Unter pH 7 wird bei einer H_2S -Konzentration von 2 mg/l praktisch nur Bikarbonat gebildet [96].

Ferrihydroxid bestimmt die Löslichkeit des dreiwertigen Eisens. Es kann als folgende Verbindungen auftreten: Amorphes Fe^{3+} -Hydroxid, Eisenoxidhydroxid und Eisenoxid. Fe^{3+} -Hydroxid steht in der soliden Phase mit undissoziiert verteiltem, molekularem (nicht echt gelöstem) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Gleichgewicht [74]. Im neutralen pH-Bereich ist die Löslichkeit nicht abhängig von der Hydroxid-Ionenkonzentration, und auch Phosphat hat keinen Einfluss auf die Löslichkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_3$, solange die Konzentration des anorganischen Phosphats 10^{-4} M/l nicht übersteigt.

Dreiwertiges Eisen hat eine starke Neigung, Hydroxokomplexe zu bilden. Diese Komplexe gehen leicht Polymerisationsreaktionen ein, wobei die elektrische Ladung der entstehenden Kolloide vom pH abhängt. So entstehen im sauren Bereich positiv geladene, im alkalischen Bereich negativ geladene Partikeln [135]. Grössere Mengen negativ geladener organischer Schutzkolloide (z.B. Stärke, Proteine) können die Koagulation und damit das Ausfallen des Eisenhydroxids verhindern. Organisches Material (z.B. Huminsäuren und Ligninderivate) kommt oft gleichzeitig mit hohen Eisenkonzentrationen vor. Dieses gemeinsame Auftreten kann durch Komplexbildung verursacht sein. Eisenkomplexe sind denn auch die Ursache für die gelbe Farbe dieses Wassers [121, 134].

Der Eisenkreislauf im eutrophen See: Der Eisenkreislauf in einem oligotrophen See ist offen; der hier vorhandene Sauerstoff im Tiefenwasser verhindert eine Rücklösung des sedimentierten Eisens. Der Eisenkreislauf in einem eutrophen Gewässer ist dagegen teilweise geschlossen.

Die physiologische Wirkung des Eisens und anderer Spurenmetalle: Eisen ist Bestandteil der Cytochrom-Moleküle und des Ferredoxins und spielt damit eine zentrale Rolle im Energiestoffwechsel der Pflanzenzelle; es ist daher prinzipiell

Abb. 1. Der Eisenkreislauf eines eutrophen Sees nach STUMM [135].

Fig. 1. Iron cycle in a eutrophic lake according to STUMM [135].

denkbar, dass es – bei Mangel – das Wachstum limitieren kann. Bei höheren Pflanzen bewirkt ein Eisendefizit die Mangelkrankheit «Eisenchlorose»; die Blätter sind nicht chlorophyllgrün, sondern gelblich [86]. In vielen Nährstofftests bewirkte eine erhöhte Eisenzugabe eine Steigerung der Primärproduktion [58, 82, 119]. Wird Meerwasser als Kulturmedium verwendet, so kann die Steigerung der Photosyntheserate nach Eisenzugabe besonders deutlich verfolgt werden. In erster Linie sind es Diatomeen und Chlorophyceen, die auf ein zusätzliches Eisenangebot positiv reagieren [6, 46, 83]. Da im offenen Ozean neben Eisen auch Phosphor in Konzentrationen unter $10 \mu\text{g/l}$ vorliegt [13, 84], bringt eine Phosphatdüngung ebenso eine Steigerung der Assimilationsrate, allerdings mit einer Verzögerung von einigen Tagen gegenüber der Eisendüngung.

Wenn nun sowohl Eisen- wie Phosphatdüngung bei den gleichen Algenarten zu einer Steigerung der Photosyntheserate führt, muss gefolgert werden, dass keines der beiden Elemente das Wachstum begrenzt, oder aber, dass die Düngung des einen Stoffes (Eisen) zu besserer Resorption des andern (Phosphat) führt.

Eine mögliche Erklärung ist im Experiment von MENZEL et al. zu finden, in wel-

chem Eisenzusätze eine unmittelbare Produktionssteigerung verursachten, während bei Phosphatzusatz die vergleichbare Wachstumszunahme um einige Tage verzögert war. Der Zusatz von Aluminium schliesslich ergab, wenn auch etwas weniger deutlich, die gleiche Reaktion wie durch Eisen. Da Aluminium kein Nährstoff ist, muss eine indirekte Wirkung angenommen werden. Eisen(III)- und Aluminium(III)-Oxide und -Hydroxide sind starke Adsorbentien und wirken als Ionentauscher [21, 72]. Je nach dem pH-Wert adsorbieren sie Kationen (alkalisch) oder Anionen (sauer) [139]. Organische Stoffe können durch Dispergierung diese Austauschkapazitäten vergrössern [134].

Versuche mit Algenkulturen in geschlossenen Flaschen sind für die Erforschung der optimalen Spurenmetallkonzentration ungeeignet [16]. Die geringen Metallspuren, welche vielleicht in der Natur genügen würden, werden in den Batch-Experimenten rasch aufgebraucht oder an der Gefässwand adsorbiert [22, 131]. Mit einer vermehrten Zugabe ist es sodann noch möglich, für gewisse Spurenelemente eine scheinbar limitierende Funktion nachzuweisen. Andererseits gibt es im Plankton Spezialisten, welche P, N oder Fe speichern und monatelang in Nährlösungen wachsen, welche diese Elemente nicht enthalten [48, 106]. Die Frage, in welchem Zustand die Spurenmetalle für den Organismus besser verfügbar sind, ob partikulär, gelöst oder cheliert, wird von verschiedenen Autoren verschieden beantwortet [46, 63, 82, 106, 131, 138]. Dank modernen Analysengeräten, mit denen geringste Mengen von Metallen quantitativ einwandfrei erfassbar sind, ist die Information über Effekte der Spurenelemente in letzter Zeit wesentlich besser geworden. GOLDMAN [48] fand in 82% von insgesamt 278 Seen Kaliforniens, Neuseelands, Afrikas und Alaskas, dass irgendein Spurenelement (mitunter auch Eisen) das Planktonwachstum begrenzte.

Die Zellinhalte der Blaualge *Microcystis* führen in der Natur genügend Eisen und Mangan, um maximales Wachstum zu garantieren. Die kritischen Konzentrationen wurden in ÄDTA-haltigen Medien von GERLOFF und SKOOG [43] ermittelt; sie liegen für Mn bei 4 ppm und für Eisen bei 100 ppm. Nach Aussage dieser Autoren ist es unwahrscheinlich, dass eines der beiden Elemente limitierend wirkt. Das Vorherrschen von Kieselalgen im Frühling und Herbst korreliert auffällig mit dem Gehalt an Eisen (GUSEVA, zit. in LUND [77], RASKINA [105]). Obwohl die thermische Umschichtung ebenso eine Erklärung dieses Verhaltens geben kann, wird die Dominanz der Diatomeen auf partikuläres Eisen zurückgeführt, das, als Substrat auf der Zellwand liegend, die Nährstoffe (Phosphat, Silikat?) durch Adsorption konzentriert [154]. Unter Laborbedingungen können auch die Spurenmetalle Co, Zn, Cu, B usw. in Mangelsituationen das Wachstum beeinflussen [10, 60, 151]. Der oft sehr eng begrenzte Bereich zwischen der tolerierten und der benötigten Spurenmetallkonzentration variiert von Art zu Art. In der Grössenordnung liegen die Toleranzbereiche beisammen, doch sind extreme Bedürfnisse verschiedener Organismen bekannt. Obwohl unsere Kenntnisse hier noch sehr lückenhaft sind, darf doch angenommen werden, dass bestimmte gegebene Spurenmetallkonzentrationen für einzelne Arten bereits toxisch wirken, während sie für andere Spezies gerade erst optimales Wachstum ermöglichen. Die toxische Konzentration bewegt sich oft in der Grössenordnung von einigen ppb; dies gilt nicht nur für Kupfer und Zink, sondern auch für Mangan. GUSEVA [53] fand schon 0,2 mg/l Mangan, eine Konzentration, wie sie in natürlichen Gewässern sehr oft auftritt, für Blaualgen hemmend.

Die Toxizität des Eisens: Fe^{2+} ist ein starkes Reduktionsmittel; während es für die Eisenorganismen die Lebensgrundlage bildet, wirkt es möglicherweise für bestimmte Algen giftig [150]. Droop [24] fand experimentell eine fördernde Wirkung des Natriumsulfids auf die Kieselalge *Skeletonema costatum* und argumentierte, dass der Grund in der Verminderung der toxischen Gleichgewichtsreaktion Fe^{2+} zu Fe^{3+} liege. Die Letaldosis von Eisen liegt für Fische über 1,5 mg/l Fe^{3+} , allerdings ohne nähere Präzisierung [111]. Sporadische Abwasserwellen mit 1,4–1,7 mg/l Fe führten im Niederrhein nicht zu Fischsterben [11]. Neben der schädigenden Wirkung des Fe^{2+} -Ions übt die Säurewirkung des Eisenoxidhydrats und im bewegten Wasser auch die mechanische Reibung desselben einen schädigenden Einfluss auf Organismen aus [146].

Toxizitätstests in Braunwässern, wo hohe Eisengehalte als Humate mitgeführt werden, sind nicht relevant für schweizerische Gewässer. Die einseitige Artenzusammensetzung im Vorfluter mit Braunkohlegruben-Abwasser basiert vermutlich auf dem niederen pH-Wert und nicht auf den höheren Eisenkonzentrationen, denn nur etwa 3% aller Algenarten sind ausgesprochen acidophil [44]. In der Schweiz sind höhere Eisenkonzentrationen nur in Seen mit anoxischem Hypolimnion zu erwarten. Diese Konzentrationen kommen aber nur während der Zirkulation mit Algen und Tieren in Kontakt. In diesem Falle kann es durch Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} neben derjenigen von H_2S und NH_3 für kurze Zeit zu einem zusätzlichen Sauerstoffschwund beitragen.

B. Material und Methoden

1. Probestellen

Vierwaldstättersee: Die Versuche wurden 400 m nördlich des Hydrobiologischen Labors in Kastanienbaum durchgeführt (Abb. 2). Die Tiefe beträgt an der Probenahmestelle 12–16 m. Aus Sicherheitsgründen konnte nicht weiter vom Ufer abgerückt werden (Schiffahrtslinien). Dies brachte den Nachteil mit sich, dass die chemischen Parameter mitunter von den Vergleichswerten anderer Probestellen in

Abb. 2. Skizzen der beiden Probestellen.
Fig. 2. Sketches of the two sampling sites.

der Seemitte abwichen. Die Artenzusammensetzung des Phytoplanktons hingegen wurde höchstens durch das gelegentliche Auftreten einzelner Tychoplankter beeinflusst.

Greifensee: Der Greifensee wurde als Beispiel eines stark eutrophen Gewässers ausgewählt. Die Probestelle lag hier im östlichen Seeteil vor Uster-Riedikon etwa 600 m vom Ufer entfernt. An der tiefsten Stelle des Sees (Abb. 2) wurden Vergleichsproben (Profil von 0 bis 30 m) genommen. Die chemische Analyse zeigte gute Übereinstimmung beider Probestellen.

2. Experimentelle Methodik

Die Versuchseinrichtung bestand aus 4 Kultureinheiten, die im See in einer Linie fest verankert wurden. Jede Kultureinheit (im folgenden auch Testzelle genannt) bestand im wesentlichen aus einem transparenten Polyäthylenschlauch «Webulen» (Firma Weiss-Buob, CH-9427 Wolfhalden), von 10 m Länge, 1 m Durchmesser und 0,15 mm Wanddicke, und 7 Paar konzentrischen, eloxierten Aluminiumringen, die den Schlauch aufspannten und für konstantes Kulturvolumen (etwa 7000l) sorgten (Abb.3). Getragen wurde die Einrichtung durch Nylonkordeln, die auf der Aussenseite des Schlauches die Ringe über horizontal abstehende Aluminiumprofile verbanden. Die Wellenbewegung wurde durch diese Profile gedämpft, und sie übertrug sich nur

Abb. 3. Teilweise geraffte Testzellen nach der Montage (links) und schematisch (rechts).
Fig. 3. Sampling unit partially joined together (left) and represented schematically (right).

schwach auf die Plastikfolie. Es konnte daher selbst nach stark bewegtem See keine Beschädigung der Testzellen beobachtet werden. Das obere, offene Ende der Testzelle ragte rund 0,5 m über die Wasseroberfläche hinaus und war durch eine dreifache Plastikhaut geschützt.

Unter jeder Testzelle wurde eine PVC-Sedimentfalle (modifiziert nach BLOESCH [14]) angebracht. Die Montage der Testzellen erfolgte in der Versuchshalle der EAWAG unter möglichst sauberen Verhältnissen; Fussböden wurden dazu mit fabrikneuem Plastik abgedeckt. Vor dem Einhängen in den See wurde der geraffte Schlauch im Seewasser gespült. Über der Wasseroberfläche am verankerten Tetraedergestänge hängend, wurde nun Ring für Ring in den See gelassen und auf diese Weise ein geschichtetes Wasservolumen «herausgestochen». Grosser Wert wurde auf eine solide Verankerung gelegt. Total 6 Schwergewichtsanker im Gesamtgewicht von etwa 300 kg verhinderten auch bei starkem Wind jede Abdrift im See. Systematische Kontrollen ergaben, dass in sämtlichen Experimenten die Plastikfolien der Testzellen vollständig intakt geblieben waren. Für jedes Experiment wurden die Versuchseinrichtungen mit neuem Folienschlauch versehen. Im Innern der Kultureinheiten wurde eine Rührereinrichtung montiert, bestehend aus je drei wellengetriebenen Plexiglasrührtellern. Die Rührereinrichtung wurde aber nur in den ersten zwei Experimenten benützt, dann wurde darauf verzichtet, weil es sich herausgestellt hatte, dass dadurch der Austausch des Kulturwassers mit der Umgebung durch das untere offene Ende der Testzelle stark gefördert wurde. Die Eigenschaften, insbesondere Vor- und Nachteile der Versuchseinrichtung, werden unter D 1.1 diskutiert (S. 54).

Reagenzienzugabe und Probenahme: Die Konzentration der zu testenden Reagenzien wurde so eingestellt, dass ein einmaliges Einbringen der Lösung mit einem Schlauch auf die ganze Länge der Testzelle die gewünschte Verdünnung ergab. Der verwendete PVC-Schlauch mit 1 cm Innendurchmesser wurde leer in die Mitte der Testzelle eingehängt, die Düngestofflösung luftblasenfrei eingefüllt und der Schlauch nach oben gezogen. Unter dem Gewicht der überstehenden Flüssigkeitssäule strömte die Lösung durch seitliche Öffnungen am unteren Ende des Schlauches aus. Die Probenahme erfolgte mit einem weiteren PVC-Schlauch mit einer Pumpe aus drei Tiefen (1 m, 2 m und 4 m) oder als Mischprobe von 0 bis 8 m Tiefe. Die Proben für die Sauerstoffbestimmung wurden mit einer Friedingerschen Schöpfflasche genommen und nach WINKLER [152] fixiert. Die Proben für die quantitative Erfassung des Phytoplanktons wurden nach UTERMÖHL [144] fixiert. Die Zugabe des ^{14}C -markierten NaHCO_3 zur Messung der Primärproduktion nach STEEMANN-NIELSEN [130] erfolgte in situ in 120 ml messende, sterile Glasflaschen. Die Proben für die Pigmentanalysen und die chemische Analytik wurden in 1000 ml messende Glasflaschen gefüllt. Unmittelbar nach der Probenahme wurde ein Teil davon durch Millipore-Membranfilter ($0,45\ \mu$) für die Chemieanalysen bzw. durch Whatman-GF/C-Glasfaserfilter für die Chlorophyllbestimmung filtriert. Die Proben für die Spurenmetallanalyse wurden in Polystyrol-Röhrchen DIX 95 von 10 ml (Firma Milian Instruments SA Genève) eingefüllt und mit verdünnter HNO_3 -Lösung fixiert.

Das Sediment wurde in den Sedimentfallen (PVC-Tubus von 50 cm Länge und 7 cm Durchmesser, vgl. Abb. 3) während des ganzen Experiments aufgefangen, am Schluss durch Zentrifugieren vom überstehenden Wasser getrennt, getrocknet und im Achatmörser zerrieben.

3. Analytische Methoden zur Wasseruntersuchung

Temperatur und Leitfähigkeit: Beide Parameter wurden mit dem Oxytester nach AMBÜHL [2] in situ gemessen.

Strahlungsmessung und Sichttiefe: Die Strahlungsmessung erfolgte mit dem Unterwasserphotometer der Firma Ph. Schenk, Wien, nach SAUBERER [110] in folgenden Spektralbereichen:

Filterbezeichnung	BG 12	VG 9	RG 2	RG 5
Messbereich	320–520 nm	440–660 nm	600–740 nm	
Mittlerer opt. Schwerpunkt	417 nm	525 nm	652 nm	695 nm

Die Sichttiefe wurde mit der Sichtscheibe nach Secchi gemessen.

Sauerstoff Nach DEV massanalytisch [23].

Säureverbrauch Potentiometrische Titration mit 0,1 N HCl auf pH 4,5.

pH-Wert Potentiometrisch (Glaselektrode) mit PHM 26 von Radiometer, Kopenhagen.

Anorganischer Gesamtkohlenstoff nach HARVEY und RODHE [57] aus pH und Säureverbrauch berechnet.

Nitrat-N Salicylatmethode nach MÜLLER und WIDEMANN [90].

Nitrit-N Nach STRICKLAND und PARSONS [133].

Partikulärer N Nach STADELMANN [128].

Gesamt-N Nach SCHMID [115] mittels Dampfdestillation.

Ammonium-N Nach SCHMID [115] mittels Dampfdestillation.

Phosphat-P Molybdänblau-Methode nach AMBÜHL und SCHMID [3].

Gesamt-P Nach SCHMID und AMBÜHL [114].

TOC Gasanalytisch mit dem Prototyp und Analysenteil UNOR 5 der Firma Maihak, Hamburg, nach AXT [7].

Gesamthärte Komplexometrische Titration mit ÄDTA nach PATTON und REEDER [99].

Spurenmateriale Graphitrohrküvette HGA 70 zum Atomabsorptions-Spektrometer Modell 305 der Firma Perkin-Elmer (Bodenseewerk Überlingen) nach WELZ und WIEDEKING [149].

Eisenanalyse

Allgemeines: Das im Seewasser feststellbare totale Eisen setzt sich zusammen aus echt gelösten Eisenionen, undissoziierten molekularen, kolloidalen und grobdispersen Eisenverbindungen, organischen Eisenkomplexen und dem inkorporierten oder adsorbierten Eisen des Planktons.

Die Bestimmung der echt gelösten Eisenionen, deren Konzentration besonders interessiert, stößt auf Schwierigkeiten. Freie Eisenionen stammen praktisch nur vom zweiwertigen Eisen und sind in den sauerstoffhaltigen Wasserschichten unserer Seen in Konzentrationen um 10^{-8} M zu erwarten [124]. Mit der Bestimmung des zweiwertigen Eisens wäre es daher möglich, ohne räumliche Trennung der Eisenkomponenten den echt gelösten Anteil zu ermitteln. Um die Reduktion von drei-

wertigem Eisen zu löslichem Fe^{2+} zu verhindern, kommt zur Bestimmung nur eine Methode in Frage, die ohne Säure und Reduktionsmittel funktioniert. Es müsste zudem im Dunkeln gearbeitet werden, weil das Licht eine photochemische Reduktion des Fe^{3+} auslöst [80]. Luft würde Redox-Prozesse fördern und muss daher als Kontaktmedium ausgeschaltet werden. Eine Analytik, die alle diese Kriterien erfüllt, wurde von McMAHON [81] entwickelt, verlangt aber eine Messeinrichtung *in situ*. Da eine solche Einrichtung aber nicht zur Verfügung stand und andere Methoden für diese Zwecke zweifelhaft sind, wurde nur der Gesamteisengehalt im Rohwasser und in der filtrierten Wasserprobe bestimmt. Die Differenz beider Werte entspricht ungefähr dem vom Plankton fixierten Eisen. Der prozentuale Anteil dieses «geformten» Eisens vom Gesamteisengehalt korreliert gut mit analogen Komponenten des Stickstoffs und Phosphors.

Analysenmethode: Im Probewasser ist stets mit mehr oder weniger NTA zu rechnen. Dieser starke Komplexbildner stört die Bildung des Bathophenanthrolin-Komplexes und muss daher zerstört werden. Es wurde deshalb vor die eigentliche Farbreaktion ein Säureaufschluss geschaltet. Als Farbreagens diente Bathophenanthrolindisulfonsäure-dinatriumsalz; es ist empfindlicher als *o*-Phenanthrolin und verlangt keine Extraktion wie die übliche Bathophenanthrolin-Methode.

1. Aufschluss: 100 ml der Probe werden mit 1 ml konz. H_2SO_4 versetzt und auf dem Infrabrenner bis zu den ersten SO_3 -Dämpfen abgedampft. Die erkaltete Probe wird dann mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt und bei 260°C 20 Min. lang aufgeschlossen. Zur erkalteten Probe fügt man dann 10 ml dest. H_2O und verdampft nochmals bis zu den ersten SO_3 -Dämpfen, um allfällige Spuren des H_2O_2 zu zerstören.

2. Neutralisation und Reduktion: Mit NH_3 wird etwa pH 4 eingestellt und auf 100 ml aufgefüllt. 2 ml 10prozentige Ascorbinsäure sorgen für die Überführung des dreiwertigen Eisens in die zweiwertige Form. Zur genauen pH-Einstellung auf pH 4,5 werden 5 ml eines zweimolaren Azetatpuffers zugefügt.

3. Farbreaktion: 1 ml einer 0,1prozentigen Reagenslösung genügt, um mit Eisen eine Rosafärbung zu erzeugen. Der genügend stabile Farbkomplex wird nach 15 Min. bei 535 nm gemessen und gegen eine in allen Schritten gleich behandelte Typenreihe verglichen. Schwefelsäure und Azetatpuffer wurden als Reagenzien «Suprapur»® Merck verwendet; für sämtliche andern genügte die Qualität «pro analysi».

Die Erfassungsgrenze liegt bei $2\text{ }\mu\text{g/l}$.

4. Sedimentanalyse

Gewichtsanalytisch wurden aus dem Trockengewicht durch 2stündiges Glühen bei 500°C die organischen Stoffe (= Glühverlust), die salzsäurelöslichen Teile und die Asche bestimmt. Das Salzsäurelösliche wurde zur Bestimmung von Eisen, Kalzium, Magnesium, Zink und Kupfer verwendet.

5. Biologische Methoden

Primärproduktion: Nach der Methode von STEEMANN-NIELSEN [130] wurde eine bekannte Menge Probewasser (etwa 120 ml) mit ^{14}C -markiertem NaHCO_3 (mit etwa $8\text{ }\mu\text{C}$) aus autoklavierten Ampullen versetzt. Die Proben wurden nachher in horizontaler Lage von 10 bis 14 Uhr in jener Tiefe exponiert, aus der sie entnommen worden waren. Zur Ermittlung der Nettoproduktion wurden in jeder Tiefe Parallelproben in verdunkelten Flaschen exponiert. Nach beendeter Exposition wurden 20 ml Probewasser filtriert (Sartorius-Membranfilter $0,2\text{ }\mu\text{m}$) und die Filter in Alu-

miniumschälchen geklebt. Um adsorbiertes ^{14}C auszutreiben, wurden die Zähl-schälchen 20 Min. über rauchender Salzsäure exponiert. Bis zur Messung wurden die Filter im Exsikkator über Blaugel aufbewahrt. Die Ampullenaktivität wurde mit der Bariumkarbonatmethode bestimmt [118]. Die Aktivität der ^{14}C -Proben wurde mit einem Methandurchflusszähler FH 407 der Firma Frieske und Höpfner gemessen. In die Berechnung wurde ein Korrekturfaktor von 1,06 für den Isotopen-Effekt mit-einbezogen. Von den Assimilationswerten in den Hellflaschen wurde die Dunkel-assimilation subtrahiert.

Pigmentanalyse: Chlorophyllbestimmung nach GOLTERMANN [49].

Qualitative Artenbestimmung: Bestimmung der Algen (Lebendmaterial) nach HUBER-PESTALOZZI [61], PASCHER [98], RABENHORST [104] und SKUJA [125].

Quantitative Planktonuntersuchung und Biomasse: 50 ml der mit Lugolscher Lösung fixierten Wasserproben wurden in Röhrenverbundkammern gefüllt. Die sedimentierten Phytoplankter wurden nach 2tägiger Absetzzeit im Umkehrmikroskop nach UTERMÖHL [144] und UEHLINGER [143] ausgezählt.

Zur Berechnung der Biomasse wurde die Individuenzahl der Art pro Volumen-einheit mit dem gemittelten Volumen der Individuen multipliziert. Das spezifische Gewicht wurde dem des Wassers gleichgesetzt. Die mittleren Volumina stellen eine Annäherung an ähnliche geometrische Körper dar. Gallerte, Kalk- und Kieselskelette und dergleichen wurden nicht als Biomasse berechnet.

C. Experimente und Resultate

1. Versuchsdisposition

Neben verschiedenen Vorversuchen wurden insgesamt 7 Nährstofftests durchgeführt, drei davon im Vierwaldstättersee (1970) die andern 4 im Greifensee (1971/72). Ein Versuch bestand immer aus 4 Kultureinheiten (Testzellen). Zwar wäre angesichts der noch unbekannten Streuung der Methode eine streng statistische Versuchsplanung notwendig gewesen. Diese hätte aber mehr Versuchseinheiten erfordert, was für einen einzigen Bearbeiter nicht zu bewältigen gewesen wäre.

2. Resultate Vierwaldstättersee

Jedes In-situ-Experiment unterliegt den jeweiligen ökologischen Bedingungen der Umwelt. Demgemäss änderten die Bedingungen für das Algenwachstum wesentlich von Versuch zu Versuch. Aus technischen Gründen konnten während der Versuchsdauer nicht alle wichtigen Parameter kontinuierlich verfolgt werden. Die Untersuchung beschränkte sich auf die analytische Beobachtung der zugefügten Stoffe und die unmittelbare Reaktion des Planktons. Im Laufe der ersten Versuchs-woche wurden zusätzlich die Nährstoffe und einige weitere Parameter (Sauerstoff-gehalt, SVB, pH, Leitfähigkeit, Temperatur und Sichttiefe) bestimmt. Sämtliche chemischen Parameter wurden im Probewasser aus allen vier Kultureinheiten und dem Seewasser in der näheren Umgebung des Versuchsfeldes analysiert.

Die Messresultate in den Tabellen 2–6 sollen die Randbedingungen für die drei Experimente skizzieren. Die geringe Streuung der Einzelwerte aller Testzellen erlaubte die vereinfachende Berechnung des Mittelwertes aus allen Testzellen (von 0 bis 5 bzw. 0 bis 8 m Tiefe [in den Tabellen markiert]).

Tabelle 1. Versuchsanordnung.
Table 1. Experimentation plan.

Probestelle	Vierwaldstättersee			Greifensee			
Versuch Nr.	1	2	3	1	2	3	4
Dauer	4.5. bis 16.5.1970	10.7. bis 19.7.1970	7.9. bis 30.9.1970	29.6. bis 21.7.1971	18.8. bis 2.9.1971	21.10. bis 16.11.1971	21.3. bis 10.4.1972
Art und Menge der gedüngten Stoffe (in µg/l Kulturwasser)	NTA 50 Fe 30	NTA 100 Fe 60	NO ₃ -N 100 PO ₄ -P 20 NTA 150 Fe 50	NTA ₁ 100 NTA ₂ 1000 NTA ₃ 9000	NTA 200 Fe 30	NTA 200 Fe 60	NTA 300 Fe 90
Zugabedaten (gleiche Etappen)	5.5. 9.5. 12.5.	11.7. 13.7. 16.7.	8.9. 15.9. 25.9.	30.6. 7.7. 17.7.	21.8. 2.9.	23.10. 2.11.	22.3. 29.3. 4.4.
Testzelle	0 - (Kontrolle)	-	NO ₃ -N PO ₄ -P	-	-	-	-
	1 NTA	NTA	NO ₃ -N PO ₄ -P NTA	NTA ₁	NTA	NTA	NTA
	2 Fe	Fe	NO ₃ -N PO ₄ -P Fe	NTA ₂	verunfallt	Fe	Fe
	3 NTA + Fe	NTA + Fe	NO ₃ -N PO ₄ -P NTA Fe	NTA ₃	NTA + Fe	NTA + Fe	NTA + Fe

H. Bürgi

Hydrologie

Ein wesentlicher Unterschied zeigte sich nur zwischen den Testzellen und dem See (etwa 20 bis 30% je nach Parameter).

Die tiefen Phosphatwerte im Vierwaldstättersee sprechen für die das Phytoplankton-Wachstum limitierende Funktion des Phosphors während der Hauptvegetationszeit [40]. Das molare Verhältnis von Gesamtstickstoff zu Gesamtphosphor entspricht mit rund 50:1 in keiner Weise einem idealen Nährsubstrat für Algen. Gegen Ende der Sommerstagnation kann sich dieses Verhältnis aber verändern, so dass Stickstoff auch minimal vorliegt [128]. Anorganische Kohlenstoffverbindungen waren stets im Überfluss vorhanden, so dass eine Wachstumslimitierung durch Kohlenstoff niemals zu erwarten ist.

2.1 Physikalische Daten

Tabelle 2. Temperatur, Leitfähigkeit und Sichttiefe des Vierwaldstättersees an der Probestelle.
Table 2. Temperature, conductivity and visibility depth at the sampling site on Lake Lucerne.

Temperatur	Versuch 1 11.5.1970	Versuch 2 13.7.1970	Versuch 3 8.9.1970
Tiefe in m	°C	°C	°C
0	9,65	20,8	17,9
2	9,45	18,3	17,5
4	8,9	14,2	13,9
6	8,5	11,6	12,6
8	8,0	10,5	11,9
10	7,85	10,0	11,4
12	7,75	9,9	11,2
14	7,1	9,7	11,1

Leitfähigkeit	Versuch 1 11.5.1970	Versuch 2 13.7.1970	Versuch 3 8.9.1970
Tiefe in m	$\mu\text{S cm}^{-1}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$
0	198	158	143
2	193	158	148
4	193,5	151	149
6	193	162	154
8	195,5	166	156
10	196	170	150
12	196,5	168	154
14	199,5	169	156

Sichttiefe	Versuch 1 11.5.1970	Versuch 2 13.7.1970	Versuch 3 8.9.1970
Tiefe in m	2,8	6,2	3,4

2.2 Chemische Daten

Tabelle 3. Nährstoffe, Sauerstoff, Säureverbrauch und pH-Wert an der Probestelle; TOC und Spurenmetalle im Vierwaldstättersee, Stelle Obermatt. – Die Werte gelten, soweit nichts anderes vermerkt ist, für Mischproben aus 0–8 m Tiefe. Mit Stern (*) markierte Werte stellen arithmetische Mittelwerte der 4 Testzellen dar.

Table 3. Nutrient, oxygen, alkalinity and pH-values at sampling site; TOC and trace metals at the Obermatt site on Lake Lucerne. – Where nothing else is noted the values are valid for mixed samples (0–8 m). The asterisk (*) indicates an average from all sampling units.

	Versuch 1 Datum	Gehalt	Versuch 2 Datum	Gehalt	Versuch 3 Datum	Gehalt	
NO ₃ -N (mg/l)	11.5.1970	0,21*	16.7.1970	0,16*	9.9.1970 11.9.1970 13.9.1970 15.9.1970 19.9.1970 22.9.1970	0,20* 0,195* 0,245* 0,21* 0,255* 0,20*	
Part.-N (mg/l)	11.5.1970	0,23*	16.7.1970	0,08*	9.9.1970 11.9.1970 13.9.1970 15.9.1970 20.9.1970	0,095* 0,12* 0,115* 0,10* 0,18*	
PO ₄ -P (µg/l)	11.5.1970	1*	16.7.1970	0,6*	9.9.1970 12.9.1970 13.9.1970 23.9.1970 25.9.1970	1* 2,6* 0,6* 1* 1*	
Part.-P (µg/l)	11.5.1970	19*	16.7.1970	8*	9.9.1970 11.9.1970 13.9.1970 23.9.1970	18* 15* 24* 19*	
Sauerstoff (mg/l)	11.5.1970	13,5*	14.7.1970 19.7.1970	10,4* 11,6*	11.9.1970 25.9.1970 28.9.1970	11,3* 11,8* 12,7*	
SVB (Säure- verbrauch) (mval/l)	8.5.1970 11.5.1970	1,92* 2,02*	11.7.1970 17.7.1970	1,74* 1,76*	13.9.1970 15.9.1970 27.9.1970	1,58* 1,63* 1,60*	
pH-Wert	11.5.1970	8,35	16.7.1970	8,55–8,60	28.9.1970	8,60–8,75	
Schwermetallspuren Epilimnion 1971 (Stelle Obermatt, aus 0 bis 5 m gemittelt)	(µg/l)	Cu 5	Zn 8	Mn 5	Cd 0,5	Cr 2	Pb 5
TOC (gemittelt aus 2 Probenahmen am 14.7.1971)				Tiefe (m)		Gehalt (mg/l)	
				0		1,3	
				2,5		1,38	
				5		1,23	
				7,5		0,93	
				10		0,95	

Tabelle 4. Gesamteisengehalt des Rohwassers in den Testzellen in $\mu\text{g/l}$. Mit Pfeil ($\downarrow$) sind die Düngungen gemäss Tabelle 1 markiert.

Table 4. Total iron content of the crude water in the sampling units expressed in $\mu\text{g/l}$. The arrow ($\downarrow$) indicates the moment of input in accordance with the experimentation plan (Table 1).

Versuch 1							
Testzelle	$\downarrow 6.5.$	7.5.	$\downarrow 9.5.$	10.5.	$\downarrow 12.5.$	13.5.	16.5.
0 (Kontrolle)	32	34	40	37	29	27	18
1 (NTA)	28	—	39	38	38	26	22
2 (Fe)	95	96	54	42	71	50	27
3 (Fe + NTA)	74	73	54	37	55	45	19
Versuch 2							
Testzelle	$\downarrow 11.7.$		$\downarrow 14.7.$		16.7.		$\downarrow 17.7.$
0 (Kontrolle)	21		15		9		12
1 (NTA)	—		12		7		12
2 (Fe)	34		22		8		18
3 (NTA + Fe)	33		22		7		16
Versuch 3							
Testzelle	15.9.	$\downarrow 19.9.$	22.9.	23.9.	$\downarrow 25.9.$	26.9.	30.9.
0 (Kontrolle)	23	24	17	18	17	15	19
1 (NTA)	23	26	18	18	22	17	16
2 (Fe)	22	42	35	34	41	41	21
3 (NTA + Fe)	21	33	30	33	29	40	24

2.3 Sedimentuntersuchung

Tabelle 5.

Versuch 1					
	Testzellen				
Trockengewicht des Sediments pro Kultureinheit ($0,8 \text{ m}^2$) in g Sedimentation in $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	See	0	1	2	3
	4,6	7,5	8,1	7,6	6,9
davon in %					
Kalzium	13	13	10	10	16
Magnesium	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
Mangan	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Eisen	1	0,95	0,90	0,80	0,89
Zink und Kupfer nicht bestimmbar wegen Kontamination der Sedimentfallen durch Messing- bauteile					
Org. Stoffe	16	21	27	21	16

Fortsetzung Tabelle 5.

Versuch 2

Trockengewicht des Sediments pro Kultureinheit (0,8 m ²) in g Sedimentation in g m ⁻² d ⁻¹	See	Testzellen			
		0	1	2	3
		44	48	46	42
	4,0	5,5	6,0	5,8	5,3
davon in %					
Kalzium	13	13	13	10	13
Magnesium	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Mangan	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
Eisen	1,35	1,25	1,35	1,25	1,25
Kupfer	0,025	0,024	0,03	0,07	0,12
Zink	0,08	0,025	0,025	0,07	0,10
Organische Stoffe	17	15	16	17	15

Versuch 3

Trockengewicht des Sediments pro Kultureinheit (0,8 m ²) in g Sedimentation in g m ⁻² d ⁻¹	See	Testzellen			
		0	1	2	3
		109	102	97	110
	5,1	5,7	5,3	5,0	5,7
davon in %					
Kalzium	20	25	23	25	25
Magnesium	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mangan	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Eisen	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9
Kupfer	0,06	0,1	0,08	0,01	0,15
Zink	0,02	0,03	0,06	0,01	0,03

2.4 Biologische Daten

Tabelle 6. An der Probestelle während der Versuchszeit beobachtete Phytoplanktonarten. – Mit * sind die Arten markiert, die zur Biomasseberechnung herangezogen wurden. – Die mit + versehenen Arten und Gattungen sind in den Abb. 8 und 9 dargestellt.

Table 6. Phytoplankton species observed at sampling site during the duration of the experiments. – The asterisk indicates the species that were included in the biomass calculation. – Species and genera marked with + are shown in Figures 8 and 9.

Cyanophyceae

<i>Anabaena flos-aquae</i> (Lyngb.) Bréb.	*
<i>Oscillatoria rubescens</i> D.C.	* +
<i>Oscillatoria obliquae-acuminata</i>	*
<i>Phormidium mucicola</i> (Naumann et Huber-Pest.)	
<i>Aphanothece clathrata</i> W. et G.S. West	
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (L.) Ralfs	*
<i>Pseudoanabaena catenata</i> Lauterb.	*
<i>Aphanocapsa delicatissima</i> W. et G.S. West	*
<i>Coelosphaerium kuetzingianum</i> Naeg.	

Fortsetzung Tabelle 6.

Bacillariophyceae

<i>Fragilaria crotonensis</i> Kitton	*	+
<i>Tabellaria fenestrata</i> (Lyngb.) Kg.	*	+
<i>Asterionella formosa</i> Hassal	*	+
<i>Diatoma elongatum</i> (Lyngb.) Ag.	*	
<i>Diatoma vulgare</i> Bory (tychoplankt.)		
<i>Synedra acus</i> Kg.	*	+
<i>Synedra acus</i> var. <i>angustissima</i> Grun.	*	+
<i>Synedra ulna</i> (Nitzsch.) Ehb. (tychoplankt.)		
<i>Synedra berolinensis</i> Lemm.	*	
<i>Synedra</i> «Klein» unbestimmt	*	
<i>Nitzschia acicularis</i> W. Smith.	*	
<i>Ceratoneis arcus</i> (Ehb.) Kütz.	*	
<i>Cyclotella comta</i> (Ehb.) Kütz.	*	} +
<i>Cyclotella comensis</i> Grun.	*	
<i>Cyclotella glomerata</i> Bachm.	*	
<i>Cyclotella bodanica</i> Eulens.	*	
<i>Stephanodiscus hantzschii</i> Grun.	*	} +
<i>Stephanodiscus alpinus</i> Hust.	*	
<i>Stephanodiscus astrea</i> (E.) Grun.	*	
<i>Melosira islandica</i> O. Müll.		
<i>Melosira granulata</i> (Ehb.) Ralfs		

Dinophyceae

<i>Peridinium willei</i> Huitf.-Kaas	*	
<i>Peridinium cinctum</i> (Müll.) Ehb.	*	+
<i>Peridinium aciculiferum</i> Lemm.	*	
<i>Peridinium inconspicuum</i> Lemm.	*	
<i>Gymnodinium helveticum</i> Penard	*	
<i>Gymnodinium lantzschii</i> Uterm.	*	
<i>Ceratium hirundinella</i> Schrank	*	

Chrysophyceae

<i>Mallomonas caudata</i> Iwanoff	*	
<i>Chromulina</i> sp.		
<i>Pseudopedinella erkensis</i>	*	
<i>Kephyriopsis cincta</i> Schiller		
<i>Dinobryon sociale</i> Ehb.		
<i>Dinobryon divergens</i> Imhof	*	
<i>Dinobryon sertularia</i> Ehb.		
<i>Uroglena americana</i> Calkins		
<i>Erkenia subaequiciliata</i>	*	+

Fortsetzung Tabelle 6.

Chlorophyceae

<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Bréb.	*
<i>Scenedesmus obliquus</i> (Turp.) Kütz.	*
<i>Selenastrum minutum</i> (Naeg.) Collins	*
<i>Ankistrodesmus falcatus</i> var. <i>spirilliformis</i> G.S. West	* } +
<i>Ankistrodesmus convolutus</i> (Corda) Ralfs	
<i>Coelastrum microporum</i> Naeg.	*
<i>Oocystis lacustris</i> Chodat	*
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> Chick.	* +
<i>Sphaerocystis Schroeteri</i> Chodat	
<i>Nephrocytium agardhianum</i> Nealg.	*
<i>Dictyosphaerium ehrenbergianum</i> Naeg.	*
<i>Elakatothrix gelatinosa</i> Wille	*
<i>Gemmellicystis neglecta</i> Teiling	*
= <i>Pseudosphaerocystis lacustris</i> (Lemm) Nováková	
<i>Pandorina morum</i> Bory	*
<i>Eudorina elegans</i> Ehb.	*
<i>Phacotus lenticularis</i> (Ehb.) Stein	*
<i>Schroederia setigera</i> (Schroed.) Lemm.	*
<i>Schroederia spiralis</i> (Printz) Korš.	
<i>Bitrichia chodatii</i> Rever	
<i>Pediastrum duplex</i> Meyen	*
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh.	*
<i>Micractinium</i> sp.	
<i>Botryococcus braunii</i> Kütz.	
<i>Platymonas cordiformis</i> (Carter) Dill.	
<i>Carteria</i> spp.	
<i>Chlamydomonas</i> spp.	
<i>Ulothrix amphigranulata</i> Skuja	*

Conjugatophyceae

<i>Cosmarium phaseolus</i> Bréb.	*
<i>Closterium striolatum</i> Ehb.	*
<i>Mougeotia</i> sp.	* +
<i>Staurastrum gracile</i> Ralfs	
<i>Staurastrum paradoxum</i> Meyen	*
<i>Closterium acerosum</i> (Schrank) Ehb.	*
<i>Closterium acicularis</i> T. West	*

Cryptophyceae

<i>Cryptomonas erosa</i> Ehb.	* } +
<i>Cryptomonas tetrapyrenoidosa</i> Skuja	
<i>Cryptomonas ovata</i> Ehb.	
<i>Rhodomonas lacustris</i> Pascher et Ruttner	* } +
<i>Rhodomonas lens</i> Pascher et Ruttner	
<i>Katablepharis ovalis</i> Skuja	*

Tabelle 7. Assimilationsraten (in $\text{mg C}_{\text{ass}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-3}$) in den Testzellen und im Vierwaldstättersee nahe der Probestelle. – Alle Werte sind gemittelt aus der Nettoproduktion in 2,5 m und 1 m Tiefe.
 Table 7. Assimilation rate in the sampling units and in Lake Lucerne at the sampling site, expressed in $\text{mg C}_{\text{ass}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-3}$. – All values represent an average of the net production at a depth of 2.5 and 1 m.

Versuch 1				
Testzelle	6.5.	8.5.	10.5.	13.5.1970
See	14,3	6,3	11,5	2,5
0 (Kontrolle)	16,3	12,9	10,5	7,9
1 (NTA)	21,5	9,3	14,9	7,4
2 (Fe)	21,0	11,1	12,5	7,9
3 (NTA + Fe)	17,5	10,0	12,7	8,6
Versuch 2				
Testzelle		11.7.	14.7.	17.7.
See		7,2	5,5	5,2
0 (Kontrolle)		6,3	5,6	10,0
1 (NTA)		8,8	6,4	9,2
2 (Fe)		8,5	4,5	8,0
3 (NTA + Fe)		6,2	6,1	6,8
Versuch 3				
Testzelle	10.9.	13.9.	19.9.	26.9.
See	2,6	5,0	2,6	2,5
0 (Kontrolle)	3,3	4,3	2,5	4,1
1 (NTA)	4,6	4,2	2,6	5,1
2 (Fe)	4,6	4,5	2,4	3,8
3 (NTA + Fe)	4,6	3,7	2,6	4,5

Tabelle 8. Summe der Planktonvolumina (Biomasse) der ausgezählten Phytoplanktonarten in mg/l .

Table 8. Total phytoplankton volume (biomass) expressed in mg/l .

Versuch 1						
Testzelle	6.5.	7.5.	9.5.	13.5.	16.5.	Mittel ¹⁾
See	3,0	2,9	2,0	1,7	1,9	2,0
0 (Kontrolle)		2,0	2,2	1,6	1,6	1,8
1 (NTA)		2,7	3,9	2,1	1,5	2,6
2 (Fe)		4,1	5,2	1,2	3,2	3,4
3 (NTA + Fe)		3,6	3,4	2,0	1,8	2,7
Versuch 2						
Testzelle	11.7.	13.7.	16.7.	19.7.		Mittel ¹⁾
See		1,3	3,3	4,9		2,9
0 (Kontrolle)	1,8	1,0	3,1	5,0		2,7
1 (NTA)	*	1,4	3,0	6,2		3,2
2 (Fe)	*	1,4	4,9	4,8		3,5
3 (NTA + Fe)	1,9	1,4	2,0	5,3		2,6

Fortsetzung Tabelle 8.

Versuch 3										
Testzelle	10.9.	11.9.	13.9.	15.9.	19.9.	22.9.	25.9.	27.9.	30.9.	Mittel ¹⁾
See	1,0	0,9	1,6	1,4	1,5	1,4	1,7	1,5	1,1	1,4
0 (Kontrolle)	1,2	1,6	1,1	1,9	1,6	2,5	2,2	2,0	1,7	1,8
1 (NTA)	(0,4)	1,8	1,5	2,0	2,0	2,0	4,4	2,1	1,5	2,2
2 (Fe)	1,4	1,7	0,8	1,3	2,0	1,4	2,2	1,9	1,5	1,6
3 (NTA + Fe)	1,2	1,6	1,3	1,0	2,3	2,0	2,7	1,6	1,2	1,8

¹⁾ Die Mittel wurden nach der Trapezregel berechnet.

*) Verunfallt.

¹⁾ Average biomass calculated according to the trapezoid rule.

*) Failed.

Tabelle 9. Individuenzahlen der wichtigsten Phytoplanktonarten in der Kontrolle (K) und im See (in Zellen/l).

Table 9. Number of individuals of the most important phytoplankton species in the control (K) and in the lake, expressed in cells/l.

Versuch 1						
Gattung/Art	Faktor		7.5.	9.5.	13.5.	16.5.
<i>Oscillatoria rubescens</i>	10 ⁵	See	44	14	14	95
		K	34	30	29	33
<i>Fragilaria crotonensis</i>	10 ³	See	259	267	30	64
		K	196	107	38	50
<i>Synedra acus</i>	10 ³	See	224	306	340	94
		K	171	415	84	53
<i>Synedra acus</i> var. ang.	10 ³	See	11	12	32	21
		K	15	49	28	15
<i>Tabellaria fenestrata</i>	10 ⁴	See	43	26	30	17
		K	38	33	17	43
<i>Cyclotella</i> spp.	10 ³	See	118	35	15	15
		K	96	24	30	30
<i>Stephanodiscus</i> spp.	10 ³	See	340	150	310	70
		K	190	190	130	180
<i>Erkenia subaequiciliata</i>	10 ⁴	See	47	23	10	35
		K	30	23	46	18
<i>Ankistrodesmus</i> spp.	10 ³	See	180	80	20	110
		K	120	70	40	50
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10 ⁶	See	110	100	16	97
		K	68	61	146	39
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ²	See	240	30	80	110
		K	180	70	50	190
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ³	See	120	360	170	300
		K	70	60	700	110

Fortsetzung Tabelle 9.

Versuch 2										
Gattung/Art	Faktor		11.7.	13.7.	16.7.	16.7.	19.7.			
<i>Oscillatoria rubescens</i>	10 ⁴	See		95	26	61	48			
		K		75	43	83	90			
<i>Fragilaria crotonensis</i>	10 ⁴	See		19	35	53	260			
		K		30	25	109	232			
<i>Synedra acus</i> var. <i>ang.</i>	10 ¹	See		90	90	260	510			
		K		100	100	270	480			
<i>Asterionella formosa</i>	10 ⁴	See		112	29	42	54			
		K		87	21	80	67			
<i>Tabellaria fenestrata</i>	10 ⁴	See		31	17	34	45			
		K		40	26	50	61			
<i>Cyclotella</i> spp.	10 ³	See		95	15	105	130			
		K		90	15	112	130			
<i>Erkenia subaequiciliata</i>	10 ³	See		10	50	260	370			
		K		30	50	230	305			
<i>Mougeotia</i> sp.	10 ³	See		13	15	51	72			
		K		18	6	27	38			
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ³	See		138	134	141	240			
		K		114	18	34	175			
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ⁴	See		52	73	18	74			
		K		38	48	22	57			
Versuch 3										
Gattung/Art	Faktor		11.9.	13.9.	15.9.	19.9.	22.9.	25.9.	27.9.	30.9.
<i>Oscillatoria rubescens</i>	10 ⁵	See	6	64	34	18	5	27	13	35
		K	91	48	78	60	21	36	44	47
<i>Fragilaria crotonensis</i>	10 ³	See	23	57	72	42	30	8		8
		K	23	13	32	27	12	9	21	22
<i>Synedra acus</i>	10 ²	See	180	420	130		60	80	60	
		K	180	420	320			90	40	150
<i>Synedra acus</i> var. <i>ang.</i>	10 ³	See	12	23	23	21	30	18	30	17
		K	6	35	17	23	19	22	23	18
<i>Asterionella formosa</i>	10 ³	See	10	39	63	17	30	44	21	27
		K	17	50	117	18	84	60	53	50
<i>Cyclotella</i> spp.	10 ⁴	See	16	15	44	19	16	26	13	18
		K	43	6	24	39	13	19	6	15
<i>Stephanodiscus</i> spp.	10 ⁴	See	45	80	49	23	23	29	09	16
		K	42	34	56	48	29	18	15	38
<i>Erkenia subaequiciliata</i>	10 ⁴	See	25	49	63	15	23	38		
		K	17	19	21	22	28	4		5
<i>Ankistrodesmus</i> spp.	10 ³	See	15	30	21	24	15	9	15	30
		K	3	5	18	12	21	9	6	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	10 ⁵	See	78	55	18	8	13	24	8	5
		K	69	9	26	10	22	23	14	9
<i>Mougeotia</i> sp.	10 ⁴	See	6	11	14	6	7	4	5	6
		K	12	4	16	6	4	8	5	16
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ⁴	See	13	8	14	9	11	15	10	11
		K	8	2	12	12	10	11	15	6
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ⁴	See	8	16	29	14	7	50	26	19
		K	11	2	18	14	27	35	15	12

2.5 Düngexperimente

Versuch 1

Dauer 4.–16. Mai 1970.

Düngung 50 $\mu\text{g/l}$ NTA und/oder 30 $\mu\text{g/l}$ Fe gemäss Tabelle 1.

Ziel Wirkung kleiner Mengen Eisen und NTA im nährstoffarmen Oberflächenwasser eines mesotrophen Sees.

Das Experiment konnte erst gestartet werden, nachdem sich die thermische Schichtung des Wasserkörpers stabilisiert hatte. Die Temperaturdifferenz vom Oberflächenwasser zum Wasser in 10 m Tiefe betrug nur 2°C. Das ruhige sonnige Wetter, das nur vom 11. bis 13. Mai durch Regenfälle unterbrochen wurde, gestattete aber eine einwandfreie Durchführung des Experiments. Die Gefahr einer stärkeren Turbulenz und damit eines erhöhten Austausches durch die untere Testzellenöffnung bestand nicht.

In den ersten beiden Versuchen im Vierwaldstättersee war eine wellengetriebene Rührereinrichtung eingebaut worden. In einem speziellen Düngexperiment mit Chlorid (im Anschluss an den zweiten Versuch im Vierwaldstättersee) wurde festgestellt, dass die Zeitspanne, in der die Hälfte des zugegebenen Chlorids aus der Testzelle verschwand (Halbwertszeit), in einer Testzelle mit Rührer 3 Tage und in den Testzellen ohne Rührereinrichtung 4–5 Tage betrug. Um den Austausch des Kulturwassers mit den Wasserschichten der Umgebung nicht noch zu fördern, wurde in den späteren Experimenten die Rührereinrichtung weggelassen. Die Turbulenz in den Kultureinheiten war auch ohne Rührer stark genug, um grosse, passive Plankter lange Zeit in der Schwebezone zu halten. Die Chlorid-Halbwertszeiten wurden im allgemeinen durch die Analytik der Gesamteisengehalte bestätigt. Somit ist anzunehmen, dass das zugefügte Eisen nicht zu grossen, schneller sedimentierenden Flocken koagulierte.

Das Phytoplankton setzte sich zur Zeit des ersten Versuchs vorwiegend aus Bacillariophyceen zusammen: *Tabellaria fenestrata*, *Fragilaria crotonensis*, *Synedra acus*, *Stephanodiscus hantzschii*. Die andern häufig beobachteten Arten gehören zu den Klassen Cyanophyceae (*Oscillatoria rubescens*), Chlorophyceae (*Chlorella pyrenoidosa*, *Ankistrodesmus* spp.) und Cryptophyceae (*Cryptomonas* spp. und *Rhodomonas* spp.). Da es sich bei den zuletzt genannten vier Algengattungen um Vertreter des Nannoplanktons handelt, fielen sie trotz grosser Zelldichte als Biomasse nicht stark ins Gewicht. Die Biomasse, die mit 2–3 mg/l für den Vierwaldstättersee eher hoch war, wurde zu 80% von Kieselalgen gebildet. Die Sichttiefe von 2,8 m wies darauf hin, dass die grösste Planktondichte vermutlich unterhalb 2,5 m Wassertiefe lag.

Die Reaktion des Phytoplanktons ist zusammen mit den Resultaten der weiteren zwei Versuche im Vierwaldstättersee in den Abb. 4, 5, 6, 8 und 9 dargestellt. Alle Darstellungen zeigen die Reaktion der gedüngten Algen summarisch oder nach Arten aufgeteilt gegenüber der Kontrolle als Bezugswert. Der Bezugswert wurde in den Abb. 4, 5 und 6 als 100% gesetzt; für die Abb. 8 und 9 gilt die Erklärung in Abb. 7.

Sowohl Biomasse als auch Photosyntheserate wurden durch alle Zusätze erhöht. Am Tage nach der ersten und zweiten Düngung war die Primärproduktion in allen gedüngten Testzellen deutlich erhöht, nach der dritten Düngung war keine Wirkung

mehr zu beobachten (alle Werte liegen im Bereich der Kontrolle $\pm 10\%$). Die Biomasse erreichte den Höhepunkt ihrer Entwicklung etwa 4 Tage nach der ersten Düngung (Maximalwert in der Testzelle 2 [Eisenzugabe] mit 220% am 9. Mai). Die Abnahme der Biomasse, die im wesentlichen auf Sedimentation und bakterieller Destruktion beruhte, erfolgte nicht so schnell wie die Abnahme der Biomasseaktivität (= Produktion pro Biomasse-Einheit). Bereits nach drei Tagen war diese Aktivität in den gedüngten Testzellen geringer als in der Kontrolle.

Für die Zunahme der Biomasse waren in erster Linie Chlorophyceen und Cryptophyceen und erst in zweiter Linie Bacillariophyceen und Cyanophyceen verantwortlich. *Cryptomonas* und *Rhodomonas*-Arten, die sich durch einen schnellen Teilungsrhythmus auszeichnen, waren in den gedüngten Testzellen 2- bis 5mal so häufig wie in der Kontrolle. Von den Kieselalgen reagieren *Cyclotella*- und *Synedra*-Arten positiv, insbesondere auf Eisendüngung.

Versuch 2

Dauer 10.–19. Juli 1970.

Düngung 60 $\mu\text{g/l}$ Fe und/oder 100 $\mu\text{g/l}$ NTA.

Ziel Aufschluss über die Wirkung der Fe- und NTA-Zufuhr durch eine Abwasserreinigungsanlage mit dritter (Fe-Fällungs-)Stufe nach erfolgtem Ersatz der Polyphosphate in den Waschmitteln durch NTA.

Da zur Versuchszeit sowohl Phosphor als auch Stickstoff in sehr geringen Konzentrationen vorlagen, konnte die Wirkung der Zusätze auf das Plankton eines *schwach* mesotrophen Sees studiert werden. Das ausgesprochene Nährstoffdefizit kam in den trotz schönem Wetter geringen Photosyntheseraten und der grossen Sichttiefe von 6,2 m zum Ausdruck. Eine lang dauernde Schönwetterperiode, die auch im Verlaufe des Versuchs 2 nur am 15. und 16. Juli durch einen Sturmregen unterbrochen wurde, bewirkte die Erwärmung des Oberflächenwassers auf über 20°C. Der Temperaturgradient betrug bis in 10 m Tiefe etwa 1°C pro Meter.

Das Experiment musste nach 10 Tagen wegen Beschädigung der Versuchseinrichtung vorzeitig abgebrochen werden.

Die Zusammensetzung des Planktons hatte sich seit dem ersten Versuch nur unwesentlich verändert. Noch immer dominierten Bacillariophyceen, von denen z.B. *Fragilaria crotonensis* und *Tabellaria fenestrata* zusammen die Hälfte der gesamten Biomasse ausmachten.

Die Chlorophyceen waren weitgehend verschwunden, dafür waren die Cryptophyceen stärker vertreten. Die Konjugaten waren durch die fädige Form *Mougeotia* relativ zahlreich vertreten. Die Reaktion des Phytoplanktons auf die Zusätze war äusserst schwach. Die Primärproduktion lag nur in den ersten 2 Tagen nach der Düngung über der Kontrolle. Schon nach einer Woche wiesen alle gedüngten Testzellen geringere Photosyntheseleistung auf als die Kontrolle. Im See und in sämtlichen Testzellen nahm die Biomasse nach dem Sturm am 15. und 16. Juli sprunghaft zu. Dieser Anstieg ging unzweifelhaft auf die allochthone Zufuhr aus der Tiefe infolge erhöhter Turbulenz zurück.

Versuch 3

Dauer 7.–30. September 1970.

Düngung In allen Testzellen 20 $\mu\text{g/l}$ $\text{PO}_4\text{-P}$ und 100 $\mu\text{g/l}$ $\text{NO}_3\text{-N}$ zusätzlich in den Testzellen 1–3 50 $\mu\text{g/l}$ Fe und/oder 150 $\mu\text{g/l}$ NTA.

Ziel Einfluss von NTA und Eisen unter den Verhältnissen eines stärker eutrophierten Sees. Abklärung, ob die Resorption der zusätzlichen Nährstoffe durch Fe und NTA beeinflusst wird.

Das Experiment geriet in die erste Abkühlungsphase des Sees. Die nächtliche Abkühlung des Wassers glich die Erwärmung während des Tages aus und dominierte schliesslich. Konvektionsbedingte Durchmischung bis in die Tiefe von 4 bis 5 m war die Folge.

Das Plankton, von fädigen Formen (*Oscillatoria* und *Mougeotia*) dominiert, hatte im See eine Biomasse zwischen 0,9 und 1,7 mg/l. In der Kontrolle (Phosphat- und Nitratdüngung) variierte die Biomasse von 1,1 bis 2,2 mg/l. Die durchschnittliche Erhöhung der Biomasse lag bei etwa 20% (See = 100%). Die zusätzliche Düngung mit NTA und der Kombination NTA + Eisen bewirkte, wie schon in den ersten beiden Versuchen, eine anfängliche Erhöhung der Photosyntheserate und – verspätet – auch eine Steigerung der Biomasse. In der Testzelle mit Eisendüngung konnte zwar nach der ersten Zugabe eine Steigerung der Photosyntheserate beobachtet werden, da aber die Photosynthese schnell auf 50–70% der Kontrolle absank, resultierte ein mittlerer Verlust an Biomasse um 11% (Kontrolle = 100%). In Abb. 5 ist die Reaktion der Biomasse mit durchbrochenen Sternsymbolen dargestellt, um die abweichende Reaktion dieser Testzelle deutlich zu machen.

Die Reaktion der einzelnen Planktonarten war unterschiedlich, aber im Mittel schwach (vgl. Abb. 8 und 9).

Die Sedimentationsraten in den Testzellen lagen in der gleichen Grössenordnung wie im See. Obwohl keine Rührereinrichtung mehr verwendet wurde, war die tägliche Sedimentation geringer als in den ersten beiden Versuchen.

2.6 Die Wirkung der einzelnen Zusätze auf die Entwicklung des gesamten Phytoplanktons

In den Abb. 4, 5 und 6 ist der Einfluss der drei Düngkombinationen auf das Wachstum (gemessen an Photosyntheserate und Biomasse) relativ zur Kontrolle dargestellt. Diese Darstellung ergibt zwar eine grosse Streuung, weil der Bezugswert (Kontrolle = 100%) selbst variabel ist; gestattet aber die gleichzeitige Darstellung verschiedener Werte (hier Primärproduktion und Biomasse) mehrerer Experimente. Durch Schraffur (senkrecht für Photosyntheseleistung, waagrecht für Biomasse) wurde die ungefähre Breite der Streuung optisch verdeutlicht, wobei Extremwerte, die durch inhomogene Verteilung des Planktons in den Testzellen verursacht sind (Klonbildung eigenbeweglicher Phytoplankter), vernachlässigt wurden.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die Zahl der Analysen so weit zu erhöhen, dass für das Verhalten des Phytoplanktons in jeder Testzelle eine gesicherte Regression berechnet werden konnte.

Die Primärproduktion zeigt in allen drei Abbildungen einen andern Verlauf als die Biomasse: In der Form einer gedämpften Sinusschwingung sinkt die Photosyntheserate von einem Ausgangswert, der im Mittel etwa 130% der Kontrolle beträgt, über 100% (am 3.–4. Tag) auf 90%, um sich gegen Ende der Versuche um die Bezugsachse einzupendeln. Die Biomassemaxima wandern mit einer zeitlichen Verzögerung

Abb. 4. Die Wirkung von 50 bis 150 $\mu\text{g/l}$ NTA auf das Wachstum des Phytoplanktons im Vierwaldstättersee während der Sommerstagnation. Kleine Zeichen: 1 Einzelwert; grosse Zeichen: 2 Einzelwerte; Schraffur senkrecht: Bereich der Primärproduktionswerte ohne Extremwerte; Schraffur waagrecht: Bereich der Biomassewerte ohne Extremwerte.

Fig. 4. Effect of 50 to 150 $\mu\text{g/l}$ NTA on phytoplankton growth in Lake Lucerne during the summer stagnation period.

Small symbols: 1 single value; large symbols: 2 single values; vertical hatching: Reach of the primary production (without extreme values); horizontal hatching: Reach of the biomass (without extreme values).

Abb. 5. Die Wirkung von 30 bis 60 $\mu\text{g/l}$ Fe auf das Wachstum des Phytoplanktons im Vierwaldstättersee während der Sommerstagnation. Biomassewerte des 3. Versuchs mit durchbrochenen Sternsymbolen, sonst Symbole wie Abb. 4. Fig. 5. Effect of 30 to 60 $\mu\text{g/l}$ Fe on phytoplankton growth in Lake Lucerne during the summer stagnation period. Partially filled out star symbols represent biomass values of the third experiment, the other values are represented in accordance with Figure 4.

Abb. 6. Die Wirkung von 50 bis 150 $\mu\text{g/l}$ NTA kombiniert mit 30 bis 60 $\mu\text{g/l}$ Fe auf das Wachstum des Phytoplanktons im Vierwaldstättersee während der Sommerstagnation. Schraffur und Symbole wie in Abb. 4.

Fig. 6. Effect of 50 to 150 $\mu\text{g/l}$ NTA combined with 30 to 60 $\mu\text{g/l}$ Fe on phytoplankton growth in Lake Lucerne during the summer stagnation period. All symbols are represented in accordance with Figure 4.

von 1 bis 3 Tagen hinter den maximalen Assimilationswerten nach. Der Abbau der Biomasse erfolgt trotz geringer photosynthetischer Aktivität des Planktons nicht so schnell wie der Aufbau; aus diesem Grunde ist es möglich, dass das Maximum der Biomasse mit einem Assimilationsminimum zusammenfällt. Dieses Verhalten ist durch die Nährstoffsituation erklärbar.

Mittelt man für jedes Experiment nach der Trapezregel die Biomassewerte aller gedüngten Testzellen, erhält man Werte, die 103% (Versuch 3) bzw. 114% (Versuch 2) und 161% (Versuch 1) der Kontrolle betragen. Fortgesetzte Eisen- oder NTA-Düngung steigert nach 10–14 Tagen die Primärproduktion nicht weiter; auf längere Sicht wird demnach auch die Biomasse nicht wesentlich erhöht. Der Entwicklungsverlauf einzelner Planktonarten wird durch die Zusätze schwach verändert, in dem Sinne, dass jene Arten, die innerhalb der Sukzession ihr Entwicklungsmaximum noch nicht erreicht haben, beschleunigt wachsen und Arten, die bereits von andern Planktern verdrängt werden, schneller verschwinden. In der kurzen Versuchszeit (14 Tage) ist nie beobachtet worden, dass durch den Zusatz von NTA oder Fe eine Art besonders gefördert oder gehemmt wurde. In den Sedimentfallen kommt die kurzfristig veränderte Biomasse nicht zum Ausdruck.

2.7 Die Wirkung der Zusätze auf die Entwicklung der einzelnen Phytoplanktonarten

Summarische Methoden wie die Messung der Primärproduktion oder des Pigmentgehalts geben keinen Anhaltspunkt dafür, ob die beobachtete Wirkung auf eine mässige Reaktion vieler Arten oder auf besonders ausgeprägtes Reagieren einer einzigen Art zurückzuführen ist. Hier beginnt die Aufgabe des Ökologen. Sie ist – durch ihr Objekt bedingt – recht mühsam, indem die Algen Art für Art in statistisch genügender Zahl (> 100 Individuen) auszuzählen und für die Biomasseberechnung auszumessen sind. Von den 67 ausgezählten Algenarten sind in den Abb. 8 und 9 nur 14 Arten bzw. Gattungen aufgetragen. Alle nicht dargestellten Arten und Gattungen waren entweder nur sporadisch oder in statistisch ungenügender Zahl im Plankton vertreten.

Die Reaktion der einzelnen Arten auf die Zusätze wurde in ähnlicher Weise wie in den Abb. 4–6 durch die relative Hemmung oder Steigerung des Wachstums dargestellt. Für beide Reaktionen wurde der gleiche Maßstab gewählt.

Das Zellzahlverhältnis wurde gemäss Abb. 7 dargestellt.

Abb. 7. Schema zur Darstellung der Reaktion einzelner Planktonarten auf die Zusätze in den Abb. 8, 9, 15, 16 und 17.

Fig. 7. Representation of the reaction of individual plankton species to input in Figures 8, 9, 15, 16 and 17.

Die Zeitachse ist nicht maßstäblich; zwischen zwei Probenahmen liegen 2–4 Tage, entsprechend den Probenahmedaten in den Tabellen 7 und 8.

Punkte rechts des Orientierungsstrichs zeigen eine erhöhte Zellzahl in der gedüngten Testzelle gegenüber der Kontrolle, Punkte links des Strichs relative Hemmung, d.h. geringere Zelldichte als in der Kontrolle. Die Mittelwerte (arithmetisches Mittel) sind nach der gleichen Skala mit grossen Punkten relativ zum Mittelwert der Kontrolle dargestellt.

Die Reaktion der Algenarten auf die Düngstoffe spricht im allgemeinen eher für einen unspezifisch wirkenden Mechanismus. Man erkennt zwar Unterschiede in der Reaktion der verschiedenen Algenklassen; so reagieren die Cryptophyceen sehr deutlich in 8 von 9 gedüngten Testzellen, die Chlorophyceen in 15 von 21 Fällen, die übrigen Algengruppen zu mehr als 30% positiv, d.h. mit einer Wachstumssteigerung auf die angebotenen Stoffe. Der gleiche Zusatz wirkt aber im Laufe der Zeit auf die gleiche Spezies nicht stets einheitlich. Geringfügige Verschiebungen können durch die besonders grosse Streuung der Zelldichte erklärt werden. Ebenso ist es möglich, dass Änderungen in der Planktonzusammensetzung (z.B. Entwicklung des Zooplanktons, Grazing) selektiv einzelne Arten beeinträchtigt. Wo die Mittelwerte aus > 300 effektiv ausgezählten Individuen ermittelt worden sind, ist der methodi-

Abb. 8. Die Reaktion der wichtigsten Phytoplanktonarten (1. Teil) im Vierwaldstättersee auf die Zusätze NTA und/oder Eisen.

Fig. 8. Reaction of the main phytoplankton species (part 1) to NTA and/or iron input in Lake Lucerne.

Abb. 9. Die Reaktion der wichtigsten Phytoplanktonarten (2. Teil) im Vierwaldstättersee auf die Zusätze NTA und/oder Eisen.

Fig. 9. Reaction of the main phytoplankton species (part 2) to NTA and/or iron input in Lake Lucerne.

sche Zählfehler <20% [143]. Ausgeprägte Unterschiede, welche ein und dieselbe Art von Experiment zu Experiment bei dem gleichen Zusatz zeigt, sind nicht durch methodische Analysenfehler zu erklären. Der Grund für die beobachteten Schwankungen von Experiment zu Experiment wird in der Diskussion behandelt.

3. Resultate Greifensee

3.1 Physikalische Daten

Tabelle 10. Temperatur, Leitfähigkeit und Sichttiefe an der Probestelle Greifensee.
Table 10. Temperature, conductivity and visibility depth at the sampling site in the Greifensee.

Temperatur (°C)	Versuch			
Tiefe in m	1 9.7.1971	2 18.8.1971	3 21.10.1971	4 22.3.1972
0	26,6	24,9	13,9	8,2
2	23,4	24,5	13,1	7,4
4	20,2	21,3	13,0	6,8
6	17,8	14,0	13,0	5,8
8	13,4	12,0	12,9	4,8
10	10,8	10,2	12,0	4,5

Fortsetzung Tabelle 10.

Leitfähigkeit [$\mu\text{S cm}^{-1}$; 20 °C]				
Tiefe in m	9.7.1971	18.8.1971	21.10.1971	22.3.1972
0	248	229	290	387
2	281	231	296	388
4	368	298	298	395
6	388	377	299	400
8	407	410	308	406
10	397	421	347	409
Sichttiefe [m]	1,4	1,2	1,0	0,7

3.2 Chemische Daten

Tabelle 12. Spurenmetalle und TOC im Greifensee: TOC bei der Experimentierstelle, Spurenmetalle bei der Stelle «Profil».

Table 12. Trace metals (at the site 'Profil') and TOC (at the place of experimentation) in the Greifensee.

Mangan [$\mu\text{g/l}$]							
Tiefenstufe	20.6.	19.7.	23.8.	20.9.	11.10.	22.11.	19.12.1972
0– 5 m	15	9	7	10	22	74	100
5–10 m	40	40	77	105	105	74	110
10–20 m	110	125	175	150	190	165	110
20–30 m	225	190	250	350	225	250	99

Kupfer [$\mu\text{g/l}$]							
Tiefenstufe	20.6.	19.7.	23.8.	20.9.	11.10.	22.11.	19.12.1972
0– 5 m	5	12	8	10	8	9	10
5–10 m	5	14	8	8	5	8	10
10–20 m	5	5	8	5	5	13	10
20–30 m	8	5	5	5	5	13	10

Zink [$\mu\text{g/l}$]							
Tiefenstufe	20.6.	19.7.	23.8.	20.9.	11.10.	22.11.	19.12.1972
0– 5 m	20	22	9	20	11	20	10
5–10 m	11	29	8	33	21	25	8
10–20 m	27	19	15	35	27	95	9
20–30 m	128	19	13	35	10	91	8

Kadmium lag 1972/73 immer unter der Erfassungsgrenze von 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Chrom lag 1972/73 immer unter der Erfassungsgrenze von 2 $\mu\text{g/l}$.

Blei lag 1972/73 immer unter der Erfassungsgrenze von 5 $\mu\text{g/l}$.

TOC (Totaler organischer Kohlenstoff im Filtrat) [mg/l]		
Juli–August	September–Oktober	November–Dezember 1971
5,15–5,6	2,9–3,3	3,0–3,3
Es wurden jeweils 5 Mischproben von der Experimentierstelle (0–5) m analysiert und die Maxima und Minima aufgeführt.		

Tabelle 13. Gesamteisengehalte im Rohwasser (in $\mu\text{g/l}$) und Gesamteisengehalte des filtrierten Wassers (in $\mu\text{g/l}$ in Klammern). – Mit Pfeil ($\downarrow$) sind die Düngungen gemäss Tabelle 1 markiert. Alle Werte sind gemittelt aus 3 Tiefen: 1, 2, 4 m.

Table 13. Total iron content in the crude water (expressed in $\mu\text{g/l}$) and total iron content of the filtered water (in parentheses). – The arrow ($\downarrow$) indicates the moment of input in accordance with the experimentation plan. All values are based on the average of 3 depths: 1, 2 and 4 m.

Versuch 1							
5.7.1971	76,5	(59)	(Keine Eisendüngung)				
Versuch 2							
Testzelle		20.8. ↓	25.8.	28.8. ↓		2.9.1971	
0 (Kontrolle)		34 (25)	30 (19)	32 (17)		28 (15)	
1 (NTA)		28 (16)	24 (16)	25 (16)		28 (16)	
3 (NTA + Fe)		25 (21)	53 (21)	41 (19)		81 (23)	
2 verunfallt							
Versuch 3							
Testzelle	21.10. ↓	24.10.	27.10. ↓	3.11.	10.11.	16.11.	
0 (Kontrolle)	61 (16)	46 (15)	47 (19)	28 (12)	46 (9)	38 (15)	
1 (NTA)	54 (16)	42 (29)	46 (22)	26 (10)	48 (10)	43 (11)	
2 (Fe)	52 (20)	65 (29)	40 (18)	49 (11)	46 (10)	39 (11)	
3 (NTA + Fe)	53 (17)	81 (37)	81 (19)	52 (17)	47 (8)	39 (9)	
Versuch 4							
Testzelle	22.3. ↓	23.3.	26.3.	27.3. ↓	30.3.	4.4. ↓	10.4.
0 (Kontrolle)	47 (20)	31 (15)	34 (8)	34 (8)	48 (8)	39 (7)	49 (10)
1 (NTA)	41 (17)	31 (12)	36 (10)	40 (7)	50 (8)	42 (9)	51 (13)
2 (Fe)	40 (22)	46 (15)	55 (12)	55 (12)	80 (7)	49 (10)	54 (11)
3 (NTA + Fe)	41 (23)	48 (25)	39 (10)	57 (11)	80 (13)	46 (11)	56 (12)

3.3 Eisenkreislauf im Greifensee (Stelle «Profil»)

In Abb. 10 sind die Gesamteisengehalte im Rohwasser und der prozentuale Anteil des partikulären Eisens (im Sinne von nicht filtrierbar durch $0,45 \mu\text{m}$ Porenweite) zusammengestellt.

Die kräftig ausgezogenen Linien begrenzen die homotherme Schicht während der Zirkulation im Winter 1971/72 bzw. Herbst 1972. Die höchsten Eisengehalte werden nach einsetzender Zirkulation im Tiefenwasser gemessen. Das Oberflächenwasser verliert in dieser Zeit durch Sedimentation einen grossen Teil seines Eisens, welches sich sodann über Grund, vorwiegend in partikulärem Zustand, akkumuliert und am Ende der Frühjahrszirkulation zu 80% sedimentiert.

Die Akkumulation des Eisens dauerte bis zum Februar; erst von diesem Moment an wurde auch die unterste Wasserschicht ($> 20 \text{ m}$ Tiefe) so weit mit Sauerstoff versorgt, dass ein grosser Teil des Gesamteisens oxydierte und sedimentierte. Die Gesamteisengehalte beim Beginn der Zirkulation 1971 unterschieden sich deutlich vom Gesamteisen bei der Zirkulation 1972/73, insbesondere in den oberen 10 m: 1971 setzte die Zirkulation sehr zaghaft ein, so dass die auftretenden Turbulenzen zu schwach waren, um das Eisen, das an der Kontaktzone des Tiefenwassers mit sauer-

Abb. 10. Gesamteisenkonzentrationen (in $\mu\text{g/l}$) an der tiefsten Stelle im Greifensee (= Stelle «Profil») (links) und der prozentuale Anteil des nichtfiltrierbaren ($> 0,45 \mu\text{m}$) Eisens vom Gesamteisengehalt (rechts).

Fig. 10. Total iron concentration (expressed in $\mu\text{g/l}$) at the deepest point of the Greifensee (= site 'Profil' (left) and the percent of non-filtrable ($> 0,45 \mu\text{m}$) iron in the total iron content (right).

stoffhaltigem Wasser oxydiert und in den partikulären Zustand überführt wurde, in Schwebe zu halten. Stürmisches Wetter und Hochwasser liessen hingegen im Winter 1972/73 die Zirkulation so rasch vorstossen, dass sie schon Mitte Dezember den Grund erreichte. Die Bewegung der Wassermengen war so stark, dass die Sedimentation des Planktons und des partikulären Eisens durch die turbulente Mischung verlangsamt wurde. Die Gesamteisengehalte sanken dann aber im Dezember und Januar rapide ab (in den Tabellen 1 und 2 nicht mehr dargestellt), auf etwa $30 \mu\text{g/l}$. In der Zeit vom Mai bis November 1972 nahm der Eisengehalt der gesamten Wassersäule durch Rücklösung aus dem Sediment einerseits und durch allochthone Zufuhr aus Flüssen andererseits zu. Unterhalb 10 m Tiefe lag dieses Eisen vorwiegend in filtrierbarer, oberhalb 10 m vorwiegend in nichtfiltrierbarer Form vor.

Für die grossen Schwankungen des relativen Anteils an «partikulärem» Eisen über Grund scheinen, neben ungleichmässiger Sedimentation des Planktons, auch methodische Unzulänglichkeiten verantwortlich, z.B. die Zeit zwischen der Probenahme bis zum Filtrieren und die Dauer der Filtration. Jedenfalls beobachteten wir, dass einige Stunden Wartezeit beachtliche Verschiebungen des prozentualen Anteils der Eisenkomponenten zur Folge haben. Die Bedingungen des Filtrierens liessen sich aber nicht konstant halten, weil Nebel und Eisbildung mitunter die Probenahmen stark verzögerten.

3.4 Sedimentuntersuchung

Tabelle 14.

Versuch 1					
Trockensubstanz in g pro Kultureinheit (0,8 m ² total in 10 m Tiefe)	Sec	Testzellen			
		0	1	2	3
Tagesrate (g m ⁻² d ⁻¹)	30	500	810	810	840
davon in %:		27	44	44	46
Organische Stoffe	11	13	12	12	12
HCl-Lösliches	71	76	71	72	70
Asche	18	11	17	16	18
Im HCl-Löslichen wurde bestimmt (in % der Trockensubstanz)					
Kalzium	26	28	27	25	26
Magnesium	1,3	1,4	0,8	1,5	1,7
Mangan	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Eisen	0,6	0,5	0,65	0,65	0,65
Kupfer	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005
Zink	0,01	0,025	0,022	0,015	0,015
Versuch 2					
Trockensubstanz in g pro Kultureinheit total (0,8 m ² in 10 m Tiefe)	Sec	Testzellen			
		0	1	2	3
Tagesrate (g m ⁻² d ⁻¹)	12	122	120	verunfallt	118
davon in %:		10	10		10
Organische Stoffe	14,4	14,0	14,3		11,0
HCl-Lösliches	69,9	71,0	72,7		76,5
Asche	15,7	15,0	13,0		12,5
Im HCl-Löslichen wurde bestimmt (in % der Trockensubstanz)					
Kalzium	25	27	27		27
Magnesium	1,3	1,4	1,5		1,7
Mangan	0,025	0,02	0,02		0,015
Eisen	0,75	0,60	0,60		0,75
Kupfer	0,005	0,005	0,005		0,005
Zink	0,015	0,13	0,025		0,015
Versuch 3					
Trockensubstanz in g pro Kultureinheit total (0,8 m ² in 10 m Tiefe)	Sec	Testzellen			
		0	1	2	3
Tagesrate (g m ⁻² d ⁻¹)	1,1	47	48	45	48
davon in %:		2,2	2,2	2,1	2,2
Organische Stoffe	45	63	67	67	62
HCl-Lösliches	34	24	19	19	24
Asche	21	13	14	14	14
Im HCl-Löslichen wurde bestimmt (in % der Trockensubstanz)					
Kalzium	11	7	6	6	6
Magnesium	0,8	0,6	0,7	0,5	0,7
Mangan	0,06	0,02	0,03	0,02	0,03
Eisen	0,8	0,75	0,75	0,75	0,65
Kupfer	0,008	0,005	0,01	0,01	0,01
Zink	0,03	0,025	0,025	0,03	0,03

Fortsetzung Tabelle 14.

Versuch 4	Testzellen				
Trockensubstanz in g pro Kultureinheit total (0,8 m ² , 10 m Tiefe)	See	0	1	2	3
Tagesrate (g m ⁻² d ⁻¹)	8,7	112	84	110	104
		7,0	5,2	6,9	6,5
davon in %:					
Organische Stoffe	17	19	20	19	19
HCl-Lösliches	57	55	54	53	56
Asche	26	26	26	28	25
Im HCl-Löslichen wurde bestimmt (in % der Trockensubstanz)					
Kalzium	18	19	22	19	20
Magnesium	0,75	0,8	0,8	0,75	0,8
Mangan	0,11	0,065	0,075	0,07	0,075
Eisen	0,75	0,65	0,65	0,70	0,75
Kupfer	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Zink	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015

3.5 Biologische Daten

Tabelle 15. An der Experimentierstelle Greifensee während der Versuchszeit beobachtete Phytoplankton. – Mit * sind die Arten markiert, die zur Biomasse-Berechnung herangezogen wurden. Die mit + versehenen Arten und Gattungen sind in den Abb. 15, 16 und 17 dargestellt.

Table 15. Phytoplankton species observed at the sampling site on the Greifensee during the duration of the experiments. – The asterisk indicates the species included in the biomass calculation. Species and genera marked with + are shown in Figures 15, 16 and 17.

Cyanophyta

<i>Microcystis aeruginosa</i> Kütz.	*	+
<i>Microcystis minutissima</i> W. West	*	
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (L.) Ralfs	*	+
<i>Anabaena flos-aquae</i> Bréb.	*	}
<i>Anabaena minderi</i> Huber-Pest.	*	
<i>Anabaena planctonica</i> Brunnth.	*	
<i>Anabaena viguieri</i> Denis et Frémy	*	
<i>Aphanocapsa delicatissima</i> W. et G.S. West		
<i>Coelosphaerium kützingian.</i> Naeg.		

Bacillariophyceae

<i>Fragilaria crotonensis</i> Kitton	*	+
<i>Fragilaria capucina</i> Desmaz.	*	
<i>Tabellaria fenestrata</i> (Lyngb.) Kütz.	*	
<i>Asterionella formosa</i> Hassal	*	
<i>Diatoma vulgare</i> Bory	*	
<i>Melosira granulata</i> var. <i>angustissima</i>	*	
<i>Synedra acus</i> Kg.	*	
<i>Synedra acus</i> var. <i>angustissima</i> Grun	*	+
<i>Cyclotella comensis</i> Grun.	*	
<i>Cyclotella comta</i> Kütz.	*	

Fortsetzung Tabelle 15.

Dinophyceae

<i>Ceratium hirundinella</i> (mit Zysten) Schrank	*	+
<i>Peridinium cinctum</i> Ehb.	*	+
<i>Gymnodinium helveticum</i> Penard	*	+
<i>Gymnodinium lantzschii</i> Uterm.	*	+
<i>Glenodinium</i> sp. (mit Zysten)	*	

Chrysophyceae

<i>Pseudopedinella erkensis</i>		
<i>Dinobryon sociale</i> Ehb.		
<i>Dinobryon divergens</i> Imhof	*	
<i>Dinobryon sertularia</i> Ehb.	*	
<i>Heterochromonas</i> sp.		
<i>Kephyrion</i> sp.		
<i>Erkenia subaequiciliata</i>	*	

Chlorophyceae

<i>Pediastrum duplex</i> var. <i>clathratum</i> Al. Braun	*	}	+
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp) Menegh.	*		
<i>Tetraedron minimum</i> Hansg.	*		
<i>Coelastrum microporum</i> Naeg.	*		+
<i>Coelastrum reticulatum</i> (Dang.) Senn	*		
<i>Sphaerocystis schröteri</i> Chodat	*		
<i>Selenastrum minutum</i> Collins	*		
<i>Scenedesmus quadricauda</i> Bréb.	*		+
<i>Scenedesmus disciformis</i> Chodat	*		
<i>Raphidium aciculare</i>	*		
<i>Raphidium contortum</i>			
<i>Chlamydomonas</i> sp. (mit Zysten)	*		
<i>Ankistrodesmus convolutus</i> (Corda) Ralfs	*		
<i>Ankistrodesmus falcatus</i> var. <i>mirabile</i>	*		+
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> Wood.			
<i>Chodatella</i> sp.			
<i>Phacotus lenticularis</i> (Ehb) Stein	*		+
<i>Phacotus lendneri</i> Chodat			
<i>Schroederia setigera</i> (Schroed.) Lemm.	*		+
<i>Pandorina morum</i> Bory	*		+
<i>Eudorina elegans</i> Ehb.	*		+
<i>Gloeocystis planctonica</i> Korš.			
<i>Kirchneriella contorta</i> Bohlin	*		
<i>Gonium pectorale</i> Müll.			
<i>Oocystis solitaria</i> Wittr.	*		
<i>Oocystis lacustris</i> Chodat	*		
<i>Nephrocytium agarthianum</i> Naeg.			
<i>Elakatothrix gelatinosa</i> Wille	*		
<i>Pseudosphaerocystis lacustris</i> (Lemm.) Nováková			
<i>Ulothrix</i> sp.	*		

Conjugatophyceae

<i>Cosmarium crenulatum</i> Naeg.	*	+
<i>Closterium parvulum</i> Naeg.	*	
<i>Closterium acut.</i> var. <i>variabile</i> (Lemm.) Krieg	*	
<i>Staurastrum gracile</i> Ralfs	*	
<i>Staurastrum sebaldi</i> Reinsch	*	

Fortsetzung Tabelle 15.

Cryptophyceae		
<i>Cryptomonas erosa</i> Ehb.	*	}
<i>Cryptomonas ovata</i> Ehb.	*	
<i>Rhodomonas lens</i> Pascher et Ruttner	*	}
<i>Rhodomonas lacustris</i> Pascher et Ruttner	*	
<i>Katablepharis ovalis</i> Skuja	*	
Flagellatae		
<i>Colacium</i> sp.		
<i>Vakuolaria virescens</i> Cienk.		

Tabelle 16. Assimilationsraten (in $\text{mg C}_{\text{ass}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-3}$) in den Testzellen und im Greifensee nahe der Experimentierstelle. – Alle Werte sind gemittelt aus der Nettoproduktion in 2,5 und 1 m Tiefe.
 Table 16. Rate of assimilation expressed in $\text{mg C}_{\text{ass}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-3}$. – All values represent an average of the net production at a depth of 2.5 and 1 m.

Versuch 1						
Testzelle	30.6.	4.7.	8.7.	13.7.	17.7.	21.7.1971
See	7,1	71	143	159	131	250
0 (Kontrolle)	6,0	112	200	134	56	11
1 (NTA ₁)	6,6	83	223	176	89	32
2 (NTA ₂)	4,8	50	190	127	46	11
3 (NTA ₃)	6,2	38	175	150	68	30
Versuch 2						
Testzelle	22.8.		25.8.		28.8.	2.9.1971
See	51		74		137	150
0 (Kontrolle)	97		107		68	79
1 (NTA)	79		125		54	79
3 (NTA + Fe)	85		129		44	96
Versuch 3						
Testzelle	24.10.	27.10.	31.10.	3.11.		10.11.1971
See	37	16	53	25		3,5
0 (Kontrolle)	35	26	58	50		4,5
1 (NTA)	54	14	73	44		4,5
2 (Fe)	41	32	84	58		5
3 (NTA + Fe)	79	35	81	57		6
Versuch 4						
Testzelle	22.3.	23.3.		27.3.		30.3.1972
See	83	33		360		416
0 (Kontrolle)	80	23		569		541
1 (NTA)	57	18		464		522
2 (Fe)	76	24		557		532
3 (NTA + Fe)	105	14		483		544

Tabelle 17. Summe der Planktonvolumina (Biomasse) der ausgezählten Phytoplanktonarten in mg/l.

Table 17. Total phytoplankton volume (biomass) expressed in mg/l.

Versuch 1								
Testzelle	30.6.	2.7.	4.7.	8.7.	13.7.	17.7.	21.7.	Mittel*)
See	23	21	16	20	18	2,2	15	16
0 (Kontrolle)	27	23	19	17	14	10	1	15
1 (NTA) ₁	24	16	10	16	14	4	1	12
2 (NTA ₂)	28	17	13	12	10	2	1	10
3 (NTA ₃)	25	16	13	13	10	2	1	10
Versuch 2								
Testzelle	20.8.	22.8.	25.8.	28.8.	2.9.	Mittel*)		
See	22	22	40	81	117	59		
0 (Kontrolle)	38	65	46	24	51	45		
1 (NTA)	45	48	37	18	58	41		
3 (NTA + Fe)	49	58	23	15	87	46		
Versuch 3								
Testzelle	21.10.	27.10.	31.10.	3.11.	10.11.	16.11.	Mittel*)	
See	54	26	25	5	7	3	18	
0 (Kontrolle)	66	62	30	22	18	5	32	
1 (NTA)	66	35	46	30	17	6	31	
2 (Fe)	64	64	39	25	8	14	34	
3 (NTA + Fe)	108	60	40	29	19	10	42	
Versuch 4								
Testzelle	22.3.	23.3.	26.3.	29.3.	30.3.	4.4.	10.4.	Mittel*)
See	20	48	14	25	29	15	24	26
0 (Kontrolle)	25	42	31	29	32	26	30	31
1 (NTA)	20	40	26	25	27	24	24	27
2 (Fe)	21	48	27	20	34	27	32	31
3 (NTA + Fe)	18	56	26	33	28	20	24	29
*) Die Mittel wurden nach der Trapezregel berechnet.								
*) Averaged out according to the trapezoid rule.								

Tabelle 18. Pigmentgehalt in mg/m³.Table 18. Pigmentation content expressed in mg/m³.

Versuch 1					
Testzelle	8.7.	13.7.	17.7.	21.7.	Mittel*)
See	30	39	19	24	29
0 (Kontrolle)	30	38	6	8	22
1 (NTA) ₁	14	44	12	8	21
2 (NTA) ₂	31	18	9	4	17
3 (NTA) ₃	29	30	11	8	21

Fortsetzung Tabelle 18.

Versuch 2		22.8.		2.9.		Mittel*)	
Testzelle							
See		106		194		150	
0 (Kontrolle)		120		160		140	
1 (NTA)		94		132		113	
3 (NTA + Fe)		88		143		116	

Versuch 3		21.10.	27.10.	31.10.	3.11.	10.11.	16.11.	Mittel*)
Testzelle								
See	77	32	55	28	38	5	38	
0 (Kontrolle)	104	70	51	47	40	11	51	
1 (NTA)	87	63	57	58	36	10	50	
2 (Fe)	100	63	55	63	35	23	55	
3 (NTA + Fe)	104	82	55	57	35	21	57	

Versuch 4		22.3.	23.3.	26.3.	27.3.	29.3.	30.3.	4.4.	10.4.	Mittel*)
Testzelle										
See	104	88	186	133	101	99	59	105	112	
0 (Kontrolle)	95	74	112	200	89	125	98	92	123	
1 (NTA)	77	66	87	191	100	114	88	75	110	
2 (Fe)	83	71	93	187	120	121	108	94	119	
3 (NTA + Fe)	103	57	87	191	145	124	81	83	114	

*) Die Mittel wurden nach der Trapezregel berechnet.
 *) Averaged out according to the trapezoid rule.

Tabelle 19. Individuenzahlen der wichtigsten Phytoplanktonarten in der Kontrolle (K) und im See (in Zellen/l).

Table 19. Number of individuals of the main phytoplankton species in the control (K) and in the lake expressed in cells/l.

Versuch 1		Faktor		30.6.	2.7.	4.7.	8.7.	13.7.	17.7.	21.7.
Gattung/Art										
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10 ⁵	See	22	12	9	1	8	24	110	
		K	24	24	9	20	3	25	11	
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	10 ⁴	See	4	1	2	2	24	100	35	
		K	—	—	10	5	55	95	27	
<i>Anabaena flos-aquae</i>	10 ³	See	380	286	135	223	132	16	—	
		K	395	222	80	159	11	20	—	
<i>Ceratium hirundinella</i>	10 ²	See	13	13	21	11	16	—	11	
		K	5	5	10	11	8	3	5	
<i>Peridinium spp.</i>	10 ²	See	16	13	16	11	53	20	11	
		K	8	13	16	—	43	3	—	
<i>Fragilaria crotonensis</i>	10 ⁴	See	146	248	435	306	11	3	1	
		K	135	240	238	85	12	17	—	
<i>Pandorina morum</i>	10 ⁴	See	61	69	222	1530	48	207	48	
		K	76	85	275	307	50	16	9	
<i>Eudorina elegans</i>	10 ⁴	See	472	315	73	6	55	160	48	
		K	670	370	410	51	34	22	—	

Fortsetzung Tabelle 19.

Versuch 1									
Gattung/Art	Faktor		30.6.	2.7.	4.7.	8.7.	13.7.	17.7.	21.7.
<i>Phacotus lenticularis</i>	10 ⁴	See	600	740	1040	750	810	—	89
		K	48	44	100	80	—	—	—
<i>Ankistrodesmus falcatus</i> var. <i>mir.</i>	10 ⁴	See	61	84	124	145	67	40	104
		K	5	7	4	3	2	2	1
<i>Coelastrum microporum</i>	10 ⁶	See	120	89	52	44	97	120	81
		K	132	104	77	84	77	55	3
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	10 ³	See	52	43	19	102	106	480	1140
		K	64	48	32	64	82	32	10
<i>Pediastrum</i> spp.	10 ⁴	See	92	69	26	39	76	51	32
		K	111	72	51	69	69	34	1
<i>Schroederia setigera</i>	10 ⁴	See	13	7	36		80	6	8
		K	16	9	18	19	35	8	2
<i>Cosmarium</i> spp.	10 ³	See	10	10	8	20	13	24	51
		K	8	4	6	4	4	2	2
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ³	See	32	20	56	98	177	265	95
		K	43	5	16	52	85	20	—
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ⁴	See	70	17	50	97	13	41	19
		K	87	7	—	13	8	5	6

Versuch 2									
Gattung/Art	Faktor		20.8.	22.8.	25.8.	28.8.		2.9.1971	
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10 ⁶	See	4	8	9	16		145	
		K	4	7	10	11		70	
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	10 ⁷	See	23	30	35	13		5	
		K	42	91	40	23		37	
<i>Anabaena planctonica</i>	10 ⁴	See	57	76	17	16		13	
		K	53	58	29	16		2	
<i>Ceratium hirundinella</i>	10 ⁴	See	9	8	36	121		184	
		K	23	40	24	28		63	
<i>Peridinium</i> spp.	10 ²	See	68	69	10	64		21	
		K	79	95	30	21		11	
<i>Pandorina morum</i>	10 ⁴	See	74	40	46	54		35	
		K	56	32	8	16		27	
<i>Eudorina elegans</i>	10 ³	See	76	32	32	223		—	
		K	48	32	10	42		—	
<i>Ankistrodesmus falc.</i> var. <i>mir.</i>	10 ²	See	74	11	30	32		265	
		K	30	27	—	58		32	
<i>Coelastrum microporum</i>	10 ⁵	See	19	5	15	9		1	
		K	11	22	—	2		—	
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	10 ³	See	74	75	11	6		—	
		K	89	38	—	6		—	
<i>Pediastrum</i> spp.	10 ³	See	76	80	160	85		67	
		K	37	80	40	64		21	
<i>Cosmarium</i> spp.	10 ²	See	36	50	27	32		—	
		K	35	32	5	21		11	
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ⁴	See	138	30	13	22		21	
		K	102	59	6	3		6	
<i>Rhodomonas</i> spp	10 ³	See	233	80	160	290		160	
		K	360	16	—	48		32	

Fortsetzung Tabelle 19.

Versuch 3 Gattung/Art	Faktor		21.10.	27.10.	31.10.	3.11.	10.11.	16.11
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10 ⁵	See	114	94	82	135	49	38
		K	138	137	135	130	42	45
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	10 ³	See	162	24	56	24	93	19
		K	66	119	48	82	127	24
<i>Ceratium hirundinella</i>	10 ⁴	See	90	43	42	9	11	5
		K	110	102	49	37	31	8
<i>Peridinium</i> spp.	10	See	80	80	104	53	80	21
		K	53	106	104	80	53	64
<i>Pandorina morum</i>	10 ³	See	80	80	127	—	4	—
		K	96	128	104	—	13	—
<i>Phacotus lenticularis</i>	10 ²	See	355	93	240	64	—	122
		K	360	200	160	40	63	85
<i>Ankistrodesmus falc. var. mir.</i>	10 ²	See	88	64	104	187	127	95
		K	186	127	103	110	127	64
<i>Cosmarium</i> spp.	10 ²	See	32	27	27	16	8	9
		K	13	16	10	16	8	10
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ³	See	24	13	16	3	15	4
		K	34	32	20	13	16	2
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ³	See	550	111	64	48	63	11
		K	106	111	80	95	80	45

Versuch 4 Gattung/Art	Faktor		22.3.	23.3.	26.3.	29.3.	30.3.	4.4.	10.4.1972
<i>Gymnodinium lantzschii</i>	10 ⁴	See	89	259	310	240	222	91	100
		K	191	159	164	235	270	175	188
<i>Gymnodinium helveticum</i>	10 ³	See	16	48	19	44	16	62	14
		K	20	28	24	93	21	130	35
<i>Synedra acus</i> var. <i>angust.</i>	10 ³	See	27	24	23	29	35	35	28
		K	27	25	28	21	25	29	52
<i>Stephanodiscus hantzschii</i>	10 ⁶	See	37	55	20	29	53	34	22
		K	23	42	64	20	60	56	33
<i>Pandorina morum</i>	10 ⁴	See	33	169	240	106	72	69	77
		K	103	126	47	114	92	70	94
<i>Schroederia setigera</i>	10 ³	See	64	123	56	27	48	32	27
		K	72	48	27	27	21	40	27
<i>Cryptomonas</i> spp.	10 ⁴	See	41	883	1100	540	690	257	820
		K	340	610	455	690	765	600	870
<i>Rhodomonas</i> spp.	10 ⁵	See	5	—	200	69	52	25	190
		K	23	68	56	40	57	29	154

K = Kontrolle

3.6 Düngexperimente (Greifensee)

Versuch 1

Dauer 29. Juni bis 21. Juli 1971.

Düngung In drei Etappen wurden 100 µg/l NTA (Testzelle 1),
 1000 µg/l NTA (Testzelle 2),
 9000 µg/l NTA (Testzelle 3)

pro Liter Kulturwasser zugefügt.

Ziel Abklärung, ob und von welcher Konzentration an NTA das Wachstum des Phytoplanktons unter eutrophen Bedingungen beeinflusst.

Das Wasser des Greifensees wies zur Versuchszeit im Filtrat 5 bis 6 mg/l totalen organischen Kohlenstoff (TOC) auf. Es war daher zu erwarten, dass a priori natürliche, wenn auch nicht starke Komplexbildner vorhanden waren. Dem Versuchsziel gemäss wurden die NTA-Konzentrationen stufenweise gesteigert bis zu Werten, welche in der Praxis selbst nach vollständigem Ersatz aller Waschmittelposphate durch NTA im Seewasser niemals auftreten könnten.

Der See hatte anfangs Juli eine deutliche, oft zur Wasserblüte neigende Vegetationstrübung, vorwiegend verursacht durch *Coelastrum*, *Pediastrum*, *Oocystis* und *Microcystis*. Die Chlorophyceen bildeten allein mit den Gattungen *Coelastrum*, *Pandorina* und *Oocystis* mehr als 70% der gesamten Biomasse, die zu Beginn des Versuchs zwischen 23 und 28 mg/l betrug. Neben den Cyanophyceen mit *Microcystis* und *Aphanizomenon* bildeten nur noch die Bacillariophyceen mit *Asterionella* und *Fragilaria* wesentliche Biomasseanteile. Die Nährstoffsituation wie die geringe Sichttiefe (1,4 m) und andere Daten deuten darauf hin, dass weder Phosphor noch Stickstoff, sondern vor allem physikalische und biologische Faktoren (Licht, Temperatur, Teilungsrhythmus der Algen usw.) das Wachstum limitierten. Dementsprechend sind auch die Schwankungen der Primärproduktion sehr gross. Innerhalb einer Woche schwankte sie von 6 bis 200 mg $C_{ass} h^{-1} m^{-3}$.

Die Wirkung der Zusätze konnte in den Greifensee-Experimenten zusätzlich durch die Pigmentmessung erfasst werden. Die Resultate weisen allerdings eine grosse, methodisch bedingte Streuung auf. Dafür ergibt die rund 10mal höhere Zelldichte der Phytoplankter im Greifensee entsprechend exaktere Daten der Biomassebestimmung als die Planktonpopulation im Vierwaldstättersee.

Der Einfluss der drei NTA-Konzentrationen auf das Wachstum des pflanzlichen Planktons zeigte in allen gedüngten Testzellen die gleiche Tendenz: Nach den ersten zwei Reagenzienzusätzen sank die Produktion und damit auch die Biomasse relativ zur Kontrolle ab. Nach etwa 14 Tagen glichen sich die gedüngten Testzellen der Kontrolle an, die Primärproduktion war relativ zum Bezugswert sogar etwas erhöht.

Abb. 11. Die Wirkung von 100 bis 9000 µg/l NTA auf das Wachstum des Phytoplanktons im Greifensee vom 30. Juni bis 13. Juli 1971. Kleine Zeichen: 1 Einzelwert; mittlere Zeichen: 2 Einzelwerte; grosse Zeichen: 3 Einzelwerte.

Fig. 11. Effect of 100 to 9,000 µg/l NTA on phytoplankton growth in the Greifensee between 30 June and 13 July 1971. Small symbols: 1 single value; medium-size symbols: 2 single values; large symbols: 3 single values.

Die Intensität der Reaktion war abhängig von der Konzentration; so betrug der Biomasseverlust in der Testzelle 1 im Mittel 20%, in den beiden andern gedüngten Testzellen über 30% gegenüber der Kontrolle. In Abb. 11 ist die letzte Versuchswoche nicht mehr dargestellt, nach dem 13. Juli 1971 sank nämlich die Biomasse rapide ab auf rund 5% des Ausgangswertes. Diese Beobachtung deckt sich mit der enorm hohen Sedimentationsrate von etwa $30 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, was einem täglichen Verlust an Biomasse von 10% in der überstehenden Wassersäule entspricht.

Die NTA-Konzentration und der NTA-Abbau konnten leider mangels geeigneter analytischer Ausrüstung wie schon bei den Versuchen im Vierwaldstättersee nicht verfolgt werden. Die aktuelle NTA-Konzentration wurde geschätzt anhand der Halbwertszeiten der Verdünnung, die mittels Chlorid- und Eisendüngung ermittelt worden waren (4,5 Tage).

Versuch 2

Dauer 18. August bis 2. September 1971.

Düngung In zwei Etappen wurden $200 \mu\text{g/l}$ NTA und/oder $30 \mu\text{g/l}$ Fe zudosiert, entsprechend der Versuchsanordnung in Tabelle 1.

Ziel Wirkung realistischer Zusätze von NTA und/oder Eisen auf das Wachstum des Phytoplanktons. (Gemäss Experiment 1 haben schon geringe Mengen NTA einen Einfluss.)

Testzelle 2 wurde zwei Tage nach Versuchsbeginn durch einen darin ertrunkenen Vogel ausser Betrieb gesetzt. Leider musste der ganze Versuch wegen Verschmutzung durch Wasservögel vorzeitig abgebrochen werden.

Die physikalischen und chemischen Bedingungen waren ähnlich wie beim Versuch 1 (Greifensee); die Phosphatreserven begannen sich nun aber zu erschöpfen. Die Biomasse hatte im See anfangs September den höchsten Wert in sämtlichen Versuchen erreicht (117 g m^{-3}). Die Sichttiefe verringerte sich dementsprechend auf 1,2 m. Der totale Eisengehalt lag bei $30 \mu\text{g/l}$ (Seewasser oder Kontrolle), entsprechend einem prozentualen Anteil an der Biomasse von weniger als 0,05%. Das Zusammentreffen des Biomasseoptimums mit dem Eisenminimum war für die Prüfung des Eiseneinflusses auf das Phytoplankton besonders günstig.

Das Phytoplankton setzte sich zwar noch aus den gleichen Arten zusammen wie im vorhergehenden Versuch, aber die Biomasse wurde nun vor allem durch *Aphanizomenon* (Cyanophyceae) und *Ceratium* (Dinophyceae) gebildet (etwa 90%). Die Resultate der summarischen Parameter (Primärproduktion, Biomasse, Pigment) sind in Abb. 12 dargestellt, die Reaktion der einzelnen wichtigen Phytoplankter in den Abb. 15, 16 und 17 ist, entsprechend dem Schema Abb. 7, wie bei den Vierwaldstättersee-Auswertungen aufgetragen. Die aus den verbliebenen Kultureinheiten gewonnenen Werte brachten gegenüber dem Experiment 1 keine weitere Aussage. Sowohl NTA allein als auch die Kombination NTA + Eisen hemmen das Wachstum gleich stark, weshalb die Werte wiederum in einer einzigen Graphik dargestellt sind (Abb. 12).

Die Hemmung des Wachstums war wiederum nur auf die ersten 8 Tage beschränkt und in der Grössenordnung mit der Wirkung der niedersten NTA-Konzentration im Versuch 1 vergleichbar. Wird die Biomasse über die ganze Versuchszeit nach der

Abb. 12. Die Wirkung von 200 µg/l NTA mit und ohne 30 µg/l Eisen auf das Wachstum des Phytoplanktons im Greifensee vom 21. August bis 2. September 1971.

Kleine Zeichen: 1 Einzelwert; grosse Zeichen: 2 Einzelwerte.

Fig. 12. Effect of 200 µg/l NTA with and without 30 µg/l iron on phytoplankton growth in the Greifensee between 21 August and 2 September 1971.

Small symbols: 1 single value; large symbols: 2 single values.

Trapezregel gemittelt, ergibt sich gegenüber der Kontrolle praktisch keine Änderung, da die anfänglichen Verluste durch leicht erhöhte Photosyntheseleistung am Ende des Versuchs ausgeglichen wird.

Die Sedimentationsrate war mit 10 g m⁻² d⁻¹ in 10 m Tiefe noch erheblich, machte aber nur 2% der gesamten überstehenden Biomasse aus. Dank der Eigenbeweglichkeit der Dinophyceen und den Gasvakuolen von *Aphanizomenon* kam es nicht zu einem mit dem Versuch 1 vergleichbaren Aussedimentieren der Biomasse.

Versuch 3

Dauer 21. Oktober bis 16. November 1971.

Düngung In zwei Etappen wurden 200 µg NTA und/oder 60 µg Fe pro Liter Kulturwasser zugefügt.

Ziel Wie im Versuch 2 (Greifensee), aber mit erhöhter Eisenzugabe.

Die thermische Schichtung des Sees erlaubte gerade noch eine einwandfreie Durchführung des Versuchs, der sodann dank unerwartet lang anhaltender schöner Witterung bis in den November ausgedehnt werden konnte. Die Zirkulation hatte bereits eingesetzt, reichte aber nur bis 6 m hinab. Die Turbulenz innerhalb der Testzellen brachte einerseits eine Verdünnung des Planktons mit sich, andererseits wurden Nährstoffe und Spurenmetalle aus Tiefen unter der 1%-Strahlungsintensität heraufgeführt. Die geringe Sichttiefe von 1 m entsprach der noch immer enormen Biomasse von 60 bis 70 mg/l. Der Temperaturwechsel von kühler Nacht zu sonnig-warmem Tag und die damit zusammenhängende Zirkulationsströmung wirkte selektiv auf die Artenzusammensetzung. Hohe Zelldichte erreichten nur eigenbewegliche Spezies (Dinophyceen, Cryptophyceen und volvocale Grünalgen) oder sich aktiv einschichtende Cyanophyceen mit Gasvakuolen. Die Biomasse wurde zu 95% durch eine einzige Art, *Ceratium hirundinella*, gebildet. Die beobachtete Reaktion (Primärproduktion, Biomasse und Pigmentgehalt) – in Abb. 13 dargestellt – war somit im wesentlichen die Antwort dieser einen Alge auf die Zusätze. Aber auch *Rhodomonas*, *Cosmarium* und *Peridinium* sp. reagierten wie *Ceratium*.

Mit dem Zusatz der Reagenzien setzte in den gedüngten Testzellen relativ zur Kontrolle eine Steigerung der Primärproduktion ein, die während der ganzen Ver-

suchsdauer etwa 140% der Kontrolle ausmachte. Die relative Biomassesteigerung war mit einer mittleren Zunahme von 12% gegenüber dem Bezugswert bescheiden. Dass die beiden Grössen nicht miteinander korrelieren, kann durch die verschiedenen Probenahmen erklärt werden: Die Primärproduktion wurde in 1 m und 2,5 m Tiefe gemessen; für die Planktonzählungen wurden Mischproben aus 0–5 m Tiefe geschöpft.

Die erhöhte Produktion hatte keinen Einfluss auf die Sedimentationsrate, die mit $1\text{--}2\text{ g m}^{-2}\text{ d}^{-1}$ kleiner war als im Vierwaldstättersee. Gegen Ende des Versuchs kündigte sich das nahende Verschwinden von *Ceratium* durch Zystenbildung an. Da die Zysten von Dinophyceen leicht sedimentieren, ist anzunehmen, dass die Sedimentationsrate unmittelbar nach Versuchsende stark angestiegen ist.

Abb. 13. Die Wirkung von $200\text{ }\mu\text{g/l}$ NTA und/oder $60\text{ }\mu\text{g/l}$ Eisen auf das Wachstum des Phytoplanktons im Greifensee vom 23. Oktober bis 11. November 1971.

Kleine Zeichen: 1 Einzelwert; grosse Zeichen: 2 Einzelwerte.

Fig. 13. Effect of $200\text{ }\mu\text{g/l}$ NTA and/or $60\text{ }\mu\text{g/l}$ iron on phytoplankton growth in the Greifensee between 23 October and 11 November 1971. Small symbols: 1 single value; large symbols: 2 single values.

Versuch 4

Dauer 21. März bis 10. April 1972.

Düngung $300\text{ }\mu\text{g/l}$ NTA und/oder $90\text{ }\mu\text{g/l}$ Fe in drei Etappen.

Ziel Reaktion der Nannoplankter auf Zusatz von NTA und Eisen.

Mit der beginnenden Sommerstagnation konnte der letzte Versuch gestartet werden. Nach der Frühjahrskirkulation 1972 wurden besonders hohe Assimilationsraten gemessen, so Ende März in der Kontrolle $569\text{ mg C}_{\text{ass}}\text{ h}^{-1}\text{ m}^{-3}$.

Abb. 14. Die Wirkung von $300\text{ }\mu\text{g/l}$ NTA und/oder $90\text{ }\mu\text{g/l}$ Eisen auf das Wachstum des Phytoplanktons im Greifensee vom 22. März bis 10. April 1972.

Kleine Zeichen: 1 Einzelwert; mittlere Zeichen: 2 Einzelwerte; grosse Zeichen: 3 Einzelwerte.

Fig. 14. Effect of $300\text{ }\mu\text{g/l}$ NTA and/or $90\text{ }\mu\text{g/l}$ iron on phytoplankton growth in the Greifensee between 22 March and 10 April 1972.

Small symbols: 1 single value, medium-size symbols: 2 single values; large symbols: 3 single values.

Die Biomasse, die sich nun vor allem aus Cryptophyceen (*Cryptomonas* und *Rhodomonas*), Bacillariophyceen (*Stephanodiscus*) und kleineren Dinophyceen (*Gymnodinium*) zusammensetzte, betrug im Mittel nur 26 mg/1000 ml Seewasser. Die Sichttiefe wurde nicht nur durch das Plankton, sondern zusätzlich durch biogene Entkalkung auf 0,7 m verringert. Die chemischen Versuchsbedingungen wurden durch hohe Phosphat- und Nitrat- bzw. Ammoniumkonzentrationen charakterisiert. Eisen war in der Größenordnung von 40 µg/l vorhanden (Tab. 10–13).

Abb. 15. Die Reaktion der wichtigsten Phytoplanktonarten (1. Teil) im Greifensee auf die Zusätze NTA und/oder Eisen.

Fig. 15. Reaction of the main phytoplankton species (part 1) to NTA and/or iron input in the Greifensee.

Die Wirkung der Zusätze (in Abb. 14 summarisch dargestellt) unterscheidet sich nicht von den Ergebnissen der Versuche 1 und 2 im Greifensee: In der ersten Versuchswoche war ein deutlicher Rückgang der Produktion feststellbar, nachher unterschieden sich die gedüngten Testzellen nicht mehr von der Kontrolle.

Nur *Gymnodinium helveticum* und *Cryptomonas* sp. zeigten eine stärkere Hemmung, alle andern Phytoplankter wurden durch NTA oder Eisen nicht beeinflusst oder in zwei Fällen (*Pandorina* und *Schroederia*) im Wachstum leicht gefördert.

Abb. 16. Die Reaktion der wichtigsten Phytoplanktonarten (2. Teil) im Greifensee auf die Zusätze NTA und/oder Eisen.

Fig. 16. Reaction of the main phytoplankton species (part 2) to NTA and/or iron input in the Greifensee.

Über die ganze Versuchszeit gemittelt ergibt sich ein Biomasse- und Pigmentverlust von etwa 7% gegenüber der Kontrolle; die Testzelle 2 (Eisendüngung) zeigte im Mittel überhaupt keine Reaktion, da die anfängliche Verminderung der Produktion durch erhöhte Assimilationsleistung in der zweiten Versuchshälfte wettgemacht wurde.

Im Sediment spiegelte sich die Reaktion der überstehenden Wassersäule deutlich; so lagen die Sedimentationsraten der Testzelle 2 und 0 (Kontrolle) mit 6,9 bzw. 7 g m⁻² d⁻¹ 8–22% höher als in den andern beiden Kultureinheiten.

Abb. 17. Die Reaktion der wichtigsten Phytoplanktonarten (3. Teil) im Greifensee auf die Zusätze NTA und/oder Eisen.

Fig. 17. Reaction of the main phytoplankton species (part 3) to NTA and/or iron input in the Greifensee.

3.7 Die Wirkung der Zusätze auf die Entwicklung der einzelnen Phytoplanktonarten

In den Abb. 15, 16 und 17 sind die Massenformen, die alle zusammen 90 bis 95% der totalen Biomasse bilden, dargestellt. Die Kontrolle, auf die sich die Darstellung gemäss der Erklärung in Abb. 7 bezieht, ist zusammen mit den Seewerten in Tab. 19 (Individuenzahlen pro Liter) zusammengestellt. Da im Greifensee die Massenformen mit wesentlich höheren Zelldichten auftraten, war hier das Bild der Reaktion fast aller dargestellten Phytoplanktonarten einheitlicher, besonders ausgeprägt bei den Versuchen 1 und 2. In den Experimenten 1, 2 und 4 lässt sich summarisch eine verringerte Biomasse bei 58 von 98 Fällen feststellen. Nur 10mal konnte eine leicht wachstumsfördernde Wirkung, in den übrigen 30 Fällen keine Reaktion festgestellt werden. – Im Versuch 3 zeigen von 30 Darstellungen 13 keine, 14 positive und 3 negative Reaktion. – In allen vier Versuchen waren nur *Cryptomonas*- und *Rhodomonas*-Arten sowie *Pandorina morum* in genügender Zellzahl dauernd vertreten. Mit Ausnahme von *Ceratium hirundinella*, das im allgemeinen nicht, oder mit einer schwachen Wachstumssteigerung, auf die Zusätze reagierte, zeigten alle Planktonorganismen, die im dritten Experiment die Biomassesteigerung bewirkten, während der übrigen Versuchszeit ein anderes Verhalten. So betrug beispielsweise im Versuch 1 der relative Verlust der Zellzahl gegenüber der Kontrolle bei den Gattungen *Microcystis*, *Aphanizomenon*, *Peridinium*, *Ankistrodesmus*, *Rhodomonas* und *Cryptomonas* 30–70%.

D. Diskussion

1. Methodik

1.1 Versuchseinrichtung

Um die Extrapolation von Düngungsexperimenten auf natürliche Verhältnisse eher zu ermöglichen, entwickelten zahlreiche Autoren In-situ-Versuchseinrichtungen mit Volumen von einigen Litern bis einigen Kubikmetern [9, 40, 47, 69, 78, 79, 132]. Je grösser die Versuchseinrichtung ist, um so eher erlaubt sie, die gewonnenen Resultate auf natürliche Verhältnisse zu beziehen. Aus praktischen Erwägungen wurde der Inhalt der hier verwendeten Testzellen auf rund 7000 l beschränkt.

Die verwendeten Testzellen waren an beiden Enden offen (Abb. 3). Das obere Ende war über die Wasseroberfläche hochgezogen, das untere Ende erlaubte jedoch den Austausch des Wassers der gedüngten Testzelle mit dem Seewasser. Um diesen Austausch gering zu halten, wurde die Versuchszeit beschränkt auf die Stagnationsperiode mit stabiler Schichtung.

Es ist zu erwarten, dass durch die Abgrenzung des Kulturvolumens mit Hilfe der Folien die natürliche Turbulenz geschwächt wird. In den ersten zwei Experimenten im Vierwaldstättersee wurde diesem Umstand Rechnung getragen durch Einhängen kleiner, wellengetriebener Plexiglas-Rührer. Da sich der Fehler infolge verringerter Turbulenz später als kleiner erwies als der durch die Rührer bewirkte Austausch des Testwassers mit der Umgebung, wurde in den späteren Experimenten auf diese zusätzliche Einrichtung verzichtet. Um die Wirkung des Austauschs zu verringern, wurden die Düngstoffe über die ganze Länge der Testzelle verteilt zuge-

geben, zur Messung aber nur die oberen 0–5 m im Greifensee bzw. 0–8 m im Vierwaldstättersee berücksichtigt. Die Streuung der In-situ-Methode ist nicht bekannt; immerhin zeigen physikalische, chemische und biologische Parameter im Laufe der Versuchszeit nur zunehmende Divergenz der Werte im See und der Testzellen, untereinander streuen die Daten der Testzellen ausgesprochen wenig (vgl. die Maxima-Minima-Werte in Tab. 11).

Zu Beginn der Versuche liegen die Streuungen der Nährstoffkonzentrationen, der Biomassen und Pigmentgehalte in der Grössenordnung der Fehlergrenzen der Analytik und Probenahmetechnik. Gleichzeitig unterscheiden sich ferner die physikalischen Daten in den verschiedenen Testzellen nicht messbar voneinander. Gegenüber dem See zeigen Strahlung und Temperatur einen leicht anderen Verlauf. Aus den Abb. 18, 19 und 20 ist leicht zu erkennen, dass die nach einer Versuchswoche aufgetretenen Veränderungen gering sind. Die Strahlung wird nur im obersten Teil der Testzelle spürbar beeinträchtigt (Absorption durch die zweifach verstärkte Plastikfolie). Die Veralgung der Plastikfolie, die etwa nach 10 Tagen messbar einsetzt, bewirkt dann aber schnell eine Verringerung der Tiefe mit 3% Lichtintensität bis 2 m.

Abb. 18. Strahlungsintensität I_z (in % der Oberflächen-Intensität unmittelbar unter der Wasseroberfläche I''_0) im Vierwaldstättersee in 30 m Entfernung von der Versuchseinrichtung. Fig. 18. Radiation intensity I_z (expressed in % of the surface intensity directly under the surface of the water I''_0) in Lake Lucerne near the experimentation gear.

Abb. 19. Strahlungsintensität in der Testzelle 0 (in % von I''_0 des Sees). Fig. 19. Radiation intensity in the sampling unit 0 (expressed in % of I''_0 of the lake).

Der Temperaturverlauf zeigt in der Testzelle nicht die gleich scharfe Schichtung wie im See; zusätzliche Turbulenzen und das Fehlen horizontaler Strömungen sind dafür wohl verantwortlich. Die Temperaturdifferenz betrug in der gleichen Tiefe stets weniger als 1°C. Die in Abb. 20 dargestellten Messungen wurden bei stabiler Schichtung vorgenommen, die Werte stellen somit Extreme dar.

Abb. 20. Temperaturvergleich zwischen Testzelle und See (Vierwaldstättersee) am 25. September 1970.

Fig. 20. Temperature comparison between sampling unit and Lake Lucerne on 25 September 1970.

Obwohl die verwendete Methode in bezug auf Genauigkeit und Kontrollierbarkeit Mängel aufweist, stellt sie doch eine der wenigen Möglichkeiten dar, die es gestatten, die gewonnenen Resultate für die Praxis auszuwerten, zumal die Reaktion des natürlichen, unveränderten Seeplanktons geprüft wird und der kleine Nährstoffkreislauf intakt bleibt. Ferner sind auch Abbauvorgänge und Sedimentation naturnah. Gegenüber einer Laboreinrichtung weisen die Kultureinheiten ein viel günstigeres Verhältnis von Volumen zu Oberfläche auf (500 ml Nährlösung enthaltende In-vitro-Kulturen hätten pro Volumeneinheit eine rund 14mal grössere Oberfläche als die In-situ-Methode).

Anhand der chemischen Analysen zu Beginn und am Schluss der Experimente konnte gezeigt werden, dass die Gesamt-P- und Gesamt-N-Werte der Testzellen im Laufe eines Versuchs ansteigen, was auf eine Nährstoffzufuhr durch das untere, offene Schlauchende der Versuchseinrichtung hinweist. Im Gegensatz zu einem In-vitro-Batch-Experiment kommt es dadurch nicht so schnell zum Absterben der Algenpopulation.

Da für die Probenahme schliesslich das grosse Reservoir von etwa 7000 l zur Verfügung stand, musste nicht mit Mikromethoden gearbeitet werden, sondern es konnten bewährte Analysenverfahren eingesetzt werden.

1.2 NTA-Analytik

Chelatometrische Bestimmung des NTA bzw. der BSB₅-Messungen, wie sie in Abbauversuchen des NTA häufig verwendet wurden [17, 62, 64, 100], waren für die vorliegenden NTA-Konzentrationen zu wenig genau; Methoden, welche NTA-Konzentrationen unter 0,1 mg/l zuverlässig erfassen, verlangten wiederum eine technische Ausrüstung, die mir nicht zur Verfügung stand [1, 18, 54, 76, 92, 108].

Die aktuellen Konzentrationen des NTA in den gedüngten Testzellen wurden auf Grund der Halbwertszeiten der Chlorid- bzw. Eisendüngung geschätzt.

Da in keinem der untersuchten Gewässer eine adaptierte Bakterienflora vorhanden war, durfte angenommen werden, dass der Abbau von NTA erst nach 10–14 Tagen oder später einsetzte. Diese Annahme wird gestützt durch die gemessenen Stickstoffwerte im ersten Greifensee-Versuch. Die relativ hohen NTA-Zugaben kommen dort in der Erhöhung der Gesamtstickstoffwerte sowohl des Rohwassers als auch im Filtrat zum Ausdruck, nicht aber beim Nitrat- oder Ammoniumstickstoff (Abbauprodukte des NTA).

Auf Grund der Angaben von SCHEGG [113] muss angenommen werden, dass grosse Mengen organischer Substanzen im Epilimnion eine entsprechend reiche

Bakterienflora am Leben erhalten. Die Voraussetzungen für einen Abbau sind daher in eutrophen Gewässern günstig. Sollen der Abbau bzw. die Abbauprodukte bei Experimenten mit NTA unberücksichtigt bleiben, so muss die Versuchsdauer auf 2 bis höchstens 3 Wochen limitiert sein.

2. Resultate und Experimente

Die Resultate der Experimente ergaben gesamthaft, dass Eisen oder NTA-Zugaben die Primärproduktion kurzfristig erhöhen können; dadurch wird bis 87% mehr Biomasse gebildet. Aus dem Zusammenhang herausgelöst, könnte darin eine Düngewirkung dieser Stoffe oder sinngemäss eine wachstumslimitierende Wirkung derselben bei Aufbrauch oder Unterdotierung abgeleitet werden. Tatsächlich sind Fälle denkbar und experimentell nachgewiesen, in welchen Eisen und Komplexbildner limitierende Funktionen ausüben [82, 148]. Andererseits trifft es zu, dass oligotrophe Seen (und damit in erster Näherung auch mesotrophe Seen) entsprechend ihrer niedrigen Produktion relativ niedere Gehalte an organischen Stoffen aufweisen. Ob nun die Produktionserhöhung, welche mit der Zugabe von Eisenchelat erreicht wurde, darauf zurückzuführen ist, dass das Eisen (als Organokomplex) in einer Form vorlag bzw. in eine solche überführt wurde, die für die Zelle besser verwertbar ist, oder ob andere Mechanismen (antagonistische Reaktionen usw.) wirksam werden, lässt sich weder mit den vorliegenden noch mit den bisher bekannten Ergebnissen anderer Autoren beweisen.

Unter der Annahme, dass etwa 80% des «partikulären» Eisens (im Sinne von nichtfiltrierbar) durch die Zellen aufgenommen oder an der Zellwand adsorbiert sind, kann der Eisengehalt der Biomasse errechnet werden. Im Vierwaldstättersee liegt dieser in der Grössenordnung von 0,7% und variiert wenig. Im Greifensee liegt dieser Gehalt etwa bei 0,07%. Bei Annahme herkömmlicher Limitierung wäre also in erster Linie im Greifensee eine Wachstumssteigerung zu erwarten, zumal dort Phosphor und Stickstoff im Überschuss vorliegen. Der Einwand, dass Eisen im Greifensee wegen Chelatisierung durch natürliche Komplexbildner besser verwertbar sei und daher das Wachstum nur in wesentlich kleineren Konzentrationen als im Vierwaldstättersee limitiere, wird durch verschiedene Beobachtungen entkräftet: Erstens ist die Depression des Algenwachstums als Folge der Eisendüngung im Greifensee auf diese Weise nicht erklärbar, und zweitens wurde in den Sedimentfallen aller Testzellen, unabhängig von Art und Menge der Düngung, Eisen in der gleichen Grössenordnung gefunden. Somit hängt die Sedimentation des Eisens direkt mit dem Absinken der Planktonten zusammen. Die NTA-Zugabe schliesslich verschiebt den prozentualen, filtrierbaren Anteil des Eisens nicht messbar. Berechnungen von STUMM [136] zufolge können auch grössere Mengen NTA oder ÄDTA (10^{-5} M/l) Eisen nicht am Ausflocken hindern, wenn Ca^{2+} in natürlichen Konzentrationen (10^{-3} M/l) anwesend ist.

Aus allen Experimenten im Greifensee und im Vierwaldstättersee geht hervor, dass das divergierende Wachstumsverhalten auch nicht auf den verschiedenen Artbestand der Planktonpopulationen zurückgeht. Es sind zum Teil dieselben Arten und sogar Varietäten, die im Vierwaldstättersee positiv, im Greifensee negativ ansprechen. Hemmung bzw. Förderung des Wachstums werden somit sicher von Eisen und/oder NTA beeinflusst, aber nicht durch direkte Einwirkung als Nährstoff, son-

dern durch Veränderung der chemischen Verhältnisse des Wassers. NTA bzw. Eisen wirken beide im gleichen Sinne, die Kombination beider Stoffe summiert die Einzeleffekte kaum spürbar. Es ist daher wahrscheinlich, dass durch die Zugabe der Stoffe ein und derselbe Prozess ausgelöst wird. Da die physikalischen Parameter beider Gewässer vergleichbar sind, muss dieser Prozess, der bald fördernd, bald hemmend auf das Wachstum der Phytoplankter wirkt, aus der divergierenden Nährstoffsituation beider untersuchter Gewässer abgeleitet werden. Dabei sind aber auch die Wechselwirkungen der Biologie mit zu berücksichtigen: So sind die organischen Stoffe, die als Stoffwechselexkrete in erster Linie vom Plankton herrühren, von Bedeutung. Der total messbare organische Kohlenstoff im Filtrat steht in einem ungefähr konstanten Verhältnis zur Biomasse (gewichtsmässig 1:4).

Obwohl die genaue Zusammensetzung der natürlichen organischen Stoffe nicht im Detail bekannt ist, weist doch die Assoziierung von Eisen und Mangan mit grösseren Gehalten an organischen Stoffen darauf hin, dass sich darunter Komplexbildner bzw. Stoffe befinden, die eine Kolloiddispersion mit Metallen stabilisieren [120, 121]. Die organischen Komplexbildner weisen eine geringe Spezifität zu einzelnen Kationen auf [27].

Die Wirkung der Eisendüngung auf das Phytoplankton des Vierwaldstättersees liesse sich durch die Ionentauscherfunktion des Eisens, wie sie unter A 6.3 beschrieben wurde, erklären. Danach wäre an die Zellwand adsorbiertes Eisen fähig, Phosphat (und evtl. Silikat?) aus dem Wasser zu binden und damit die Zelle zu versorgen. HARVEY zeigte diese Möglichkeit, als er im mikroskopischen Präparat mit einer Fe-sensitiven Reaktion einen Farbhof rund um die Zellen erhielt [56]. Auch die Wirkung des NTA liesse sich mit diesem Mechanismus erklären, erhöht doch seine Gegenwart die Austauschkapazität des schon vorhandenen oder zugefügten Eisens. Da der pH-Wert beider Gewässer im alkalischen Bereich liegt (im Greifensee bis zum Extremwert von pH 9,14), wird die Anlagerung von Kationen gefördert. Somit scheint es wahrscheinlicher, dass sowohl NTA als auch Eisen die Gleichgewichte anderer Spurenelemente beeinträchtigen. Ein Rechnungsmodell nach dem Programm von MOREL und MORGAN [88] zeigt, dass wir beim Variieren der NTA-Konzentrationen ($0-10^{-4,5}$ M/l) die freie Kupferionenkonzentration um 1,5 Zehnerpotenzen verschieben können. Neben Kupfer reagieren auch andere Spurenmetalle im alkalischen Bereich in vergleichbarer Weise sowohl mit NTA als auch mit Eisenhydroxiden. Die nachstehenden Überlegungen gelten deshalb sinngemäss auch für andere Spurenelemente (Zn, Mo, Co usw.).

Die Beeinflussung des Pflanzenwachstums kommt demnach so zustande, dass von den Pflanzen nur freie Kupferionen verlangt werden, dass aber eine zu hohe Konzentration dieser freien Ionen für die Pflanzen toxisch wirkt [45]. Für den Fall des Kupfers wurde von SMITH und MANAHAN [126] gezeigt, dass bei Grünalgenarten nur Cu^{2+} -Ionen, nicht aber Cu-NTA, zur Zellproduktion benützt werden, dass somit die Zellen keinen Metabolismus für den NTA-Abbau besitzen. Mittels Tracer-Methoden mit ^{14}C -markiertem NTA gelangte man bei Tierversuchen zu analogen Schlüssen [5]. In der Natur kommt Kupfer assoziiert mit organischen Stoffen vor [153]. Die freien Kupferionen werden also zum Teil durch organische Stoffe gebunden.

Die Wachstumserfolge, welche in Algenkulturen mit Fe-Chelaten erzielt werden, lassen sich damit erklären, dass von den mit «reinen», aber keineswegs völlig Cu^{2+} -

freien Chemikalien zubereiteten Nährlösungen her verhältnismässig viel Cu^{2+} kommt, dass aber bei Verwendung von hochreinem destilliertem Wasser ohne organische Stoffe das Kupfer als anorganische, toxisch wirkende Spezies vorliegt [70, 129]. Die natürlichen organischen Stoffe in den Gewässern haben kaum jene Fähigkeit der Komplexbildung wie NTA oder vergleichbare andere synthetische Chelatbildner. Weil hier ferner ein Gemisch vieler Stoffe anzunehmen ist, ist kaum eine selektive Bevorzugung einzelner Metallionen bei der Komplexbildung zu erwarten. Um das Lebensmilieu für die Algen ganz zu entgiften, braucht es daher Konzentrationen, die wesentlich höher sind als die Konzentrationen des zugefügten NTA. Offenbar genügt dazu 1 mg C/l TOC (Vierwaldstättersee) nicht, so dass durch die Zugabe von NTA günstigere Wachstumsbedingungen entstehen.

Im Greifensee liegen etwa 6- bis 10mal soviel organische Stoffe vor, mit Ausnahme von Mangan und Eisen aber die gleichen Spurenmetallkonzentrationen. Die organischen Stoffe entziehen hier den Algen einen Teil der Spurenmetall-Ionen, für die hier infolge grosser Biomasse ein rund zehnmal grösserer Bedarf herrscht als im Vierwaldstättersee. Durch die Zugabe von NTA oder Eisen kann nun auch bei genügendem Totalgehalt durchaus eine Mangelsituation der betreffenden freien Ionen eintreten, selbst dann, wenn ein grosser Teil der Adsorptions- oder Komplexbildungskapazität durch Ca^{2+} blockiert wird. Erst durch die allochthone Zufuhr von Spurenmetallen oder durch den Abbau des NTA kann das Wachstum wieder enthemmt werden.

Der Transport von Spurenmetallen aus tieferen Wasserschichten ins Epilimnion ist während der Stagnationszeit weitgehend blockiert. Zudem ist im Falle des Kupfers von den bodennahen Schichten keine Zufuhr zu erwarten, da sich mit dem vorhandenen Sulfid (im Greifensee) schwerlösliche Salze bilden. Bei der beginnenden Zirkulation im Herbst (vgl. Versuch 3, Greifensee) kommen massive Ionenkonzentrationen von Mangan und Zink an die Oberfläche. Schon unterhalb 5 m Tiefe steigt beispielsweise die Mangankonzentration auf das 10fache des Oberflächenwertes, und über Grund finden wir 30mal soviel totales Mangan als an der Oberfläche. Das aufsteigende Wasser ist für das Algenwachstum nicht förderlich; durch Zugabe von NTA oder Fe wird das Medium entgiftet, und eine relative Produktionserhöhung gegenüber der Kontrolle ist zu beobachten. Je nach der Zusammensetzung des Planktons werden ferner verschiedene organische Stoffe gebildet (u.a. Toxine). Es ist deshalb möglich, dass die gleiche Art innerhalb eines Jahres im gleichen See verschiedene Wachstumsbedingungen antrifft. Durch die Zugabe von Eisen oder NTA kann der Konkurrenzkampf um die Nährstoffe und Spurenmetalle noch verschärft werden. In allen 7 Versuchen bleibt die Verschiebung der Wachstumskurven der gedüngten Testzellen gegenüber der Kontrolle zeitlich beschränkt. Im Vierwaldstättersee hält die Produktionssteigerung sogar nur einige Tage an und wird dann kompensiert durch eine Wachstumsverminderung. Als Folge davon sinkt die anfänglich erhöhte Biomasse wieder ab und pendelt sich um den Kontrollwert ein. Der zu Beginn der Vierwaldstättersee-Versuche jeweils gemessene Phosphatgehalt reicht nicht aus, um länger anhaltende Produktionssteigerungen zu ermöglichen; der Produktionsabfall ist somit auf die Limitierung durch Nährstoffe zurückzuführen. Alle Zusätze ergeben pro Experiment gleichartige Wachstumsverläufe, einzig im dritten Experiment im Vierwaldstättersee stimmt die Wirkung des Eisens nicht mit der des NTA bzw. der

kombinierten Düngung überein. Da die adsorptiven Eigenschaften des Eisens mit dem pH stark variieren und amorphes Eisenhydroxid durch Alterung einen Teil der anfänglichen Adsorptionskapazität verliert, sind bei gleicher Nährstoff- und Spurenmetallsituation innerhalb einer Versuchsserie Schwankungen möglich und zu erwarten. Die zum Teil grossen Streuungen der Produktions- und Biomassewerte der mit Eisen gedüngten Testzellen innerhalb eines Versuchs sind hingegen nicht kausal erklärbar.

3. Schlussfolgerungen

Eisen und/oder NTA können im mesotrophen See die Photosyntheseleistung kurzfristig steigern, im eutrophen See hemmen. Nach wenigen Tagen ist diese Reaktion aber wieder abgeklungen. Eine wachstumslimitierende Funktion des Eisens ist äusserst unwahrscheinlich, so dass die Eisendüngung, welche beim dreistufigen Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen (mit Fe^{3+} -Fällung) infolge des Resteisengehalts des Anlagenabflusses unvermeidlich ist, langfristig gesehen die Planktonproduktion nicht steigern wird.

Da auch eine erhöhte Stickstoffzufuhr weitgehend wirkungslos bleibt [128], ein erhöhtes Phosphatangebot hingegen die Primärproduktion massiv erhöht [40], ist anzunehmen, dass eine Verminderung der Phosphatzufuhr durch Einführung der chemischen (Fällungs-)Stufe der Abwasserreinigung und durch Ersatz der Phosphorkomponenten in den Waschmitteln, z.B. durch NTA, das Pflanzenwachstum und damit die sekundäre Belastung der Seen vermindern wird. Wie gross freilich diese Verminderung im konkreten Fall, z.B. bei den beiden untersuchten Seen, sein wird, kann mit den heutigen Kenntnissen noch nicht genau quantifiziert werden.

Für das Einzugsgebiet des südlichen Teils des Vierwaldstättersees ergibt sich auf Grund einer auf der Bewohnerzahl und der Fläche des landwirtschaftlichen Gebietes basierenden Schätzung bei Annahme eines P-Ausstosses von 3 g P pro Einwohner und Tag bei mittlerer Wasserführung für die Reuss (= Hauptzufluss) ein mittlerer P-Gehalt von 18 $\mu\text{g/l}$ und für die Muota von 80 $\mu\text{g/l}$. Aus der analytisch ermittelten Tag-Nacht-Schwankung (GÄCHTER, pers. Mitteilung) des P-Gehalts (Trockenwetterabfluss) berechnet, entfällt auf die Reuss in Übereinstimmung dazu ein mittlerer Anteil von 25 $\mu\text{g/l}$ aus der täglichen Humanaktivität (Siedlungsabwässer, Industrie) und auf die Muota 86 $\mu\text{g/l}$, entsprechend 40–50% der Gesamtfracht. Wenn vorerst durch Ersatz des Waschmittelposphors im Laufe der Zeit auch durch konsequente Einführung der 3. Reinigungsstufe in den Kläranlagen des ganzen Einzugsgebiets eine 90prozentige Elimination des Abwasserphosphors erreicht ist, wird die P-Fracht zum See um mindestens 40% niedriger sein, wobei anzumerken ist, dass dieser Anteil heute mit einer konstanten Tagessumme mehr oder weniger kontinuierlich zufliesst und im See optimal verwertet wird, während der landwirtschaftliche Anteil schubweise, vor allem während Regenperioden, als Folge der Bodenerosion in den See gelangt.

Der dem Greifensee zufließende Phosphor stammt zu 90–95% aus Siedlungsabwässern und Industrie (PLEISCH [101]). Unter solchen Verhältnissen ist die Verminderung des Phosphorgehalts der Zuflüsse bzw. der Zufuhr zum See weitgehend eine Frage der Abwasserbehandlung. Da der Greifensee in einem extremen Mass überdüngt ist, muss zu seiner Sanierung primär die Phosphorbelastung verringert werden, und zwar so weit wie möglich. Dies ist nur mit hohen P-Eliminationsraten

denkbar. Mit konventioneller, mechanisch-biologisch-chemischer Abwasserreinigung allein wird diese Forderung nicht zu erfüllen sein, und zudem wird auch diese (trotzdem absolut notwendige) Massnahme bis zur vollständigen Realisierung noch längere Zeit beanspruchen. Die Nährstoff-Akkumulation im See und damit die primäre Belastung schreitet in der Zwischenzeit jedoch weiter fort. Mit einem raschen Ersatz der Waschmittelposphate durch nichtdüngende Produkte könnte diese Entwicklung kurzfristig und wirksam beeinflusst werden. Dass einer solchen Massnahme, d.h. der Einführung von NTA als Substituent, keinerlei limnologische Bedenken im Wege stehen, beweisen die Ergebnisse dieser Arbeit.

E. Zusammenfassung

1. Es wurde eine In-situ-Methode im technischen Maßstab entwickelt und angewandt, um die Wirkung von NTA (50–9000 $\mu\text{g/l}$) und/oder Eisen (30–90 $\mu\text{g/l}$) auf das Wachstum des Phytoplanktons zu studieren.

2. Es wurden 7 Anreicherungsversuche durchgeführt, und zwar 3 im mesotrophen Vierwaldstättersee, 4 im hocheutrophen Greifensee.

3. Das Algenwachstum wurde während jeweils 14 Tagen anhand der Messung der Primärproduktion (^{14}C -Methode), des Pigmentgehalts und der Zelldichte bzw. Biomasse der wichtigsten Algenarten verfolgt.

4. Im mesotrophen Vierwaldstättersee bewirkt Eisen und/oder NTA eine Steigerung der Photosyntheserate während der ersten 4 Versuchstage. Die gleichen Algenarten und Varietäten reagieren im Greifensee zum Teil mit einer Wachstumshemmung auf die gleichen Zusätze. Eisen und NTA wirken in allen Experimenten (mit einer Ausnahme) gleichsinnig, entweder fördernd oder hemmend. Die Kombination beider Stoffe erhöht die Einzeleffekte nicht wesentlich.

5. Die anfängliche Produktionserhöhung im Vierwaldstättersee wird durch eine anschliessende Produktionsverminderung praktisch kompensiert. Über 14 Tage gemittelt resultiert eine Biomasse, die von 92 bis 187% (Kontrolle = 100%) variiert. Im Greifensee bleibt die Biomasse während des gleichen Zeitraums zwischen 66 und 102% der Kontrolle (mit Ausnahme eines einzigen Experiments, das bei beginnender Herbstzirkulation gestartet wurde und bei welchem Eisen und/oder NTA deutlich eine Erhöhung der Biomasse gegenüber der Kontrolle bewirkten.)

6. Die Wirkung der Zusätze hängt ab von der aktuellen chemischen Zusammensetzung des Wassers, insbesondere vom P-Gehalt, von organischen Stoffen und der Spurenmetallsituation, hingegen kaum von der momentanen Artenzusammensetzung des Planktons.

7. Sowohl Eisen (durch Adsorption) als auch NTA (durch Chelierung) verringern das Angebot an freien Ionen verschiedener Metalle, insbesondere von Kupfer. Dieses Angebot wird ferner durch natürliche organische Stoffe beeinflusst. Da die freien Ionen einerseits zum Wachstum benötigt werden, anderseits geringe Mengen ($\mu\text{g/l}$) schon toxisch wirken, kann durch Zufügung von NTA oder Eisen das Medium entgiftet oder das Spurenmetallangebot limitiert werden, mit resultierender Erhöhung bzw. Erniedrigung der Algenproduktion.

8. Im Greifensee steht pro Biomasse-Einheit rund 10mal weniger Totaleisen zur Verfügung als im Vierwaldstättersee. Trotzdem führt Eisendüngung im Greifensee

zur Wachstumsverminderung des Phytoplanktons. Eine Limitierung des Algenwachstums durch Eisen wird daher ausgeschlossen.

9. Vom limnologischen Gesichtspunkt aus steht der Verwendung von NTA als Ersatz für die kondensierten Phosphate in den Haushaltwaschmitteln nichts im Wege. Mindestens stellt dieser Stoff eine akzeptable Zwischenlösung dar, bis andere, wenn möglich auch N-freie Ersatzprodukte geschaffen sind.

10. Die dritte Reinigungsstufe der Kläranlagen kann auch dort eindeutig beantwortet werden, wo mit Eisensalzen gefällt wird. Die zu erwartende und zudem nur kurzfristige Wachstumssteigerung in mesotrophen Seen beträgt nur 10–30% der düngenden Wirkung, die der damit eliminierte Phosphor hätte.

SUMMARY

Phosphorus plays a key rôle in the eutrophication of Swiss lakes. Phosphate precipitation in wastewater treatment and the substitution of phosphates in washing-products with complexing agents such as NTA offers possible ways to eliminate phosphorus. In many in vitro algae tests, however, iron and NTA or EDTA have had a growth-stimulating effect. Seven in situ tests, each of 3 weeks duration were carried out in culture units of 7,000 liters to examine whether 50 to 9,000 $\mu\text{g/l}$ NTA and/or 30 to 90 $\mu\text{g/l}$ iron (Fe^{3+}) affected phytoplankton growth in natural waters. 3 tests were carried out in mesotrophic Lake Lucerne, 4 in the highly eutrophic Greifensee. Algal reaction to this input was observed for parameters: primary production (^{14}C -method), pigment content and cell density respectively biomass of the main phytoplankton species; these were then compared with data from a control unit.

Plankton reaction was different for the two lakes: primary production and biomass were temporarily raised by the addition of iron and/or NTA in *Lake Lucerne*, but the initial 4-day production increase was followed by slackening in production, which practically offset excess growth. The biomass averaged out over 14 days amounted to 92 to 187 percent of the control data.

Both chemicals inhibited photosynthesis in the *Greifensee* during the summer stagnation period. Only at the beginning of the autumn overturn was an increase in biomass noted in the Greifensee through the addition of iron and/or NTA in relation to the control data. Mean values for the biomass in culture units with chemical input are found to lie between 66 and 102% of control during the stagnation period.

In keeping with the observation described above, the following pattern was noted for the plankton species common to both lakes: *Cryptomonas erosa*, *Rhodomonas lacustris*, *Ankistrodesmus falcatus*, *Scenedesmus quadricauda* and other species reacted to the same chemical input with a production increase in Lake Lucerne and a decrease in the Greifensee.

As little as 30 $\mu\text{g/l}$ iron or 50 $\mu\text{g/l}$ NTA causes an unmistakable reaction, which is only slightly heightened by a gradual increase in the iron or NTA concentration. Even a combination of both chemicals hardly enhances the single reaction. The growth-stimulating effect of iron as a nutrient, for although the highly eutrophic Greifensee has about 10 times less iron in relation to the biomass than Lake Lucerne, iron input with or without NTA clearly inhibits primary production. NTA is not capable of keeping Fe^{3+} entirely in solution. The given chemical composition of the water, P-content, concentration of organic material and trace metals can be seen as the explanation for the divergent behavior patterns of the phytoplankton in both lakes. The composition of plankton species at a given moment is of subordinate importance.

Since iron is – in the form of dispersed FeOOH and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – strongly adsorptive and acts mainly as a cation exchanger in solutions above pH 7 and since NTA ties various metals, especially copper through complex formation, the free ion supply of these metals is reduced. The supply is, however, also influenced by natural complexing agents that represent an unknown portion of the organic material in water. There is a clear correlation between organic material and biomass, which in turn is dependent on the nutrient supply ($\text{PO}_4\text{-P}$). Assuming that the total supply of

trace metals is the same, there are less free cations in a eutrophic lake with a correspondingly large mass of organic matter than in an oligotrophic or mesotrophic water body. Because the free ions are both growth-stimulating and toxic even in small quantities ($\mu\text{g/l}$) the addition of iron and/or NTA can disinfect the medium or limit the supply of trace elements with a resulting increase or decrease in algal production. According to a rough estimate the introduction of the tertiary stage of wastewater treatment and the substitution of phosphates in washing-products would lead to a 40% reduction of the P-loading into Lake Lucerne. Since in this mesotrophic lake iron or NTA input causes only a temporary increase in growth and since the resulting biomass increase during the testing period amounted to only $1/3$ to $1/10$ of that triggered by the addition of phosphates ($30 \mu\text{g/l}$), there can be no objection to the use of NTA as a substitute for phosphorus in washing-products and to the precipitation of phosphates with iron.

RÉSUMÉ

Le phosphore joue le rôle dominant dans l'eutrophisation des lacs suisses. La précipitation des phosphates comme phase supplémentaire de purification dans les stations d'épuration et la réduction des phosphates contenus dans les produits de lessive, voire leur remplacement par des agents complexants, comme le NTA, sont des mesures qui offrent la possibilité de diminuer l'apport du phosphore. Dans beaucoup de tests algologiques in vitro, le fer et le NTA ou l'EDTA cependant, provoquent des augmentations de la croissance, ce qui laisse supposer que de telles matières provoquent également dans les lacs, une production de plancton plus importante. On a cherché, par une méthode in situ à l'échelle technique (unité de culture de 7000 l) en 7 tests d'une durée de trois semaines chacun, si 50–9000 $\mu\text{g/l}$ NTA et/ou 30–90 $\mu\text{g/l}$ Fe^{3+} influence la croissance du phytoplancton dans des eaux naturelles. Trois essais ont été accomplis dans le lac des Quatre-Cantons, mésotrophe, et quatre expériences dans le lac de Greifensee, extrêmement eutrophe. La réaction des algues par rapport à une unité de contrôle traitée de la même façon, non fertilisée, a été observée, sur la base de paramètres mesurés, comme la production primaire (méthode ^{14}C), le contenu en pigments et la densité des cellules (biomasse) des espèces les plus importantes du phytoplancton.

La réaction du plancton était différente dans les deux lacs. Dans le lac des Quatre-Cantons, la production primaire et la biomasse ont été augmentées temporairement par l'addition de fer et/ou d'NTA. L'augmentation initiale de la production, qui dure à peine 4 jours, est plus ou moins compensée par une diminution consécutive de la production. En prenant la moyenne de 15 jours, il en résulte une biomasse qui est de 92 à 187% du contrôle non traité.

Dans le lac de Greifensee, les deux substances provoquent pendant la stagnation estivale une inhibition du rendement de la photosynthèse. Au début de la circulation automnale, seulement, on peut observer, dans le lac de Greifensee, une augmentation relative de la biomasse par rapport au contrôle, dû à la fertilisation par le NTA et/ou le fer. Les valeurs de biomasse des unités de culture fertilisées restaient pendant l'époque de stagnation, en moyenne entre 66 et 102% du contrôle. Le comportement des espèces planctoniques des deux lacs correspond à la constatation si-dessus mentionnée: *Cryptomonas erosa*, *Rhodomonas lacustris*, *Ankistrodesmus falcatus*, *Scenedesmus quadricauda* et d'autres espèces dans le lac des Quatre-Cantons réagissent sur les mêmes additifs par une augmentation de la croissance et dans le lac de Greifensee, par une inhibition de la photosynthèse.

Déjà 30 $\mu\text{g/l}$ de fer, voire 50 $\mu\text{g/l}$ de NTA sont suivis d'une nette réaction. Celle-ci n'est renforcée qu'en faible mesure si l'on ajoute graduellement du fer ou du NTA. En plus, la combinaison des deux substances n'augmente pas sensiblement les effets de chacune d'elles. Le fer ne semble pas agir comme facteur limitant la croissance: malgré que le lac de Greifensee, très eutrophe, contienne environ 10 fois moins de fer par rapport à sa biomasse, que le lac des Quatre-Cantons, le fer rajouté, avec ou sans NTA, provoque une nette inhibition de la production primaire.

Par l'addition de NTA le fer n'est pas modifié en une forme mieux utilisable. Les comportements divergents du phytoplancton dans les deux lacs semblent être dûs à la composition chimique actuelle de l'eau, notamment le taux de phosphore, la concentration des matières organiques et la présence des oligo-métaux disponibles. La composition spécifique actuelle du plancton ne joue cependant qu'un rôle subordonné.

Le fer (sous forme de FeOOH et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersé) agit comme échangeur de cations, particulièrement dans les solutions dont le pH est supérieur à 7. C'est pourquoi les apports de Fe III ou

de NTA (ou de tous les deux) peuvent provoquer la fixation de certains oligométaux, tel que le cuivre (Fe III par adsorption, NTA par formation de complexe); il en résulte une réduction de la disponibilité de ceux-ci. En plus, les agents complexants naturels, partie intégrante des matières organiques de l'eau, influencent l'utilité des oligo-métaux. Le taux de matières organiques est en corrélation étroite avec la biomasse qui, de son côté, dépend de l'apport de matières nutritives ($\text{PO}_4\text{-P}$).

A condition que l'offre totale d'oligo-métaux soit la même, dans un lac eutrophe, il y a moins de cations libres que dans une eau oligotrophe ou mésotrophe. Du fait que les ions libres soient d'une part indispensables pour la croissance et soient d'autre part déjà toxiques en petites quantités ($\mu\text{g/l}$), on peut, en rajoutant du fer ou du NTA, désintoxiquer le milieu ou limiter l'offre d'oligo-métaux; il en résulte une augmentation ou une diminution de la production des algues. On peut en conclure, par une estimation grossière, que l'introduction de la troisième phase d'épuration et la substitution des phosphates contenus dans les produits de lessive provoqueront une réduction de 40% de la charge en phosphore des affluents du lac des Quatre-Cantons. Ces mesures peuvent être recommandées sans réserve, du fait que l'augmentation de croissance observée dans le lac des Quatre-Cantons n'est que de courte durée et n'atteint que 10 à 30% de l'effet fertilisant qu'aurait provoqué le phosphore s'il n'avait pas été substitué et/ou précipité.

Du point de vue limnologique, il n'y a que peu d'objections à faire contre l'utilisation du NTA comme produit de remplacement dans les lessives.

Herrn Prof. Dr. O. Jaag (Altdirektor der EAWAG) möchte ich danken, dass er mir die notwendige apparative Ausrüstung und einen Arbeitsplatz an der EAWAG in Dübendorf und im Hydrobiologischen Laboratorium der ETH in Kastanienbaum LU zur Verfügung stellte.

Herrn Prof. Dr. W. Stumm (Direktor der EAWAG) danke ich für das grosse Interesse und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die diese Arbeit entscheidend förderten, ferner besonders für die Überlassung von Resultaten aus der Berechnung von Multiliganden-Systemen.

Den grössten Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. H. Ambühl, Leiter der Limnologischen Abteilung der EAWAG, für zahlreiche wissenschaftliche Anregungen, kritische Diskussionen und Hilfestellungen bei den Versuchen sowie für die Durchsicht des Manuskripts und für die stets positive Einstellung zur Arbeit.

Während des arbeitsintensiven praktischen Teils der Arbeit durfte ich manche Hilfeleistung entgegennehmen: So halfen mir in der Werkstatt der technischen Versuchsanlage Tüffenwies die Herren H. Schälchli, E. Schwager und W. Häfliger fachkundig bei der Anfertigung der Kultur-einheiten. Herr D. Meierhans und Herr K. Steiner besorgten die ^{14}C -Messungen. Herr dipl. Chem. E. Szabó und Herr B. Ribl waren mit der Evaluation einer verbesserten Eisenanalytik beteiligt. Die Spurenmetallanalysen wurden von Herrn Dr. H. R. Hegi besorgt. Herr dipl. rer. nat. H. P. Riniker bestimmte den TOC. Allen diesen Helfern und Kollegen danke ich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft und die sorgfältige Ausführung der Arbeiten.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AFGHAN, B.K., und GOULDEN, P.D., *Determination of Trace Quantities of Nitrilotriacetic Acid by Differential Cathode-Ray Polarography*, Environ. Sci. Technol. 5, 601 (1971).
- [2] AMBÜHL, H., *Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser*, Schweiz. Z. Hydrol. 22, 23-39 (1960).
- [3] AMBÜHL, H., und SCHMID, M., *Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen*, Schweiz. Z. Hydrol. 27, 172-183 (1965).
- [4] AMBÜHL, H., *Der Einfluss chemischer Düngung auf stehende Oberflächengewässer*, GWF 107, 357-363 (1966).
- [5] ARTMANN, N.R., *Safety Considerations for Detergents*, Paper Nr. 11 at the 6th Internat. Wat. Poll. Res. (1972).

- [6] AUBERT, M., GAMBAROTTA, J.P., und LAUMOND, F., *Rôle des apports terrigènes dans la multiplication du phytoplancton marin cas particulier du fer*, Rev. Int. Oceanogr. Med. 12, 75 (1968).
- [7] AXT, G., *Ein Gerät zur kontinuierlichen Messung des organischen Kohlenstoffs in Trinkwasser und Abwasserbereichen*, Vom Wass. 36, 328–339 (1969).
- [8] BARBER, R.T., und RYTH, J.H., *Organic Chelators: Factors Affecting Primary Production in the Cromwell Current Upwelling*, J. exp. mar. Biol. Ecol. 3, 191–199 (1969).
- [9] BENNDORF, J., *Untersuchungen über Remineralisierung des Phosphors in der Freiwasserregion der Saldenbachtalsperre*, Int. Rev. ges. Hydrobiol. 53, 635–650 (1968).
- [10] BENOIT, R.J., *Preliminary Observations on Cobalt and Vitamin B₁₂ in Fresh Water*, Limnol. Oceanogr. 2, 233 (1957).
- [11] BERNISCH, J., *Einige Beobachtungen und Erfahrungen auf dem Gebiet der praktischen Abwasserbiologie*, Z. Fisch. [N. F.] 6, H. 1–7, 157 (1957).
- [12] BERTH, P., und FISCHER, W.K., *Waschmittelposphate und mögliche Austauschstoffe in Beziehung zum Eutrophierungsproblem*, Tenside Detergents, 8, 1–9 (1971).
- [13] BETZER, P.R., und PILSON, M.E.Q., *Concentrations of Particulate Iron in Atlantic Open-Ocean Water*, J. Mar. Res. 28, Nr. 2 (1970).
- [14] BLOESCH, J., *Sedimentation und Phosphorhaushalt im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht) und im Rotsee*, Diss. ETHZ (im Druck).
- [15] BOUVENG, H.W., DAVISSON, G., und STEINBERG, E., *NTA in Sewage Treatment*, Vatten24, 348–359 (1968).
- [16] BRINGMANN, G., und KÜHN, R., *Biologische Bestimmung des Begrenzungsfaktors der Trophierung*, Ges. Ing. 84, H. 12 (1963).
- [17] BUNCH, R.L., und ETTINGER, B., *Biodegradability of Potential Org. Substitutes for Phosphates*, U. S. Department of the Interior, Fed. Wat. Poll. Control Admin. Ohio (1967).
- [18] CHAU, Y.K., und FOX, M.E., *Gas-Chromatographic Method for the Determination of Nitrilotriacetic Acid in Lake Water*, J. chromat. Sci. 9, 271–275 (1971).
- [19] CHAU, Y.K., und SHIOMI, M.T., *Complexing Properties of Nitrilotriacetic Acid in the Lake Environment*, Water, Air and Soil Poll. 1, 149 (1972).
- [20] CHRISTIE, A.E., *Trisodium Nitrilotriacetate and Algae*, Division of Research, Ontario Water Resources Comm. Paper Nr. 2023 (1969).
- [21] COLWELL, J.D., *Phosphatsorption durch Eisen- und Aluminiumoxide*, Aust. J. Appl. Sci. 10, 95–103 (1959).
- [22] DAVIES, A.G., *Iron Chelation and the Growth of Marine Phytoplankton*, J. mar. biol. Ass. U. K. 50, 65–86 (1970).
- [23] *Deutsche Einheitsverfahren, G-2*, 6. Auflage (Verlag Chemie, Weinheim 1971).
- [24] DROOP, M.R., *On Cultivating Skeletonema Costatum: Some Problems*, Vortr. Gesamtgeb. Botanik [N. F.] 1, 77–82 (1962).
- [25] DUNLAP, W.J., COSBY, R.L., McNABB, J.F., BLEDSOE, E.E., und SCALF, M.R., *Probable Impact of NTA on Ground Water*, Ground Water 10, Nr. 1, 107–117 (1972).
- [26] DUTHIE, J.R., *Detergents: Nutrient Considerations and Total Assessment*, Am. Soc. Limnol. Oceanogr. Spec. Symp. 1, 205–216 (1972).
- [27] DUURSMA, E.K., und SEVENHURSEN, W., *Note on Chelation and Solubility of Certain Metals in Sea Water at Different pH-Values*, Netherlands J. Sea Res. 3, 1, 95–106 (1966).
- [28] EDEN, G.E., CULLEY, G.E., und ROTHAM, R.C., *Effect of Temperature on the Removal of NTA (Nitrilotriacetic Acid) during Sewage Treatment*, Water Res. 6, Nr. 8, 877–883 (1972).
- [29] Eidg. Amt für Umweltschutz, *Pressemitteilung: Stand der baulichen Abwasserreinigung in der Schweiz (am 1. Januar 1973)*.
- [30] Eidg. Departement des Innern, *Schreiben an die Kantonsregierungen vom 13. September 1971*.
- [31] EISLER, R., GARDNER, G.R., HENNEKEY, R.J., LAROCHE, G., WALSH, D.F., und YEVICH, P.P., *Acute Toxicology of Sodium Nitrilotriacetic Acid (NTA) and NTA-Containing Detergents to Marine Organisms*, Water Res. 6, 1009–1027 (1972).
- [32] ENFORS, S.J., und MOLIN, N., *Anaerobic Degradation of Nitrilotriacetate (NTA) by Bacteria*, Vatten 27, 162 (1971).
- [33] EPSTEIN, S.S., *NTA*, Environment 12, Nr. 7 (1970).

- [34] ERICKSON, S. J., MALONEY, T. E., und GENTILE, J. H., *Effect of Nitrilotriacetic Acid on the Growth and Metabolism of Estuarine Phytoplankton*, J. Wat. Poll. Control Fed. 42, Nr. 8, 329–335 (1970).
- [35] FOGG, G. E., *The Importance of Extracellular Products of Algae in Fresh Water*, Verh. Int. Ver. Limnol. 12, 219–232 (1953).
- [36] FOGG, G. E., *The Role of Algae in Organic Production in Aquatic Environments*, Br. phycol. Bull. 3 (1963).
- [37] FORSBERG, C., und LINDQVIST, G., *Experimental Studies on Bacterial Degradation of NTA*, Life Sci. 6, 1961–1962 (1967).
- [38] FORSBERG, C., JINNEROT, D., und DAVIDSSON, L., *The Influence of Synthetic Detergents on the Growth of Algae*, Vatten 1, 2–16 (1967).
- [39] FLANNAGAN, J. F., *Toxicity Evaluations of Trisodium Nitrilotriacetate to Selected Aquatic Invertebrates and Amphibians*, Manuscript 17th FRB. Tech. Report, Fish. Res. Board Can. (1971).
- [40] GÄCHTER, R., *Phosphorhaushalt und planktische Primärproduktion im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht)*, Schweiz. Z. Hydrol. 30, 1–66 (1968).
- [41] GÄCHTER, R., SZABÓ, E., und MAREŠ, A., *Die lokale Beeinflussung eines stehenden Gewässers durch eine punktförmige Abwasserbelastung; ein direkter Nachweis der Wachstumsbegrenzenden Wirkung des Phosphors im Vierwaldstättersee*, Schweiz. Z. Hydrol. 33, 66–72 (1971).
- [42] GÄCHTER, R., *Zur Frage der Einleitung von gereinigtem Abwasser in Seen*, Schweiz. Z. Hydrol. 33, 73–84 (1971).
- [43] GERLOFF, G. C., und SKOOG, F., *Availability of Iron and Manganese in Southern Wisconsin Lakes for the Growth of Microcystis aeruginosa*, Ecology 38, 551–555 (1957).
- [44] GESSNER, F., *Hydrobotanik II: Stoffhaushalt* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, DDR, 1959).
- [45] GLOOSCHENKO, W. A., und MOORE, J. E., *The Effect of Citrate on Phytoplankton in Lake Ontario*, in: *Bioassay Techniques and Environmental Chemistry* (1973).
- [46] GOLDBERG, E. D., *Iron Assimilation by Marine Diatoms*, Biol. Bull. (Woods Hole) 102, 243–248 (1952).
- [47] GOLDMAN, CH. R., *A Method of Studying Nutrient Limiting Factors in-situ in Water Columns Isolated by Polyethylene Film*, Limnol. Oceanogr. 7, 99–101 (1962).
- [48] GOLDMAN, CH. R., *The Role of Minor Nutrients in Limiting the Productivity of Aquatic Ecosystems*, Nutrients and Eutrophication, Spec. Symp. 1 (1972).
- [49] GOLTERMANN, H. L., *Chemical Analysis of Fresh Waters*, IBP-Handbook Nr. 8 (1969).
- [50] GRANT, R. C., *Government Report Scores NTA, Soapers Stop Use*, Detergents and Specialties (Januar 1971).
- [51] GREGOR, CH. D., *Solubilisation of Lead in Lake and Reservoir Sediments by NTA*, Envir. Sci. Technol. 6, Nr. 3 (1972).
- [52] GUDERNATSCH, H., *Verhalten von NTA im Klärprozess und im Abwasser*, GWF 111, H. 9 (1970).
- [53] GUSEVA, K. A., (1935, 1937, 1939,) zit. in LUND, J. W. G., *Ecology of Freshwater Phytoplankton*, Biol. Rev. 40, 231–293 (1965).
- [54] HABERMAN, J. P., *Polarographic Determination of Traces of Nitrilotriacetate in Water Samples*, Analyt. Chem. 43, Nr. 1 (1971).
- [55] HAMILTON, R. D., *The Environmental Acceptability of NTA: Current Research and Areas of Concern*, in: LIKENS, G. E., *Nutrients and Eutrophication: The Limiting-Nutrient Controversy*, Am. Soc. Limnol. Oceanogr. Spec. Symp. 1, 217–221 (1972).
- [56] HARVEY, H. W., *The Supply of Iron to Diatoms*, J. Biol. Ass. U.K. 22, 205 (1937).
- [57] HARVEY, H. W., und RODHE, W., *The Chemistry and Fertility of Sea Waters* (Cambridge University Press, London 1955).
- [58] HAYWARD, J., *Studies on the Growth of Phaeodactylum tricornutum*, J. Mar. Biol. Ass. U. K. 48 und 49 (1968, 1969).
- [59] HEAD, P. C., *Observations on the Concentration of Iron in Sea Water with Particular Reference to Southampton Water*, J. Mar. Biol. Ass. U. K. 51, 891–903 (1971).
- [60] HOLM-HANSEN, O., GERLOFF, G. C., und SKOOG, F., *Cobalt as an Essential Element for Blue-Green Algae*, Physiol. Plant. 7, 665–675 (1954).

- [61] HUBER-PESTALOZZI, G., *Das Phytoplankton des Süßwassers*, in: *Die Binnengewässer* 16, Teile 1–6 (Stuttgart 1972).
- [62] HUBLY, D.W., und CLEASBY, J.L., *Treatment of Waste Containing NTA in a Trickling Filter*, in: *Report on NTA* (Ed. A.D. Little; Procter & Gamble 1972).
- [63] HUTCHINSON, G.E., *A Treatise on Limnology*, Kap. 11 und 15 (New York 1957).
- [64] JANICKE, W., *Über das biologische Abbauverhalten von Nitrilotriessigsäure*, GWF 109, 1181 (1968).
- [65] JANCović, M., und MANN, H., *Untersuchungen über die akute toxische Wirkung von NTA*, Arch. FischWiss. 20, 178–181 (1969).
- [66] JELLINEK, H.H.G., und SANGAL, S.P., *Complexation of Metal Ions with Natural Polyelectrolytes (Removal and Recovery of Metal Ions from Polluted Waters)*, Water Res. 6, 305 (1972).
- [67] JOHNSTON, R., *Sea Water, the Natural Medium of Phytoplankton*, J. Mar. Biol. Ass. U. K. 43, 427–456 (1963).
- [68] JORDAN, R.A., und BENDER, M.E., *Stimulation of Phytoplankton Growth by Mixtures of Phosphate, Nitrate and Organic Chelators*, Water Res. 7, 189–195 (1973).
- [69] JORDAN, R.A., und BENDER, M.E., *An in-situ Evaluation of Nutrient Effects in Lakes*, EPA-R3-73-018 (1973).
- [70] KANAZAWA, T., und KANAZAWA, K., *Specific Inhibitory Effect of Copper on Cellular Division in Chlorella*, Plant. Cell Physiol. 10, 495–502 (1969).
- [71] KLIFFMÜLLER, R., *Der Anstieg des Phosphatphosphors als Ausdruck fortschreitender Eutrophierung im Bodensee (Obersee)*, Int. Rev. ges. Hydrobiol. Hydrogr. 47, 118–122 (1962).
- [72] KOLTHOFF, J.M., *Untersuchungen über Alterung und Adsorption von zweiwertigen Ionen und Mitfällung mit ortho-Fe(OH)₃ in ammoniakalischem Medium*, J. Phys. Chem. 43, 767–780 (1939).
- [73] LEHN, H., *Zur Trophie des Bodensee*, Verh. Int. Ver. Limnol. 18, 467–474 (1972).
- [74] LENGWEILER, H., BUSER, W., und FEITKNECHT, W., *Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen (III)-hydroxiden mit ⁵⁹Fe*, Helv. Chim. Acta 44, 796 (1961).
- [75] LITTLE, A.D., *Report on NTA: Current Status of the Environmental and Human Safety Aspects of Nitrilotriacetic Acid (NTA)* (Procter & Gamble, April 1972).
- [76] LONGMAN, G.F., *The Determination of Nitrilotriacetic Acid (NTA) in Sewage and Sewage Effluent*, Water Res. 5, 1171–1175 (1971).
- [77] LUND, J.W.G., *The Ecology of the Freshwater Phytoplankton*, Biol. Rev. 40, 231–293 (1965).
- [78] LUND, J.W.G., *Planctonic Algae and the Ecology of Lakes*, Sci. Prog. Oxf. 55, 401–419 (1967).
- [79] LUND, J.W.G., *Preliminary Observations on the Use of Large Experimental Tubes in Lakes*, Verh. Int. Ver. Limnol. 18, 71–77 (1972).
- [80] McMAHON, J.W., *The Influence of Light and Acid on the Measurement of Ferrous Iron in Lake Water*, Limnol. Oceanogr. 12, 437–442 (1967).
- [81] McMAHON, J.W., *An Acid-Free Bathophenanthroline Method for Measuring Dissolved Ferrous Iron in Lake Water*, Water Res. 3, 743–748 (1969).
- [82] MEFFERT, M.-E., und OVERBECK, J., *Wachstum von Scenedesmus obliquus in Abhängigkeit von der Eisenversorgung*, Planta (Berlin) 78, 39–48 (1968).
- [83] MENZEL, D.W., und RYTHER, J.H., *Nutrients Limiting the Production of Phytoplankton in the Sargasso Sea, with Special Reference to Iron*, Deep-Sea Res. 7, 276–281 (1961).
- [84] MENZEL, D.W., HULBURT, E.M., und RYTHER, J.H., *The Effects of Enriching Sargasso Sea Water on the Production and Species Composition of the Phytoplankton*, Deep-Sea Res. 10, 209–219 (1963).
- [85] MICHAEL, W.R., und WAKIM, J.M., *Metabolism of Nitrilotriacetic Acid (NTA)*, Toxicol. Appl. Pharmac. 18, 407–416 (1971).
- [86] MITCHELL, L., und ANDERSON, C., *Effect of Gibberellic Acid in Reducing Fe Chlorosis of Soybeans*, Crop. Sci. 6, 111–112 (1966).
- [87] MITSCHERLICH, L., *Das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren*, Z. Pfl. Ernähr. Düng. Bodenk. [A] 1, 49–84 (1922).
- [88] MOREL, F., und MORGAN, J., *A Numerical Method for Computing Equilibria in Aqueous Chemical Systems*, Envir. Sci. Technol. 6, 58–67 (1972).
- [89] MOSS, B., *Studies on Gull Lake, Michigan*, Freshwater Biol. 2, 309–320 (1972).

- [90] MÜLLER, R., und WIDEMANN, O., *Die Bestimmung des Nitrations im Wasser*, Vom Wass. 22, 247–271 (1955).
- [91] MUNAWAR, M., und VOLLENWEIDER, R., *Effect of Nitrilotriacetic Acid on Natural Phytoplankton Populations of Lake Erie, Ontario and Hamilton Harbour*, Canada Center for Inland Waters Burlington, Ontario.
- [92] MURRAY, D., und POVOLEDO, D., *Determination of Nitrilotriacetic Acid in Inland Waters by Gas Chromatography of the Trimethyl Ester*, J. Fish. Res. Board Can. 28, 1043–1047 (1971).
- [93] NILSSON, R., *Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water*, Water Res. 5, 51–60 (1971).
- [94] OHLE, W., *Über organische Stoffe in Binnenseen*, Verh. Int. Ver. Limnol. 6, 249–262 (1934).
- [95] OHLE, W., *Organische Kolloide in ihrer Wirkung auf den Stoffhaushalt der Gewässer*, Naturwissenschaften 23, 480–484 (1935).
- [96] OHLE, W., *Sulfat als «Katalysator» des limnischen Stoffkreislaufes*, Vom Wass. 21 (1954).
- [97] OECD, *Rapport du groupe d'experts sur les détergents*, NR/ENV/72.23 (1972).
- [98] PASCHER, A., *Die Süßwasserflora*, H. 5 und 6 (Verlag Gustav Fischer, Jena 1914/15).
- [99] PATTON, J., und REEDER, W., *A New Indicator for the Titration of Ca^{2+} with EDTA*, Anal. Chem. 28, 1026 (1956).
- [100] PFEIL, H., und LEE, G. F., *Degradation of Nitrilotriacetic Acid in Aerobic Systems*, Envir. Sci. Technol. 2, 543–546 (1968).
- [101] PLEISCH, P., *Die Herkunft eutrophierender Stoffe beim Pfäffiker- und Greifensee*, Vjschr. naturf. Ges. Zürich 115/2, 129–237 (1970).
- [102] POLLARD, R. R., *Aminoacids Chelating Agents in Detergents Applications*, Soap Chem. Spec. 42, 9 (1966).
- [103] PRAKASH, A., und RASHID, M. A., *Influence of Humic Substances on the Growth of Marine Phytoplankton: Dinoflagellates*, Limnol. Oceanogr. 13, 598 (1968).
- [104] RABENHORST, L., *Desmidiaceen*, in *Kryptogamenflora 13* (Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1937).
- [105] RASKINA, E. E. (1963), zit. in LUND, J. W. G., *Ecology of Freshwater Phytoplankton* (vgl. [77]).
- [106] RODHE, W., *Environmental Requirements of Fresh-Water Plankton Algae*, Symb. bot. upsal. 10 (1), 149 (1948).
- [107] RUDD, J. W. M., und HAMILTON, R. D., *Biodegradation of Trisodium Nitrilotriacetate in a Model Aerated Sewage Lagoon*, J. Fish. Res. Board Canada 29, 1203–1208 (1972).
- [108] RUDLING, L., *Determination of Nitrilotriacetic Acid*, Water Res. 5, 831–838 (1971).
- [109] SAKAMOTO, M., *Chemical Factors Involved in the Control of Phytoplankton in the Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario*, J. Fish. Res. Board Canada 28, 203 (1971).
- [110] SAUBERER, F., *Empfehlungen für die Durchführung von Strahlungsmessungen an und in Gewässern*, Mitt. int. Ver. Limnol. 11, 1–77 (1962).
- [111] SCHAEFERCLAUS, W., *Fischkrankheiten* (Akademie-Verlag, Berlin 1954).
- [112] SCHARPF, C. G., und RAMOS, F. J., *Influence of NTA on the Toxicity, Excretion and Distribution of Cadmium in Female Rats*, Toxicol. Appl. Pharmac. (1971).
- [113] SCHEGG, E., *Produktion und Destruktion in der trophogenen Schicht*, Schweiz. Z. Hydrol. 33, 425–532 (1971).
- [114] SCHMID, M., und AMBÜHL, H., *Bestimmung geringster Mengen von Gesamtphosphor im Wasser von Binnenseen*, Schweiz. Z. Hydrol. 27, 183–192 (1965).
- [115] SCHMID, M., *Die Bestimmung kleiner Mengen von organischem Stickstoff im Wasser von Binnenseen*, Schweiz. Z. Hydrol. 30, 244–266 (1968).
- [116] SCHWARZENBACH, G., und FLASCHKA, H., *Die komplexometrische Titration* (Enke-Verlag, Stuttgart 1955).
- [117] Schweiz. Bundesrat, *Verordnung über die Abbaubarkeit von Wasch- Spül- und Reinigungsmitteln vom 19. Juni 1972*.
- [118] SCHWÖRBEL, J., *Methoden der Hydrobiologie* (Kosmos-Verlag, Stuttgart 1966).
- [119] SETH, P. N., VENKATARAMAN, R., und MAHESHWARI, S. C., *Studies on the Growth and Flowering of a Short-Day Plant, Wolffia microscopica*, Planta (Berlin) 90, 349–359 (1970).
- [120] SHAPIRO, J., *Iron Available to Algae*, in: *Chemical Environment in the Aquatic Habitat*, IBP-Symp. Amsterdam, Okt. 1966, S. 219–228 (1967).

- [121] SHAPIRO, J., *The Relation of Humic Color to Iron in Natural Waters*, Verh. Int. Ver. Limnol. 16, 477–484 (1966).
- [122] SHUMATE, K.S., THOMPSON, J.E., BROOKHART, J.D., und DEAN, C.L., *NTA-Removal by Activated Sludge, Field Study*, J. Water Poll. Control Fed. 42, 631–640 (1970).
- [123] SINGER, PH.C., *The Effects of NTA on Metal Ion Release from Eutrophic Lake Sediments*, University of Notre-Dame, Indiana.
- [124] SINGER, PH.C., und STUMM, W., *The Solubility of Ferrous Iron in Carbonatebearing Waters*, JAWWA 62, 198–202 (1970).
- [125] SKUJA, H., *Taxonomie des Phytoplanktons einiger Seen in Uppland, Schweden*, Symb. bot. ups. 9 (3), 399 (1948).
- [126] SMITH, M.J., und MANAHAN, S.E., *Studies of the Effect of Cupric Ion Activity on Algal Growth. The Use of the Cupric Ion Selective Electrode in Natural Aquatic Systems*, Paper presented at the 162nd National Meeting, Am. Chem. Soc. 11 (1971).
- [127] SPRAGUE, J.B., *Chelating Agent NTA Protects Fish from Copper and Zinc*, Nature 220, 1345 (1968).
- [128] STADELMANN, P., *Stickstoffkreislauf und Primärproduktion im mesotrophen Vierwaldstättersee (Hower Bucht) und im eutrophen Rotsee, mit besonderer Berücksichtigung des Nitrats als limitierenden Faktors*, Schweiz. Z. Hydrol. 33, 1–65 (1971).
- [129] STEEMANN-NIELSEN, E., und WIUM-ANDERSEN, S., *Copper Ions as Poison in the Sea and in Freshwater*, Mar. Biol. 6, 93–97 (1970).
- [130] STEEMANN-NIELSEN, E., *The Use of Radioactive Carbon ^{14}C for Measuring of Organic Production in the Sea*, J. Cons. 18, 117 (1952).
- [131] STENGEL, E., *Zustandsänderungen verschiedener Eisenverbindungen in Nährlösungen für Algen*, Arch. Hydrobiol. Suppl. 38/1 und 2, 151–169 (1970).
- [132] STRICKLAND, J.D.H., und TERHUNE, L.D.B., *The Study of in-situ Marine Photosynthesis Using a Large Plastic Bag*, Limnol. Oceanogr. 6, 93–96 (1961).
- [133] STRICKLAND, J.D.H., und PARSON, T.R., *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, Bull. Fish. Res. Board Canada 167, (1968).
- [134] STUMM, W., *Die Rolle der Komplexbildung in natürlichen Gewässern und allfällige Beziehungen zur Eutrophierung*, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, H. 8, 57–87 (1972).
- [135] STUMM, W., und LEE, G.F., *The Chemistry of Aqueous Iron*, Schweiz. Z. Hydrol. 22, 295 (1960).
- [136] STUMM, W., und MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry*, Kap. 6 (Wiley-Interscience, New York 1970).
- [137] SWISHER, R.D., CRUTCHFIELD, M.M., und CALDWELL, D.W., *Biodegradation of Nitrilotriacetate in Activated Sludge*, Envir. Sci. Technol. 1 820–827, (1967).
- [138] TAMIYA, H., et. al. in: BURLEW, J. S., *Algal Culture* Carnegie Inst. Publ. 600, 204–232, (1953).
- [139] TARANTELLI, T., *Adsorption und Mitfällung zweiwertiger Kationen mit Eisenhydroxid*, Atti. Accad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 92, 576 (1957).
- [140] THOM, N.S., *Nitrilotriacetic Acid: A Literature Survey*, Water Res. 5, 391–399 (1971).
- [141] THOMAS, E.A., *Empirische und experimentelle Untersuchungen zur Kenntnis der Minimumstoffe in 46 Seen der Schweiz und angrenzender Gebiete*, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachmänner 2, 3 (1953).
- [142] THOMPSON, J.E., und DUTHIE, J.R., *The Biodegradability and Treatability of NTA*, J. Wat. Poll. Control Fed. 40, 306–319 (1968).
- [143] UEHLINGER, V., *Etude statistique des méthodes de dénombrement planctonique*, Thèse Nr. 1363, Université de Genève (1964).
- [144] UTERMÖHL, H., *Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik*, Mitt. Int. Ver. Limnol. 2, 1–38 (1958).
- [145] VOLLENWEIDER, R.A., *Eutrophication of Water by Phosphorus*, Riv. ital. Sost. grasse 45, 99–107 (1968).
- [146] WALTER, G., *Ökologische Untersuchungen über die Wirkung Fe(II)-haltiger Braunkohlegruben-Abwässer auf Vorflutorganismen*, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig 15, Math.-Nat. Reihe 1, 247–269 (1966).
- [147] WARREN, C.B., und MALEC, E.J., *Biodegradation of Nitrilotriacetic Acid and Related Imino and Amino Acids in River Water*, Science 176, 277–279 (1972).

- [148] WEINSTEIN, L.H., MEISS, A.N., und UHLER, R.L., *Growth-Promoting Effects of Ethylenediamine Tetra-Acetic Acid*, *Nature* 178, 1188 (1956).
- [149] WELZ, B., und WIEDEKING, E., *Einsatz der flammenlosen Atomabsorption zur Bestimmung von Spurenmetallen in Wasser und Abwasser*, *Z. Anal. Chem.* 264, 110–118 (1973).
- [150] WHITTON, B.A., *Studies on the Growth of Riverain Cladophora in Culture*, *Arch. Microbiol.* 58, 21–29 (1967).
- [151] WIESSNER, W., *Inorganic Micronutrients*, in: *Physiology and Biochemistry of Algae* (Ed. R.A. Lewin, New York 1962).
- [152] WINKLER, L.W., *Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs und die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser*, *Chem. Ber.* 21, 2843–2855 (1888).
- [153] WILLIAMS, P.M., *The Association of Copper with Dissolved Organic Matter in Seawater*, *Limnol. Oceanogr.* 14, 156–158 (1969).
- [154] YENTSCH, C.S., *Primary Production*, in: *Oceanography and Marine Biology*, S. 157–176 (Ed. H. Barnes, London 1963).

Adresse des Autors:

Dr. rer. nat. H. R. Bürgi, EAWAG, Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf.