



Diplomarbeit

Titel der Diplomarbeit

Nahinfrarotspektroskopie zur Charakterisierung von Sedimenteigenschaften im Nationalpark Donauauen bei Wien

Verfasser

Manuel Felkl

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2011

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 444

Studienrichtung lt. Studienblatt: Diplomstudium Ökologie

Betreuerin / Betreuer: Assoz. Prof. Dr. Thomas Hein

Inhaltsverzeichnis

1	Abbildungsverzeichnis	4
2	Tabellenverzeichnis	5
3	Zusammenfassung	6
4	Abstract	7
5	Verwendete Abkürzungen	8
6	Einleitung	9
6.1	Near infrared spectroscopy (NIRS)	9
6.1.1	Geschichte	9
6.1.2	Theorie	10
6.1.3	Spektrometer	13
6.1.4	Chemometrie	14
6.2	Flussauen	16
6.2.1	Hydrologie und Biogeochemie	17
6.2.2	Phosphor (P)	17
6.2.3	Kohlenstoff (C)	18
6.2.4	Stickstoff (N)	19
6.3	Zielsetzungen	20
7	Methoden	22
7.1	Untersuchungsgebiet	22
7.2	Probenstellen	24
7.3	Probennahme	28
7.4	Messungen im Labor	29
7.5	Statistische Verfahren	31
8	Ergebnisse	34
8.1	Near infrared spectroscopy (NIRS)	34
8.1.1	Organischer Gehalt	38
8.1.2	Organischer Stickstoff	39
8.1.3	Organischer Kohlenstoff	41
8.1.4	Organischer Phosphor	42
8.1.5	Totalphosphor	43
8.2	Sedimentuntersuchungen	45
8.2.1	Organischer Gehalt	46
8.2.2	C/N Verhältnis	48
8.2.3	Anorganischer Phosphor	50
8.2.4	Organischer Phosphor	52

9	Diskussion	55
9.1	Near infrared spectroscopy (NIRS)	55
9.1.1	Organischer Gehalt	55
9.1.2	Organischer Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt	56
9.1.3	Totalphosphorkonzentration und Organischer Phosphorgehalt	57
9.2	Sedimentuntersuchungen	59
9.3	Abschließende Bemerkungen und Ausblick	62
9.3.1	Near infrared spectroscopy (NIRS)	62
9.3.2	Sedimentuntersuchungen	62
10	Literaturliste	64
11	Danksagung	68

1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elektromagnetisches Spektrum	10
Abbildung 2: Modell des Anharmonischen Oszillators	11
Abbildung 3: Transmission und diffuse Reflexion in der Spektroskopie	13
Abbildung 4: Aufbau eines FT-NIR Spektrometer	13
Abbildung 5: Datenpunktmatrizen	14
Abbildung 6: Untersuchungsgebiet Nationalpark Donauauen	23
Abbildung 7: Probenstellen im Untersuchungsgebiet Lobau und Orth	24
Abbildung 8: Hydrologische Konnektivität im Untersuchungsgebiet Lobau	25
Abbildung 9: Hydrologische Konnektivität im Untersuchungsgebiet Orth	25
Abbildung 10: Arten der Oberflächenanbindung	26
Abbildung 11: Rohspektren ausgewählter Proben	34
Abbildung 12: Rohspektren aus Abbildung 11 nach MSC	35
Abbildung 13: Derivativspektren der MSC-Spektren	36
Abbildung 14: NIRS - Kalibration für Organischen Gehalt [%]	38
Abbildung 15: NIRS - Validierung für Organischen Gehalt [%]	39
Abbildung 16: NIRS - Kalibration für Organischen Stickstoff (g kg^{-1} Trockensediment)	40
Abbildung 17: NIRS - Validierung für Organischen Stickstoff (g kg^{-1} Trockensediment)	40
Abbildung 18: NIRS - Kalibration für Organischen Kohlenstoff (g kg^{-1} Trockensediment)	41
Abbildung 19: NIRS - Validierung für Organischen Kohlenstoff (g kg^{-1} Trockensediment)	41
Abbildung 20: NIRS - Kalibration für Organischen Phosphor (mg kg^{-1} Trockensediment)	42
Abbildung 21: NIRS - Validierung für Organischen Phosphor (mg kg^{-1} Trockensediment)	43
Abbildung 22: NIRS - Kalibration für Totalphosphor (mg kg^{-1} Trockensediment)	44
Abbildung 23: NIRS - Validierung für Totalphosphor (mg kg^{-1} Trockensediment)	44
Abbildung 24: Ergebnis der Baumdiagrammanalyse für den organischen Gehalt	46
Abbildung 25: Organischer Gehalt in Abhängigkeit zum Einflussfaktor "Entfernung zur Einströmöffnung".	47
Abbildung 26: Räumliche Verteilung von organischem Material	48
Abbildung 27: C/N Verhältnis in Abhängigkeit zum Einflussfaktor „Hydrologischer Typ“	49
Abbildung 28: Anorganischer Phosphorgehalt an 4 Probenstellen (O1, O2, O7, KW) jeweils in angebundenem und nicht angebundenem Zustand	50
Abbildung 29: Räumliche Verteilung des Anorganischen Phosphorgehalts	51
Abbildung 30: Organischer Phosphor in Abhängigkeit zum Einflussfaktor „Makrophytenbedeckung“	52
Abbildung 31: Räumliche Verteilung der organischen Phosphorkonzentration	53

2 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Wichtige Anwendungsgebiete von NIRS</i>	10
<i>Tabelle 2: NIRS - Leistungsparameter</i>	15
<i>Tabelle 3: Methoden und Effekte der Spektrenvorbehandlung</i>	16
<i>Tabelle 4: Probenstellen und hydrologische Konnektivität</i>	27
<i>Tabelle 5: Tage der Probenentnahme</i>	28
<i>Tabelle 6: Extraktionsmittel und erhaltene Extrakte der Phosphor- und Stickstofffraktionen.</i>	30
<i>Tabelle 7: Errechnete Fraktionen aus Extrakten</i>	30
<i>Tabelle 8: Verwendete statistische Methoden</i>	33
<i>Tabelle 9: Statistische Kenngrößen vor Spektrenvorbehandlung</i>	37
<i>Tabelle 10: Statistische Kenngrößen nach Spektrenvorbehandlung</i>	37
<i>Tabelle 11: RMSEP [%] bezogen auf den absoluten Gehalt</i>	37
<i>Tabelle 12: Datengrundlage der Sedimentuntersuchungen in Orth und Lobau</i>	45
<i>Tabelle 13: C/N und ¹²C/¹³C Verhältnisse an den Probenstandorten O1, O2, O7 und KW jeweils im angebundenen bzw. nicht angebundenen Zustand</i>	49
<i>Tabelle 14: Absolutwerte für organischen Phosphor [t] und Totalphosphor [t] in den obersten 10cm der Sedimentschicht der wasserbedeckten Flächen [ha] in Orth und der unteren Lobau bei einem Donaudurchfluss von $Q=3000\text{m}^3\text{s}^{-1}$</i>	54
<i>Tabelle 15: Korrelation nach Pearson zwischen den abhängigen und unabhängigen Faktoren</i>	54
<i>Tabelle 16: Resümee der NIRS Analysen</i>	58

3 Zusammenfassung

Aufgrund der Kostenintensivität und des hohen Zeitaufwandes von herkömmlichen Nährstoffanalysen in Sedimenten sollte im Zuge dieser Arbeit die Umsetzbarkeit nahinfrarotspektroskopischer Methoden zur Bestimmung von Phosphor-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten in Sedimenten untersucht werden. Ziel ist es die Reproduzierbarkeit und Aussagegenauigkeit der NIRS Methode für diesen Anwendungsbereich zu untersuchen und so speziell für Fragestellungen auf größerer räumlicher Ebene und höherer zeitlicher Auflösung in Fluss-Ausystemen eine adäquate Methode zur Verfügung zu haben. Hierzu wurden im „Nationalpark Donauauen“, einem Auegebiet der Donau südöstlich von Wien, in den Jahren 2007 und 2008 Sedimentproben gesammelt und der Gehalt von Phosphor, Kohlenstoff und Stickstoff mittels Standardlabormethoden bestimmt. Auf Basis dieser Referenzwerte und dem von jeder Sedimentprobe aufgenommenen Nahinfrarotspektren wurde mittels chemometrischer Methoden eine Kalibration für jeden untersuchten Parameter erstellt. Mit Hilfe dieser Kalibrationen ist es später möglich, Proben unbekanntes Gehalts rasch, kostengünstig und umweltfreundlich zu analysieren. Es konnten sowohl für den organischen Gehalt allgemein, als auch für den organischen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt Kalibrationen erstellt werden, die eine Abschätzung der jeweiligen Konzentrationen im Sediment erlauben. Der organische Phosphorgehalt bzw. die Totalphosphorkonzentration waren aufgrund der geringen Konzentration bzw. der spektralen Eigenschaften dieser Parameter für NIRS Analysen weniger geeignet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten die organischen und anorganischen Anteile von Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff im Sediment in Abhängigkeit zum hydrologischen Vernetzungsgrad untersucht werden. Ein Großteil der biogeochemischen Umsetzungen in Flussauen findet im, am und in Wechselwirkung mit dem Sediment statt. Um die räumliche Verteilung von Sedimenteigenschaften in Flussauen besser verstehen zu können, müssen diese gemeinsam mit ihrem primären Einflussfaktor, der Hydrologie, untersucht werden. Die räumliche Verteilung dieser Parameter abhängig vom Grad der Oberflächenanbindung lässt den Schluss zu, dass im Untersuchungsgebiet der oberen Lobau gewässerinterne Prozesse (autochthone Produktion) gegenüber allochthonen Eintrag dominieren. Die höhere hydrologische Konnektivität in Orth ermöglicht hingegen eine größere Dynamik der Stoffumsetzungen. Dies führt zu einem Wechsel von autochthoner Produktion und allochthonen Eintrag als dominierende Materialquelle.

4 Abstract

As analysis of nutrient concentrations in sediments by conventional chemical techniques are costly and time consuming, a more efficient and more rapid method, like near infrared spectroscopy (NIRS), was tested and established for further use. Therefore sediment samples from different sites in the “Nationalpark Donauauen”, a floodplain of the Danube southeast of Vienna, were collected and analyzed for phosphorous, carbon and nitrogen concentrations using standard laboratory methods. To predict concentrations of the compounds and elements of interest in further unknown samples I investigated in my thesis research the use of calibration equations, developed by chemometric methods from spectral data compared to results from conventional chemical analysis (reference values) on different samples. NIRS model performance of organic matter content, organic carbon content and organic nitrogen content enable estimations of concentration of these parameters in unknown sediment samples. In contrast NIRS analysis of total and organic phosphorus was less eligible due to the spectral characteristics and accordingly low concentrations of these two parameters.

In the second part of this work I investigated how the spatial variation of organic and inorganic phosphorous, carbon and nitrogen in sediments is linked with the hydromorphological conditions in different floodplain reaches. A significant portion of biogeochemical fluxes and nutrient cycles in riverine floodplains proceeds within and in interaction with the sediment. For a better understanding of the spatial variation of sediment properties in riverine floodplain reaches it is necessary to determine these properties linked to the hydrology as their most important driver. The spatial distribution of the investigated sediment parameters indicates dominant autochthonous sources in the sampling sites of the upper parts of “Untere Lobau” and accordingly shifting between autochthonous sources/allochthonous inputs due to more frequent and intense surface water connectivity in the floodplain area of “Orth”.

5 Verwendete Abkürzungen

NIRS	Nahinfrarotspektroskopie (near infrared spectroscopy)
NIR	nahes Infrarot (near infrared)
MIR	mittleres Infrarot (mid infrared)
FIR	fernes Infrarot (far infrared)
VIS	visuelles Spektrum (für den Menschen sichtbare Licht)
FT Spektrometer	Fourier-Transformationsspektrometer
C-Set	Kalibrationsset (calibration set)
V-Set	Validierungsset (validation set)
PLS	partial least squares Pfadanalyse (partial least squares regression)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis)
SEC	Standardfehler der Kalibration
SEP	Standardfehler der Validierung
RMSEC	mittlere quadratische Abweichung der Kalibration (root mean square error of calibration)
RMSEP	mittlere quadratische Abweichung der Vorhersage (root mean square error of prediction)
MSC	multiplikative Streukorrektur (multiplicative scatter correction)
P-PO ₄	Orthophosphatphosphor
SRP	Orthophosphat (soluble reactive phosphorus; PO ₄)
N-NH ₄	Ammoniumstickstoff
N-NO ₂	Nitritstickstoff
N-NO ₃	Nitratstickstoff
SOM	organischer Bodenanteil (soil organic matter)
POM	partikuläre organische Masse (particulate organic matter)
Q50	Median der Korngrößenverteilung im Sediment
ISO	Standard der „Internationalen Organisation für Normung“
DIN	Standard des „Deutschen Instituts für Normung“
EN	Standard des „Europäischen Komitees für Normung“
MW	Mittelwasser
Q	Durchfluss
MQ	Mittlerer Durchfluss

6 Einleitung

6.1 Nahinfrarotspektroskopie (NIRS)

6.1.1 Geschichte

Bereits im Jahr 1800 wurde das Infrarotlicht vom Astronomen Herschel entdeckt. Die spektroskopischen Möglichkeiten, die dieser Bereich des elektromagnetischen Spektrums bot, wurden aber erst hundert Jahre später erkannt. Das Interesse der Forscher galt zuerst dem mittleren Bereich des Infrarot (MIR), der sich im Vergleich zum nahen Infrarotbereich (NIR) durch schärfere Banden und eine um den Faktor 2-3 höhere Signalstärke auszeichnet, was wiederum zu weniger Überlappungen von Peaks in den Spektren führt. Die Oberton- und Kombinationsschwingungen im Nahinfrarotbereich, die eine direkte Bandenzuordnung stark erschwerten, machten die NIR-Spektroskopie zunächst wenig interessant. Doch mit der Technik der „Diffusen Reflexion“ (Kubelka 1931) stieß man schließlich auf eine Methode, die auch den NIR-Bereich aus spektroskopischer Sicht interessant machte. Da man sich aber wie bisher üblich drauf beschränkte, wie in der Mittelinfrarot-Spektroskopie (MIRS), nur einzelne Wellenlängen zur direkten Spektreninterpretation zu verwenden (Goddu 1960), spielte diese Methode auch weiterhin eine nur untergeordnete Rolle. Die ersten, die mehrere Wellenlängen durch den Einsatz multivariater Regressionsanalysen in die Spektreninterpretation einfließen ließen, waren Ben-Gera und Norris, die sich mit der Bestimmung von Fett- und Wassergehalt in Fleisch bzw. Sojabohnen beschäftigten (Ben-Gera 1968). Der Einzug der Chemometrie in die Nahinfrarotspektroskopie und die damit verbundenen Erfolge, die in der Landwirtschaft auf den Gebieten der Qualitäts- bzw. Produktionskontrolle erzielt wurden, verhalf der Nahinfrarotspektroskopie zu einem immer breiteren Anwendungsbereich (Davies 1987) (Tabelle 1). Basis dafür bildete einerseits die Entwicklung immer besserer und leistungsfähigerer Computer bzw. Spektrometer und andererseits die großen Fortschritte, die im Bereich der Auswertesoftware gemacht wurden.

Tabelle 1: Wichtige Anwendungsgebiete von NIRS (Radtko 1999; Rager 2001)

Bereich	Anwendung
Chemie	Zusammensetzung, Struktur, Wassergehalt von organischen Verbindungen; Charakterisierung von synthetischen Polymeren; Additive in Polymeren, Polymerisation, Petrochemische Prozesse, Bioprozesse, Polymer-Extrusion.
Landwirtschaft	Protein, Wasser, Fett, Öl, Asche in Weizen, Reis, Sojabohnen, Saatgut allgemein.
Nahrungsmittelindustrie	Protein, Wasser, Fett in Backwaren, Molkereiprodukten, Fleisch, Snack Food, Kakao, Schokolade
Pharmazie	Identität, Gehalt und Feuchte in Pulvern, Granulaten, Tabletten; Feuchte in Gelatine-Kapseln; Kristallinitätsgrad, Modifikationsumwandlungen, Härtegrad von Tabletten; Stabilität; Korngröße; Mischungsgüte.
Medizin	Nichtinvasive in-vivo Bestimmung von Körperfett, Cholesteroll, Blutzucker, Sauerstoff; Wassergehalt der Haut; Hautkrebs; Fett, Kohlenhydrate und Stickstoff in Fäzes.
Umweltschutz/Ökologie	Kunststoff-Recycling; Schadgasmessungen; Sedimente (C, N, P, pH, Schwermetalle,...)

6.1.2 Theorie

Der infrarote Bereich des elektromagnetischen Spektrums lässt sich in drei Teilbereiche gliedern (Abbildung 1):

- Nahinfrarot / NIR (800 - 2500 nm / 12500 - 4000cm⁻¹)
- Mittelinfrarot / MIR (2500 - 25000 nm / 4000-400cm⁻¹)
- Ferninfrarot / FIR (25 µm – 1000 µm / 400-20cm⁻¹)

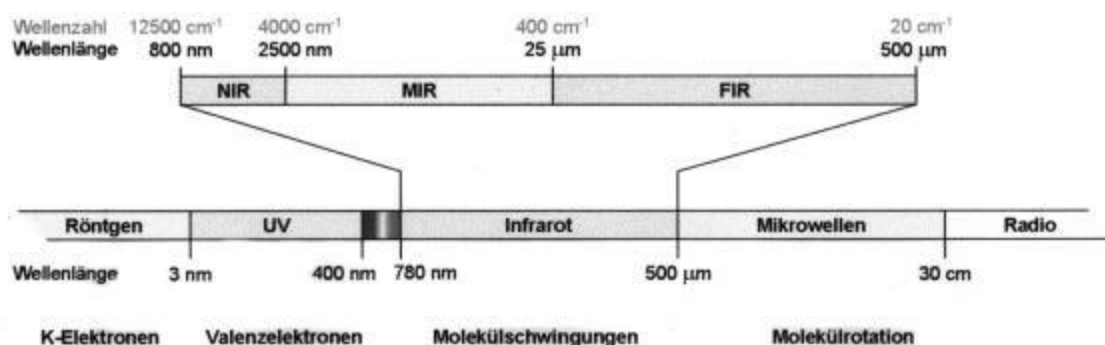


Abbildung 1: Elektromagnetisches Spektrum (Horn 1999); ultraviolett (UV), NIR (Nahinfrarot), MIR (Mittelinfrarot), FIR (Ferninfrarot)

Somit liegt das Nahinfrarot (NIR) zwischen dem sichtbaren Licht (VIS, 400-780nm) und dem Mittelinfrarot (MIR). In der Spektroskopie wird, statt der ansonsten überwiegend gebräuchlichen Wellenlänge in Nanometern, die Wellenzahl pro Zentimeter angegeben. Sie entspricht dem Kehrwert der Wellenlänge und gibt die Anzahl der Wellen pro Zentimeter an.

Trifft nun elektromagnetische Strahlung auf Materie, wird diese einen Teil der eingestrahnten Energie absorbieren, es kommt zu einer Änderung des Energiegehalts im Molekül. Wird Infrarotstrahlung von organischen Verbindungen absorbiert, kommt es zur Anregung von Molekülschwingungen, die sich, je nach Art der Schwingung, wie folgt einteilen lassen:

- Valenz- bzw. Streckschwingung bei einer Änderung der Bindungslängen
- Deformations- bzw. Biegeschwingung bei einer Änderung der Bindungswinkel

Zur Beschreibung der Anregung von Molekülschwingungen kann am besten das Modell des Anharmonischen Oszillators verwendet werden (Abbildung 2).

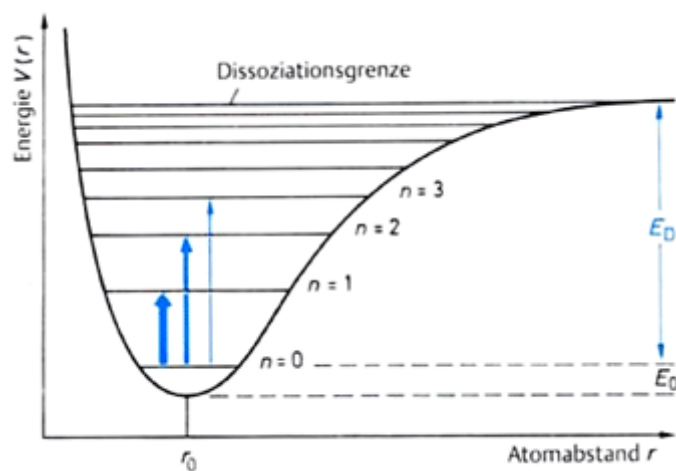


Abbildung 2: Modell des Anharmonischen Oszillators

Beim Übergang eines Moleküls vom Grundzustand ($n=0$) in den nächsthöheren angeregten Zustand ($n=1$) spricht man von einer Grundschiwingung. Findet der Übergang hingegen gleich über mehrere Energieniveaus statt, handelt es sich um Obertonschwingungen. Ihre Übergangswahrscheinlichkeit ist sehr viel geringer, als jene der Grundschiwingungen, wodurch ihre Absorptionskoeffizienten auch um den Faktor 10-1000 geringer sind, als jene im MIR Bereich. Dies ermöglicht vielfach größere Eindringtiefen (0,1-1cm) und somit eine sehr viel unkompliziertere Probenvorbereitung, als in der MIR Spektroskopie. Gleichzeitig verschlechtert sich aber auch das untere Detektionslimit, weshalb sich NIRS zum Beispiel nicht für die Spurenanalytik eignet (Beyer 2003). Aufgrund der spezifischen Absorptionskoeffizienten können nur organische Verbindungen direkt detektiert werden, allerdings besteht die Möglichkeit anorganische Verbindungen über Korrelationen NIR aktiver Partner zu detektieren (Foley, McIlwee et al. 1998; Malley 1998).

Neben den Grund- und Obertonschwingungen existieren noch sogenannte Kombinationsschwingungen, welche durch das Anregen mehrerer, verschiedener Schwingungen gleichzeitig durch ein Photon entstehen. Während man im NIR hauptsächlich Kombinations- und Obertonschwingungen detektiert, sind es im MIR primär Grundschwingungen. Eine direkte Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten Schwingungen, wie es in der MIR Spektroskopie gemacht wird, ist bei NIRS kaum möglich, da die vergleichsweise großen Halbwertsbreiten der Banden von $30\text{-}60\text{cm}^{-1}$ (Beyer 2003) zu einer starken Überlappung der Einzelbanden führen. Aus diesem Grund ist es nötig, die Auswertung mittels computergestützter, chemometrischer Verfahren vorzunehmen.

Das Gesetz, das allen spektroskopischen Verfahren zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen zugrunde liegt, ist das Lambert-Beer'sche Gesetz (Formel 1). Es besagt, dass die Absorption direkt proportional zur Konzentration der absorbierenden Substanz mit ihrem spezifischen spektralen Absorptionskoeffizienten ist.

Formel 1: Lambert-Beer'sches Gesetz

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

E_{λ}Extinktion E_{λ} (Absorbanz des Materials für Licht der Wellenlänge λ)

I_1Intensität des transmittierten Lichtes

I_0Intensität des einfallenden (eingestrahnten) Lichtes

cKonzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit (meist mol l⁻¹)

dSchichtdicke des durchstrahlten Körpers

ϵ_{λ}spektraler Absorptionskoeffizient (Wellenlänge λ)

Flüssige Proben werden mittels der Transmissionsmethode (Abbildung 3) vermessen. Dabei wird Licht einer bestimmten Wellenlänge (I_0) eingestrahlt und trifft auf die Probe. Je nach Zusammensetzung der Probe (Substanzen mit ihren jeweiligen spektralen Absorptionskoeffizienten dieser Wellenlänge) wird die Absorption unterschiedlich stark ausfallen. Das transmittierte Licht (I_1) wird vom Detektor aufgefangen und die Differenz berechnet (Skoog 1997).

Feststoffe werden mittels diffuser Reflexionstechnik (Abbildung 3) vermessen. Ein Teil des eingestrahnten Lichts wird absorbiert, der Rest wird von den Partikeln der Probe diffus, das heißt ohne Vorzugsrichtung, reflektiert und vom Detektor aufgefangen.

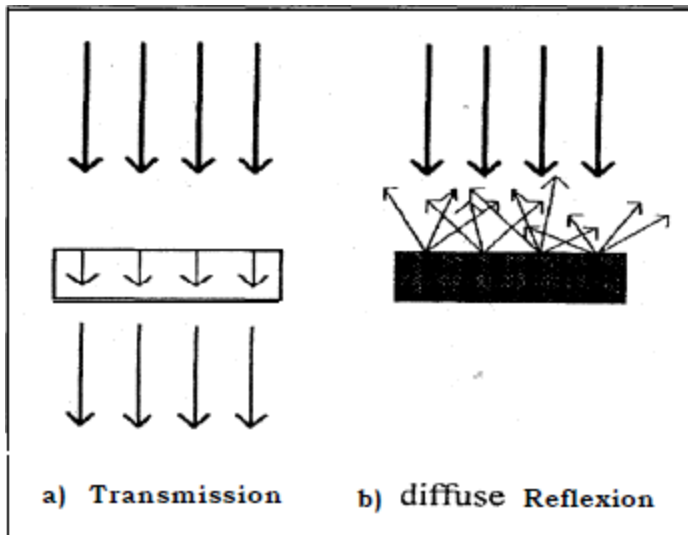


Abbildung 3: Transmission und diffuse Reflexion in der Spektroskopie (Storz 2003)

6.1.3 Spektrometer

Da im Zuge dieser Arbeit ein Fourier-Transformations-Spektrometer (FT Spektrometer) verwendet wurde, soll hier ausschließlich auf diese Art der Nahinfrarotspektrometer eingegangen werden. Es sei allerdings erwähnt, dass es diverse Verfahren gibt, Nahinfrarotspektren aufzunehmen, weshalb auch eine Fülle verschiedener Spektrometertypen existiert (Ulrich 2001). Der große Vorteil der FT Technik ist die Geschwindigkeit, mit der das Spektrum aufgenommen wird. Im Gegensatz zu anderen Techniken wird das eingestrahlte Licht nicht in einzelne Wellenlängen aufgetrennt, sondern der gesamte Wellenlängenbereich simultan eingestrahlt und detektiert.

Die von einem Strahlenteiler erzeugten Interferogramme (Abbildung 4) werden über die mathematische Transformation nach Fourier von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne überführt, womit die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge als Spektrum aufgezeichnet werden kann (Otto 1997).

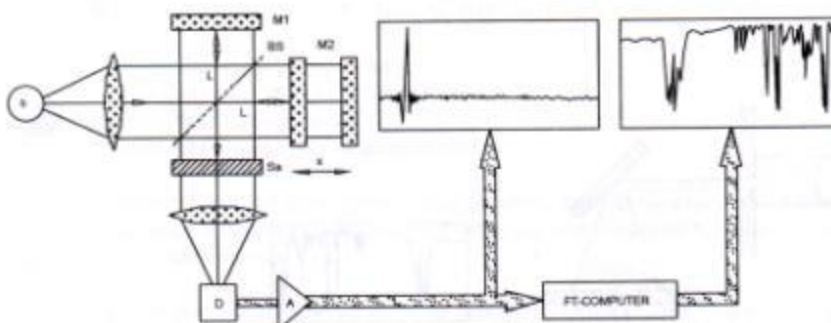


Abbildung 4: Aufbau eines FT-NIR Spektrometers (Bruker Analytik 1998)

6.1.4 Chemometrie

Der Begriff der Chemometrie wurde von Wold und Kowalski in den frühen 1980er Jahren definiert. Er umschreibt allgemein computergestützte, mathematische Verfahren, die zur Planung und Auswahl optimaler Messverfahren und Experimente, sowie zur Gewinnung maximaler Information bei der Analyse von chemischen Daten verwendet werden (Otto 1997; Rager 2001).

Wie bereits erwähnt, macht es die Überlappung der sehr breiten Banden im Nahinfrarotspektrum so gut wie unmöglich, bestimmten Banden spezifische chemische Strukturen zuzuordnen. Erst durch den Einsatz multivariater Analyseverfahren (Chemometrie) wird es möglich, die Nahinfrarotspektren qualitativ und quantitativ auszuwerten. Dabei wird meist das gesamte Spektrum in die Analyse mit einbezogen. Je nach Qualität des Spektrometers kann sich die Auflösung der Spektren unterscheiden, sie reicht von 500 bis 2000 Datenpunkten. Auf Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes wird mittels der Chemometrie ein mathematischer Zusammenhang zwischen den Spektren und den zu untersuchenden chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der Probe hergestellt (Otto 1997).

Daraus ergibt sich, dass für die Berechnung dieses Zusammenhangs, die zu untersuchenden Eigenschaften der Proben bekannt sein müssen. Der erste Schritt besteht also darin, die Parameter, die später mittels NIRS analysiert werden sollen, zu definieren und mittels Laboranalytik Referenzwerte zu schaffen. Erst danach kommen die chemometrischen Verfahren zum Einsatz.

Die gängigsten multivariaten Algorithmen sind Partial Least Square Regression (PLS) und Principal Component Analysis (PCA). Prinzipiell dienen beide Methoden dazu, die Information der gesamten Datenmatrix der Kalibrierspektren zu komprimieren und durch möglichst wenige Faktoren zu beschreiben (Beyer 2003). Gegenüber der PCA hat die PLS den Vorteil, dass die Spektren-Datenmatrix X und die Referenz-Datenmatrix Y gleichermaßen verwendet werden, um die Beziehung zwischen beiden optimal zu beschreiben. Die ersten Hauptkomponenten enthalten im Gegensatz zur PCA nicht die größten generellen Unterschiede zwischen den Spektren, sondern die relevantesten Unterschiede in Bezug auf die Referenzdaten. Hierdurch wird die Beurteilung des Kalibrierungsmodells vereinfacht und das Signal zu Rausch Verhältnis der Informationen verbessert (Beyer 2003). Aufgrund besagter Vorteile und da in der NIRS Analytik überwiegend eingesetzt (Beyer 2003), wurde im Zuge dieser Arbeit ausschließlich PLS zur Kalibrationserstellung verwendet.

Bei PLS werden zuerst die Datensätze der Spektren (X) und der Referenzanalytik (Y) mathematisch als Datenpunktmatrix dargestellt (Abbildung 5).

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_1^1 & X_2^1 & X_3^1 & \cdots & X_n^1 \\ X_1^2 & X_2^2 & X_3^2 & \cdots & X_n^2 \\ X_1^3 & X_2^3 & X_3^3 & \cdots & X_n^3 \\ \vdots & & & & \\ X_1^m & X_2^m & X_3^m & \cdots & X_n^m \end{pmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} Y_1^1 & Y_2^1 & Y_3^1 & \cdots & Y_n^1 \\ Y_1^2 & Y_2^2 & Y_3^2 & \cdots & Y_n^2 \\ Y_1^3 & Y_2^3 & Y_3^3 & \cdots & Y_n^3 \\ \vdots & & & & \\ Y_1^m & Y_2^m & Y_3^m & \cdots & Y_n^m \end{pmatrix}$$

Abbildung 5: Datenpunktmatrizen (Fink 2003)

Die Datenpunktmatrizen werden in ihre Eigenvektoren (Faktoren, Hauptkomponenten) zerlegt, welche alle relevanten spektralen Informationen in komprimierter Form enthalten (Conzen 2000). Da sie nach sinkendem Eigenwert sortiert werden, entspricht der erste Faktor der Hauptveränderung der Spektraldaten. Es gilt die optimale Anzahl an Faktoren auszuwählen, da mit steigender Faktorenzahl auch das spektrale Rauschen zunimmt. Zu wenige Faktoren führen zu einem „Underfitting“ des Kalibrationsmodells, sprich zu einem ungenügenden Erkennen der spektralen Strukturen. Zu viele Faktoren hingegen ergeben ein „Overfitting“ aufgrund der zu großen Anteile an spektralen Rauschen (Fink 2003).

Um die Qualität der Kalibration zu überprüfen, also um festzustellen, wie gut sich mit dem erstellten Modell unbekannte Proben analysieren lassen, ist eine Validierung nötig. Meist enthält gängige Auswertesoftware (Opus, The Unscrambler, siehe Tabelle 8) verschiedene Methoden zur Validierung. Am häufigsten werden die Crossvalidation und die Testsetvalidation verwendet. Verfügt man nur über sehr wenige Proben für die Kalibration, empfiehlt sich die Verwendung der Crossvalidation. Als interne Validierungsmethode werden dabei alle Spektren, zu denen Referenzwerte verfügbar sind, sowohl für die Kalibration, als auch für die Überprüfung des Modells verwendet. Hat man, so wie im Fall dieser Arbeit, genügend Proben zur Verfügung, empfiehlt sich die Anwendung einer Testsetvalidierung. Dabei handelt es sich um eine externe Validierung, das heißt alle vorhandenen Spektren werden in 2 Gruppen aufgeteilt, dem Kalibrationsset (C-Set) und dem Test- bzw. Validationsset (V-Set). Beide Sets werden vom Programm unabhängig voneinander behandelt. Aus dem C-Set wird die Kalibration errechnet, deren Qualität anhand des Validationssets überprüft wird.

Um die Qualität einer Kalibration bzw. einer Validierung zu beurteilen, werden diverse statistische Kenngrößen herangezogen, die auch als Leistungsparameter bezeichnet werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: NIRS - Leistungsparameter

standard error of calibration (SEC)	Standardfehler der Vorhersage im C-Set; Abweichung aller NIR Analysewerte von den Referenzwerten des C-Sets
standard error of prediction (SEP)	Fehlerstreuung der NIR Analysewerte des V-Sets
root mean square error of calibration (RMSEC)	mittlere Differenz zwischen NIR Analysewert und Referenzwert des C-Sets
root mean square error of prediction (RMSEP)	mittlere Differenz zwischen NIR Analysewert und Referenzwert des V-Sets; entspricht dem durchschnittlichen Vorhersagefehler
bias	systematischer Fehler zwischen Vorhersage- und Referenzwert; Mittelwert aller Abweichungen
correlation coefficient (r)	Maß für die lineare Abhängigkeit zweier Variablen

Aufgrund inhomogener Korngrößenverteilung bzw. Packungsdichte kommt es bei den Aufnahmen von NIR Spektren zu Lichtstreuungseffekten, die die Reproduzierbarkeit der Messungen negativ beeinflussen können (Rager 2001). Um diese Effekte möglichst gering zu halten bzw. um erwünschte Merkmale zusätzlich hervorzuheben, besteht die Anwendungsmöglichkeit einiger mathematischer Verfahren (Tabelle 3). Auf die Rohspektren angewandt optimieren sie diese für die späteren Kalibrationsberechnungen, was meist zu besseren Leistungsparametern und somit zu einer höheren Qualität der NIRS Analysen führt.

Tabelle 3: Methoden und Effekte der Spektrenvorbehandlung

Methode	Effekt	Referenz
Ableitung nach Savitzky-Golay	höhere Auflösung und Verminderung der Basislinienverschiebung durch Streueffekte	(Blanco 1997)
Polynomglättung	Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses	(Blanco 1997)
multiplicative scatter correction (MSC)	vermindert additive und multiplikative Streueffekte	(Candolfi 1999)

6.2 Flussauen

Augewässer bzw. Auegebiete stellen einen Übergangsbereich zwischen terrestrischen und aquatischen Ökosystemen dar und besitzen somit charakteristische Eigenschaften beider Systeme. Für Fließgewässer stellen sie nicht nur Zonen erhöhter Biodiversität dar, sondern haben auch großen Einfluss auf die Stoffkreisläufe und den Materialfluss (Schiemer 2000; Hein, Baranyi et al. 2004; Verhoeven, Arheimer et al. 2006). So können Nährstoffe auf verschiedene Weise (physikalisch, chemisch, biologisch) entweder zurückgehalten, dauerhaft entzogen, transformiert, oder an das Flusssystem abgegeben werden. Innerhalb des Flusssystems können Auegebiete also sowohl als Quelle, Speicher und Transformator von Stoffen dienen (Durisch-Kaiser 2010). Durch den großen In- und Output von Material und Energie über den Fluss, welcher den von rein aquatischen bzw. rein terrestrischen Ökosystemen bei weitem übertrifft, haben sie den Charakter eines offenen und äußerst produktiven Systems (Mitsch and Gosselink 2000). Der quantitativ wichtigste Faktor für diesen Material- und Energiefluss durch das System sind Flutereignisse und die damit verbundene Ablagerung und Erosion von Sedimenten. Ein Großteil der biogeochemischen Umsetzungen in Flussauen spielt sich im und am Sediment bzw. in Wechselwirkung mit dem Sediment ab. Um also die räumliche Verteilung von Sedimenteigenschaften innerhalb der Au besser verstehen zu können, müssen diese in Zusammenhang mit ihren primären Einflussfaktoren betrachtet werden.

6.2.1 Hydrologie und Biogeochemie

Flutereignisse beeinflussen den sedimentassoziierten Nährstoffeintrag in das System und die physikalischen Bedingungen im Sediment (Korngrößenverteilung, Sauerstoffgehalt, Temperatur etc.). Dies wiederum bestimmt die Biotik, die sich unter diesen speziellen Rahmenbedingungen entwickeln bzw. durchsetzen kann. Der Kreis wird durch den Einfluss der biotischen Komponenten auf die chemisch-physikalischen Bedingungen und die Hydrologie des Systems geschlossen („biotic feedback“) (Mitsch and Gosselink 2000). Über ein komplexes Netzwerk von Wechselwirkungen beeinflussen hydrologische Faktoren somit den In- und Output von Material und Energie, intrasystemare Nährstoffkreisläufe und Abbauprozesse, sowie die Primärproduktionsleistung des Ausystems. Da die Hydrologie in einer Au eine derart große Rolle spielt, ist die Konnektivität der verschiedenen Gebiete innerhalb der Au von zentraler Bedeutung.

Wie bereits erwähnt, spielt sich ein Großteil der chemischen Prozesse in einem Augebiet im und am Sediment ab. Regelmäßige Überflutungen verändern die physikalischen und chemischen Sedimenteigenschaften sehr stark. Böden, die diesen wechselnden Bedingungen aufgrund periodischer Überflutung ausgesetzt sind, werden in der Literatur auch als „hydric soils“ bezeichnet (Mitsch and Gosselink 2000). Böden mit hohen organischen Anteilen weisen niedrige Lignin-, hohe Zellulose- und Pigmentgehalte und eine hohe Porosität auf. Über Abbau des organischen Materials ändern sich diese Eigenschaften, der Ligningehalt nimmt zu, die Porosität, der Zellulose- und Pigmentgehalt nimmt ab. Bei Überflutung füllen sich die Porenräume des Bodens mit Wasser. Dabei verringert sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion um ein 10.000faches, die Bedingungen werden rasch anoxisch. Faktoren wie Bodenstruktur, Temperatur (welche wiederum die Mineralisationsrate des organischen Gehalts beeinflusst) und Respirationsraten (Baldwin and Mitchell 2000) beeinflussen die Geschwindigkeit, mit der die anoxischen Bedingungen eintreten. Auf dieser dicken, anoxischen Schicht liegt meist eine dünne, oxische Sedimentschicht, deren Dicke von Faktoren wie Sauerstofftransport von der Atmosphäre in die Wassersäule, Populationsgrößen von vorhandenen sauerstoffverbrauchenden Organismen, Photosyntheseraten im Wasser und der Durchmischung der Wassersäule abhängt. In dieser oxischen Schicht liegen die Ionen in ihrer oxidierten Form vor, zum Beispiel Fe^{3+} , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, NO_3^- , SO_4^{2-} , während in der anoxischen Schicht deren reduzierte Formen dominieren. Solange Sauerstoff im Sediment vorhanden ist, ändert sich das Redoxpotential kaum (ca. 400 bis 700mV), sobald aber anoxische Bedingungen auftreten, kann es zu großen Änderungen kommen (+400 bis -400mV). Dies erklärt sich durch die Oxidation des organischen Materials, welches durch ihr niedriges Redoxpotential als Elektronendonator fungiert.

6.2.2 Phosphor (P)

Phosphor kommt in Auböden in diversen löslichen und unlöslichen Verbindungen/Komplexen sowohl in organischer, als auch in anorganischer Form vor. Als limitierender Faktor für Primärproduktion in Binnengewässern und Flüssen (Schwoerbel 1987), spielt er auch in Auen eine entscheidende Rolle. Er wird von Pflanzen bzw. Bakterien als Orthophosphat (PO_4^{3-}) aufgenommen, in die Biomasse eingebaut und gelangt später wieder in den Boden.

Dort wird er entweder durch mikrobielle Aktivität remineralisiert oder durch Erosion bei Überflutung aus dem System exportiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Ablagerung in tiefen Sedimentschichten, womit es zu einer dauerhaften Speicherung („long time burial“) kommt (Mitsch and Gosselink 2000). Die Erscheinungsform bzw. die Verfügbarkeit des Phosphors wird indirekt vom herrschenden Redoxpotential im Boden beeinflusst, da er mit Elementen wie Eisen (Fe), Calcium (Ca), Magnesium (Mg) und Aluminium (Al) verschiedene Komplexe bildet. So kommt es zu einer Ausfällung von Phosphor unter oxidischen Bedingungen durch Bildung eines unlöslichen Komplexes mit den oxidierten Formen von Fe und Al in sauren Böden („metal hydroxide phosphates“) bzw. Ca und Mg in basischen Böden („apatite phosphates“). Unter anoxischen Bedingungen überwiegen hingegen die reduzierten Formen dieser Elemente, welche keine unlöslichen Phosphorkomplexe bilden. Der lösliche Phosphor bleibt somit für die Organismen verfügbar (Pardo 2003).

Phosphoreinträge in das System passieren hauptsächlich über Sedimenteintrag bei Überflutungen. Diese Einträge können saisonal stark variieren (Brunet and Astin 1998) und sich in den relativen Anteilen der Phosphorfraktionen stark unterscheiden. Die hohe Affinität des Phosphors zur Adsorption an Tonpartikeln führt zur Korrelation von Phosphorakkumulation in Flussauen mit der Ablagerung von anorganischem Sediment. Die organische Phosphorfraktion korreliert stark mit dem Gehalt von organischem Kohlenstoff im Sediment (Kendall, Silva et al. 2001; Pardo 2003).

6.2.3 Kohlenstoff (C)

Im Gegensatz zu terrestrischen Ökosystemen laufen in Augewässern aerobe und anaerobe Prozesse meist simultan auf engem Raum ab. Organisches Material wird also sowohl unter oxidischen (Respiration, Photosynthese), als auch unter anoxischen Bedingungen (anaerobe Atmung, Gärung) transformiert. Einen speziellen Fall der anaeroben Atmung stellt die Methanogenese dar, bei der unter einem sehr niedrigen Redoxpotential ($< -200\text{mV}$), Kohlendioxid (CO_2) zu Methan (CH_4) reduziert wird. Dies kann vor allem in Überschwemmungsgebieten einen wichtigen Weg des Exports des pflanzlich fixierten Kohlenstoffs darstellen, indem CH_4 in die Atmosphäre ausgast (Mitsch and Gosselink 2000).

Kohlenstoff (C) kann über verschiedene Arten in das System gelangen. Einerseits durch den Eintrag organischen Materials im Sediment bei Flutereignissen (allochthoner Eintrag) (Noe and Hupp 2005) und andererseits durch systeminterne Primärproduktion (Makrophyten, Algen) (autochthone Produktion). Die Anteile dieser C-Quellen am Eintrag partikulären organischen Materials (POM – particulate organic matter) können sowohl zeitlich (Saisonalität), räumlich (Lage und Größe des Einzugsgebiets) und in Abhängigkeit des Grads der Oberflächenanbindung variieren (Kendall, Silva et al. 2001). Eine weitere wichtige Quelle stellt die Fixierung von C über atmosphärisches CO_2 bei der Photosynthese dar, die mit der Zunahme der Vegetation in der Au immer wichtiger wird.

Dies zeigen auch Untersuchungen in Auegebieten mit nur mehr eingeschränkter hydrologischer Konnektivität, in denen auftretende Verlandungsprozesse zum Teil auf die Biomasseproduktion von emergenten Makrophyten zurückzuführen waren (Kirschner, Riegl et al. 2001).

6.2.4 Stickstoff (N)

Stickstoff (N) kommt in diversen Verbindungen und mit unterschiedlicher Verfügbarkeit für die verschiedenen Organismengruppen in Aueböden vor. Im Gegensatz zu terrestrischen Ökosystemen, in denen N hauptsächlich über stickstofffixierende Bakterien eingebracht wird, stellt in Flussauen der Stickstoffeintrag über den Fluss (primär in Form von Nitrat, NO_3) durch Überflutung bzw. Grundwassereintrag eine weitere wichtige Stickstoffquelle dar (Adair, Binkley et al. 2004). Faktoren die diese Art des Stickstoffeintrages beeinflussen können, sind u.a. die hydrologische Konnektivität (beeinflusst die Sedimentakkumulationsraten), die Arten der Landnutzung im Einzugsgebiet (Landwirtschaft, Industrie, Ballungszentren etc.) und auch die Zusammensetzung des abgelagerten Sediments (durch eine positive Korrelation zwischen organischem Gehalt und Stickstoffakkumulation) (Noe and Hupp 2005).

Primäre Form des anorganischen N ist Ammonium (NH_4^+), das durch Mineralisation von organischem Stickstoff entsteht. Ausgehend von dieser Form kann es unterschiedliche Reaktionswege beschreiten, bestimmt durch physikalische und biologische Parameter:

- von Pflanzen bzw. Mikroorganismen aufgenommen und in organischen Stickstoff umgewandelt.
- Immobilisierung durch Ionenbindung an negativ geladenen Bodenpartikeln.
- unter anoxischen Bedingungen kann es nicht weiter oxidiert werden, es reichert sich im Boden an oder wird gemeinsam mit Nitrit (NO_2) im Anammox Prozess (Anaerobe Ammonium-Oxidation) zu Luftstickstoff (N_2) umgesetzt, welcher durch Ausgasen in die Atmosphäre dem System dauerhaft verloren geht. Zusätzlich diffundiert Ammonium durch den Konzentrationsgradienten aus der anoxischen Sedimentschicht hinauf in die dünne oxische Schicht.
- Nitrifikation unter oxischen Bedingungen (Umwandlung über Nitrit zum Nitrat)

Das entstandene Nitrat kann ebenfalls verschiedene Reaktionswege beschreiten:

- da es selbst eine negative Ladung besitzt wird es nicht an negativ geladenen Bodenpartikeln immobilisiert; es geht teilweise über das Grundwasser dem System verloren.
- Denitrifikation unter anoxischen Bedingungen; es entsteht Luftstickstoff (N_2), der in die Atmosphäre ausgast und dem System verloren geht (respiratory denitrification) (Burgin et al. 2007)
- Eisen (Fe)/Mangan (Mn) bzw. Schwefel (S) induzierte Denitrifikation zu N_2 oder NH_4 (Burgin 2007)
- mikrobielle Reduktion zu Ammonium (NH_4) über fermentative DNRA (dissimilatory nitrate reduction to ammonium) (Burgin 2007)

6.3 Zielsetzungen

Primär sollte im Zuge dieser Diplomarbeit festgestellt werden, inwieweit man mittels Nahinfrarotspektroskopie die bisher in der Arbeitsgruppe angewandten Methoden der Nährstoffanalysen von Flusssedimenten, ergänzen beziehungsweise ersetzen kann. Um die beträchtlichen Vorteile dieser Methode, wie zum Beispiel erhebliche Zeitersparnis und Kosteneffizienz, sowie der aus ökologischer Sicht sicher nicht irrelevanten Tatsache, dass keinerlei chemischer Abfall verursacht wird, nutzen zu können, muss in einem ersten, arbeitsintensiven Schritt eine Kalibration erstellt werden. Dieser Schritt muss für jeden Parameter, der später mit dieser Methode untersucht werden soll, wiederholt werden. In diesem Fall wurden der Totalphosphorgehalt, der organische Phosphor-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt und der organische Gehalt insgesamt untersucht. Mit einer qualitativ hochwertigen Kalibration hat man später die Möglichkeit, die Nährstoffanalysen um ein Vielfaches rascher, günstiger und umweltschonender als bisher durchzuführen. Da die Nährstoffanalytik in Sedimenten und Böden aus Kostengründen oft einen limitierenden Faktor für den Probenumfang darstellt (Cohen, Prenger et al. 2005), würde ein Anwenden der Nahinfrarotspektroskopie in diesem Bereich bei gleichen Kosten eine um vieles umfangreichere Beprobung ermöglichen. Für den Fall, dass die Genauigkeit der Laboranalysen mit Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) nicht erreicht werden kann, würde eine Kalibration von ausreichender Qualität zumindest eine Abschätzung des untersuchten Parameters ermöglichen. Jede Kalibration, die für einen Parameter gemacht wird, kann später ohne großen analytischen Aufwand für die Vorhersage dieses Parameters in Proben unbekanntem Gehalts angewendet werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten die organischen und anorganischen Anteile von Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff im Sediment in Abhängigkeit zum hydrologischen Vernetzungsgrad untersucht werden. Ein Großteil der biogeochemischen Umsetzungen in Flussauen findet im, am und in Wechselwirkung mit dem Sediment statt.

Um die räumliche Verteilung von Sedimenteigenschaften in Flusssauen besser verstehen zu können, muss man diese gemeinsam mit ihrem primären Einflussfaktor, der Hydrologie (Mitsch and Gosselink 2000) untersuchen. So wurden die Probenstandorte aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenvernetzung ausgewählt, um diese in Abhängigkeit ihrer organischen und anorganischen Sedimentanteile zu analysieren. Es galt die Annahme, dass die Zusammensetzung des Sediments von der Intensität der Anbindung abhängen würde. Je grösser die hydrologische Vernetzung am Standort ist, desto größer kann der Einfluss des Wasserkörpers auf den Stoffkreislauf sein (allochthoner Eintrag und Export aus dem System). In Bereichen mit geringer Oberflächenkonnektivität hingegen sind gewässerinterne Prozesse (autochthone Produktion) dominanter ausgeprägt. Das Sediment als Nährstoffspeicher spielt in diesen Bereichen eine wichtige Rolle. Anhand der Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten Rückschlüsse auf die Frage, inwieweit die beiden Untersuchungsgebiete als Speicher, Quellen oder Transformatoren von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor innerhalb des Flusssystemes fungieren, möglich gemacht werden.

7 Methoden

7.1 Untersuchungsgebiet

Die Donau ist (nach der Wolga) mit einer Fließstrecke von knapp 2900km der zweitlängste Fluss Europas. Ihr Einzugsgebiet umfasst 817.000km² (Sommerwerk 2009). Sie durchfließt von ihrer Quelle im deutschen Schwarzwald bis zu ihrer Mündung ins Schwarze Meer insgesamt 10 Länder: Deutschland, Österreich, Slowakei, Ungarn, Kroatien, Serbien, Bulgarien, Moldawien, Rumänien und die Ukraine. Die mit Ende des 19. Jahrhunderts einsetzende Regulierung und der spätere Bau zahlreicher Wasserkraftwerke beeinflussten die Hydrologie und Konnektivität der Donau mit ihrem Umland sehr stark, so führten diese Eingriffe u.a. zu Sohleintiefung und Abtrennung von Nebenarmen (Reckendorfer, Schmalfuss et al. 2005) und somit zu einem Verlust von 80% der Auflächen (WWF 1999). Der 350km lange Abschnitt der Donau in Österreich (Flussordnungszahl 9; Einzugsgebiet 104.000km²) ist stark von dieser Entwicklung geprägt.

Die Donau östlich von Wien bildete ursprünglich ein ausgeprägtes dynamisches Flusssystem bestehend aus Haupt-, Neben- und Altarmen. Die Regulierung und der Bau eines Hochwasserschutzdammes in diesem Gebiet wirkte sich durch das Kappen der Oberflächenanbindung der umliegenden Auegebiete und das Absenken des Grundwasserspiegels in diesen Gebieten aufgrund der Sohleintiefung negativ auf den hydrologischen Vernetzungsgrad aus (Hohensinner, Herrnegger et al. 2008). Die Interaktion zwischen Fluss und Au wurde durch zusätzliche Eingriffe, wie den Bau eines Uferweges bzw. der Errichtung von Traversen im Auegebiet weiter eingeschränkt. Es erfolgte eine zunehmende Verschiebung von ursprünglich durchströmten (ins Abflussgeschehen integrierten) Altarmen hin zu angebundenen (unterstromige Anbindung) und isolierten (Oberflächenanbindung nur bei Hochwasser) Altarmen.

Das Untersuchungsgebiet lässt sich auf Basis der „Hydrologischen Konnektivität“ grundsätzlich in 2 Bereiche teilen:

- 1) Untere und Obere Lobau (Abbildung 6)

Es besteht primär aus angebundenen bzw. isolierten Altarmen/Nebengewässern. Das über den Schönauer Schlitz (einzig verbleibende Öffnung im Hochwasserschutzdamm) einströmende Wasser gelangt durch Rückstau in das flussaufwärts gelegene Altarmsystem und ermöglicht trotz der eingeschränkten Konnektivität zumindest ansatzweise dynamische Prozesse (Pennetzdorfer 1997). Typische Eigenschaften eines Ausystems wie hydrologische Dynamik durch Wasserspiegelschwankungen, Überschwemmungen und Sedimentumlagerungen werden noch partiell wirksam (Reckendorfer and Hein 2000).

Im Gegensatz zum Grund- bzw. Sickerwassereintritt, führt eine Anbindung durch rückstauendes Hochwasser zu Eintrag an partikulärem Material (Feinsedimente), welcher den Verlandungsprozess beschleunigen kann (Schiemer, Baumgartner et al. 1999).

2) Orth (Abbildung 6):

Das Augebiet bei Orth besteht primär aus durchströmten Altarmen. Es existieren mehrere Einströmbereiche, die im Zuge des Gewässervernetzungsprojektes geschaffen bzw. ausgebaut wurden. Durch absenken von Uferwegen und Traversen bzw. durch den Einbau von kontrollierbaren Kastendurchlässen auf ein Niveau von Mittelwasser (MW) -0,5m, konnte die Durchflutung in den Altarmen stark verbessert bzw. deren Retention stark herabgesetzt werden (Tockner and Schiemer 1997; Tockner, Schiemer et al. 1998; Hein, Baranyi et al. 2004). Diese Maßnahmen ermöglichen ein beinahe ganzjähriges durchströmen des Augebiets, was großen Einfluss auf kleinräumige und großflächige Sedimentverteilung, Sedimentaufbau, Hydrologie und die Gewässermorphometrie hat (Reckendorfer and Hein 2000; Hein, Baranyi et al. 2006).

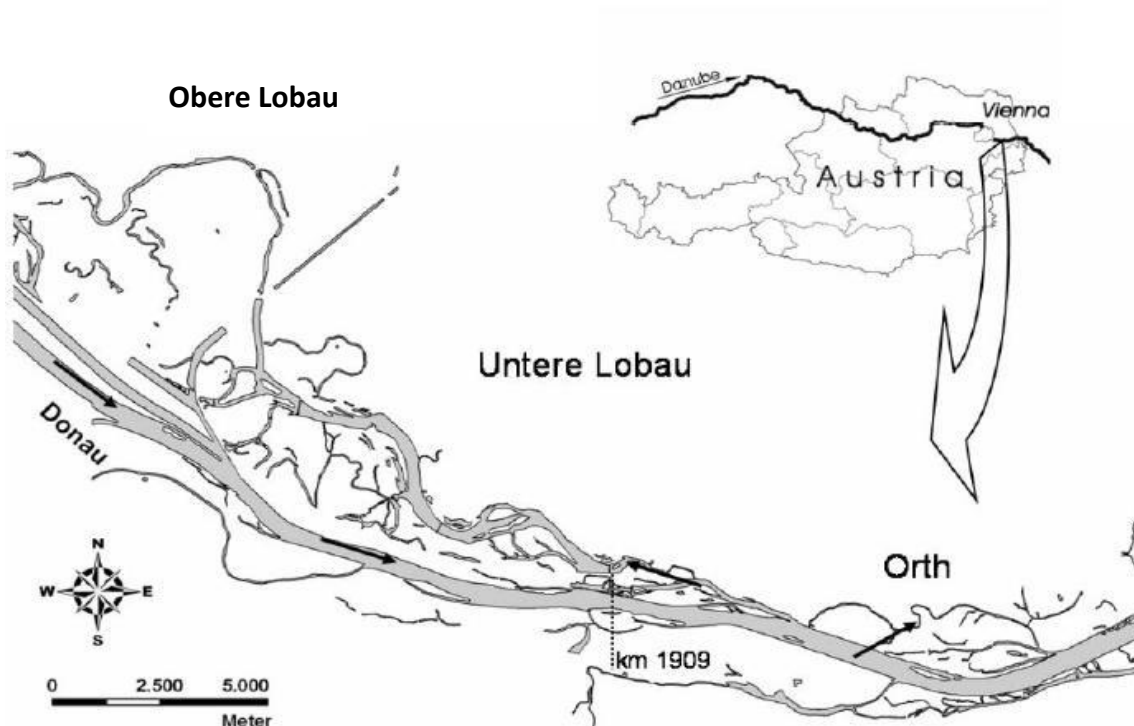


Abbildung 6: Untersuchungsgebiet Nationalpark Donauauen. Untere Lobau und Orth östlich von Wien, die Pfeile markieren die Fließrichtung, km: Stromkilometer

7.2 Probenstellen

Die Probennahmestellen (Abbildung 7, Tabelle 4, Tabelle 5) wurden auf Basis eines hydrologisches Konnektivitätsmodell des Untersuchungsgebiets (Abbildung 8, Abbildung 9) ausgesucht. Mit diesem Modell lässt sich über die Topographie und den Pegelstand der Donau für jeden Punkt im Untersuchungsgebiet die Oberflächenanbindung vorhersagen.

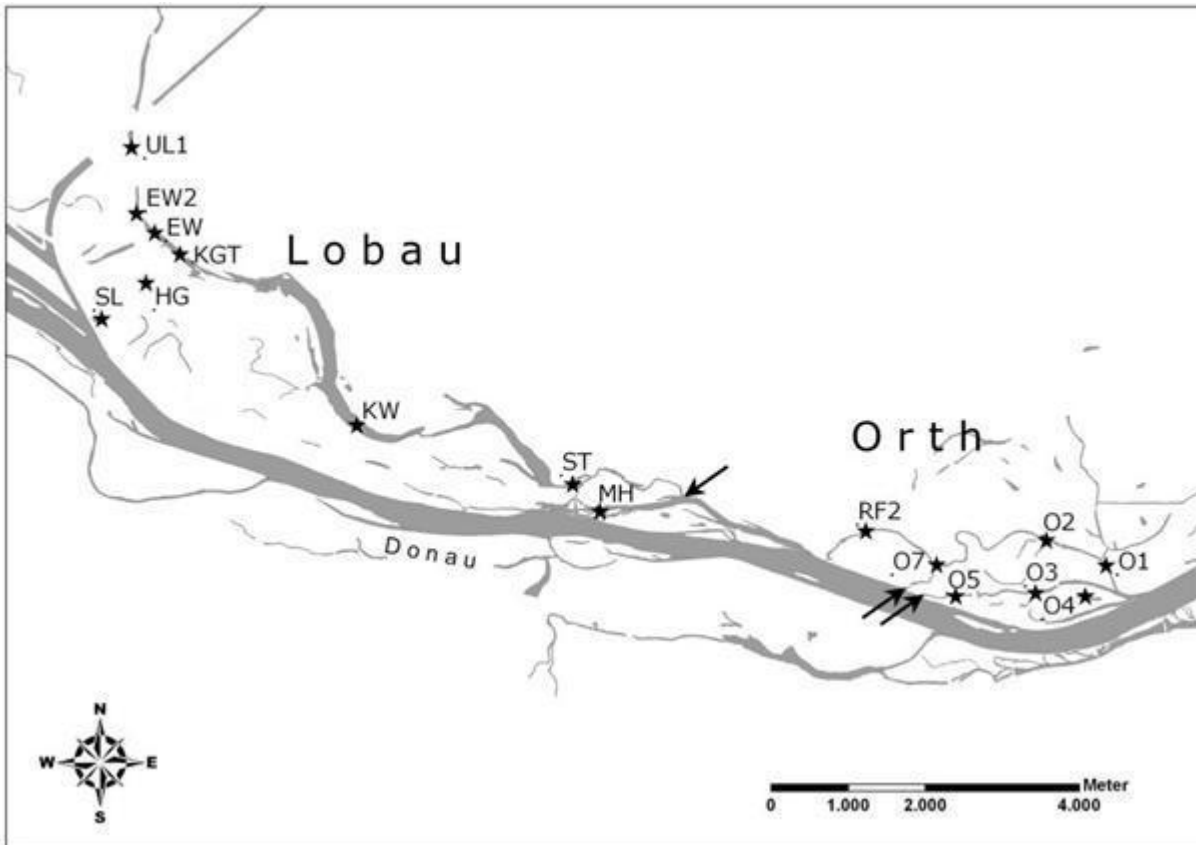


Abbildung 7: Probenstellen im Untersuchungsgebiet Lobau und Orth. Pfeile markieren die Fließrichtung.

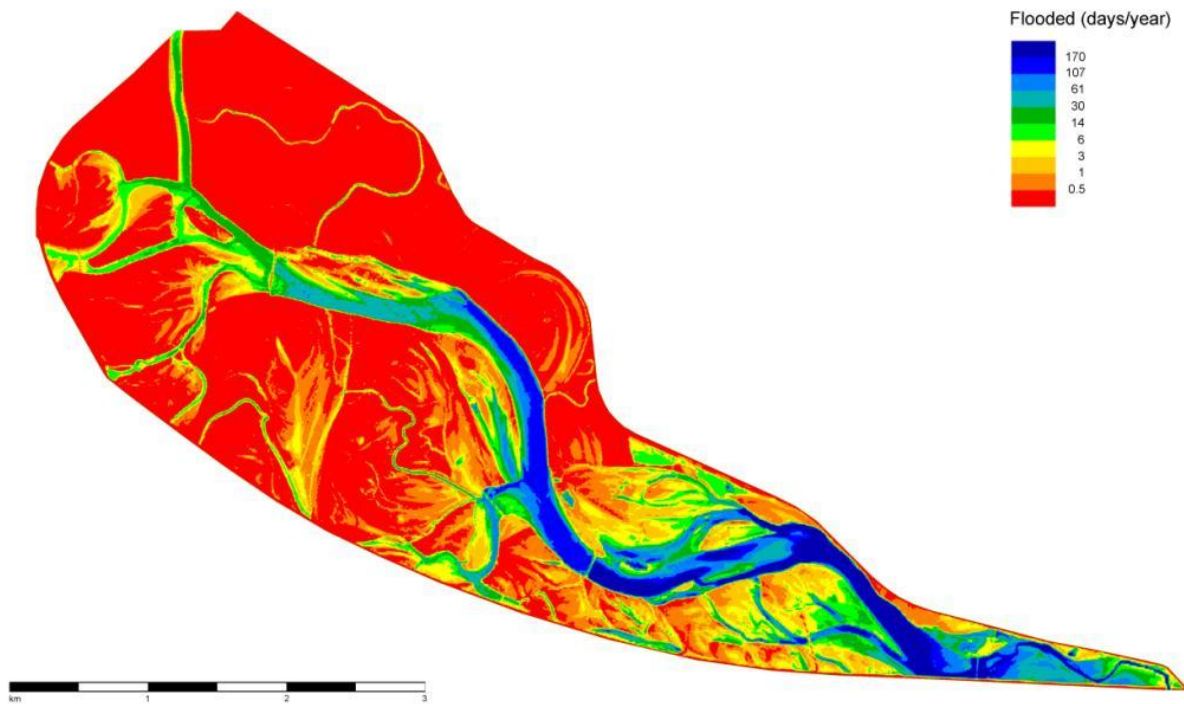


Abbildung 8: Hydrologische Konnektivität im Untersuchungsgebiet Lobau. Oberflächenanbindung in Tagen/Jahr (Tritthart, Welti et al. 2009)

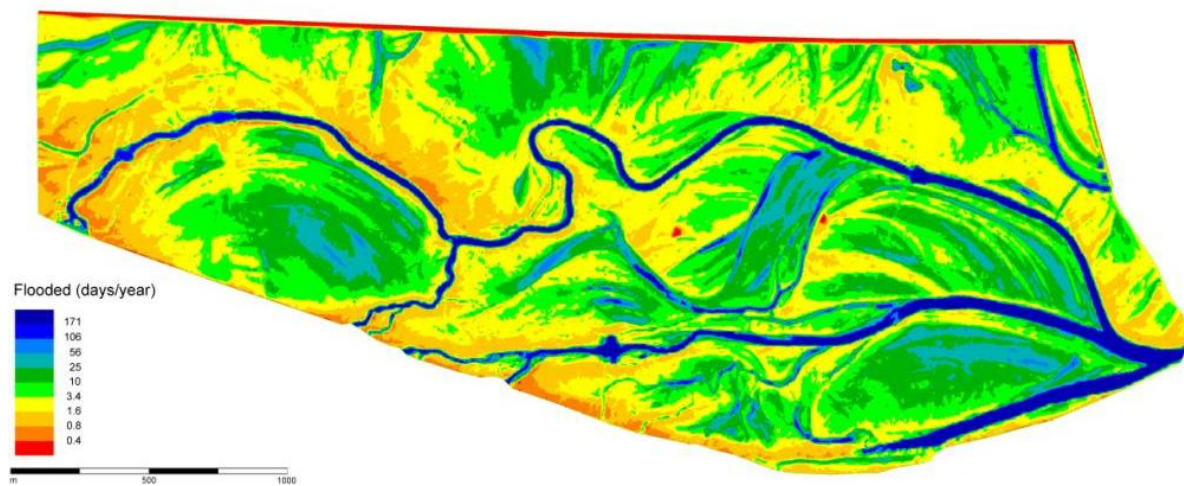


Abbildung 9: Hydrologische Konnektivität im Untersuchungsgebiet Orth. Oberflächenanbindung in Tagen/Jahr (Tritthart, Welti et al. 2009)

Um den hydrologischen Vernetzungsgrad ausreichend beschreiben zu können wurde außerdem die Entfernung (Oberflächen-Fließmeter) zur Einströmöffnung für jeden Probenpunkt mittels Google Earth bestimmt. Jeder Probenpunkt wurde zusätzlich noch nach der Art der Oberflächenanbindung (Hein, Baranyi et al. 2004) einer der folgenden 3 Gruppen zugeteilt (siehe auch Abbildung 10):

- durchströmt: ins Abflussgeschehen integriert
- angebunden: unterstromige Anbindung
- isoliert: Oberflächenwasseranbindung nur bei Hochwasser

Ziel war es, einen möglichst breiten Gardienten bezüglich des Anbindungsgrades zu gewährleisten.

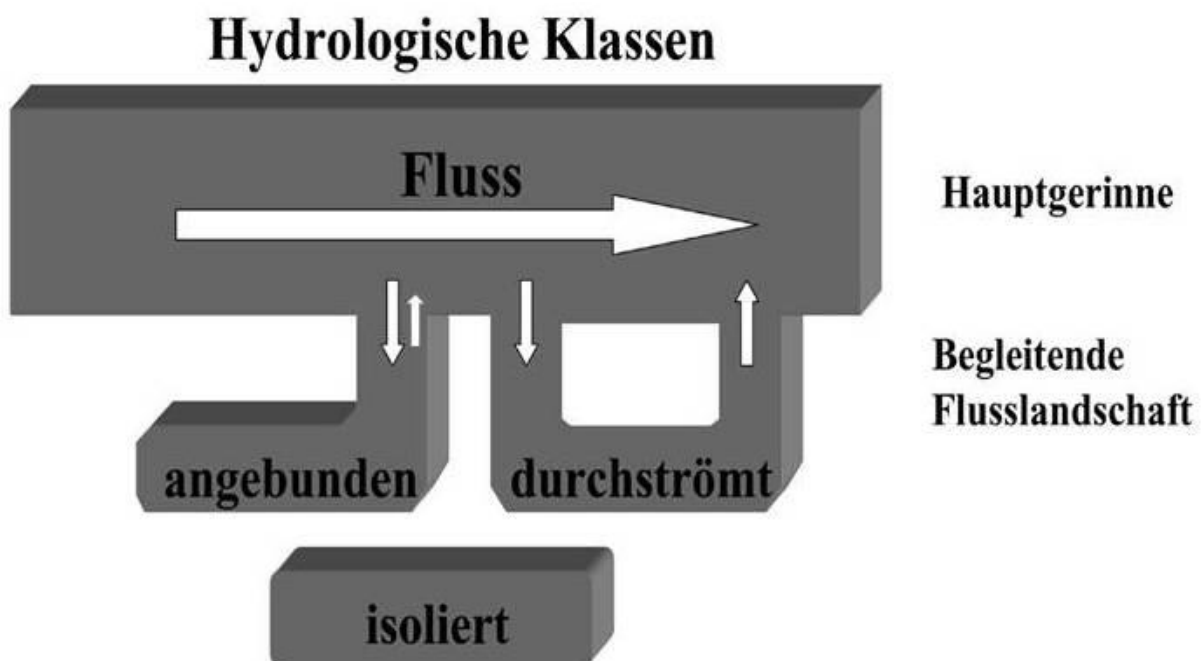


Abbildung 10: Arten der Oberflächenanbindung. Pfeile deuten dominante Fließrichtung an (Hein, Baranyi et al. 2004)

Tabelle 4: Probenstellen und hydrologische Konnektivität; Oberflächenwasservernetzung nach (Tritthart, Welti et al. 2009); Entfernung zur Einströmöffnung nach „Google earth ®“; MQ = 1930 m³/s (mittlerer Durchfluss MQ nach viadonau - Österreichische Wasserstraßen GmbH. und der Verbund - Austrian Hydro Power AG)

Probenstelle	Code	Angebunden ab	Entf. zur	Hydrolog. Typ
		(Durchfluß Donau)	Einströmöffnung	
		[m ³ /s]	[m]	
Schwarzes Loch	SL	6400	10200	isoliert
Hanslgrund	HG	5300	9400	isoliert
Untere Lobau 1	UL1	3600	10100	angebunden
Eberschüttwasser	EW	3600	9000	angebunden
Eberschüttwasser 2	EW2	3600	9500	angebunden
Kreuzgrundtraverse	KGT	2950	8400	angebunden
Kühwörtherwasser	KW	2000	4700	angebunden
Schönauer Traverse	ST	1900	690	angebunden
Mannsdorfer Hagel	MH	1900	0	durchströmt
Orth 1	O1	2200	3900	durchströmt
Orth 2	O2	2200	3000	durchströmt
Orth 3	O3	5000	1900	durchströmt
Orth 4	O4	3750	2500	angebunden
Orth 5	O5	3750	540	durchströmt
Orth 7	O7	2750	580	durchströmt
Referenz 2	RF2	3250	1670	angebunden

7.3 Probennahme

Die Sedimentproben wurden über einen Zeitraum von 3 Jahren (2006, 2007, 2008) jeweils zwischen März und November entnommen. Insgesamt wurden an 9 Tagen 16 Stellen beprobt (Tabelle 5), wobei insgesamt 147 Proben entnommen wurden. Ausschließlich für die NIRS Analysen wurden zusätzlich 57 Sedimentproben, die von Mag. Nina Welti im Jahr 2008 im Zuge ihrer Dissertation an den Probenpunkten HG und O7 im Untersuchungsgebiet entnommen wurden, verwendet.

Tabelle 5: Tage der Probenentnahme

Datum	Beprobte Stellen
03.05.2006	KGT, KW, ST, UL1
18.05.2006	O1, O2, O7, RF2
27.06.2006	EW, EW2
18.09.2007	UL1, EW, ST
24.09.2007	KW, MH
15.10.2007	O1, O3, O4, O5
24.10.2007	O1, O2, O7; RF2, KGT
17.03.2008	KW, HG, O7
14.04.2008	SL, UL1

Die Sedimententnahme erfolgte mittels einem *Gilson-Corer* (Durchmesser 6 cm). An besonders tiefen Probestellen mit Hilfe eines Schlauchbootes. Es wurden immer 3 Sedimentbohrkerne räumlich eng zusammenliegend (innerhalb 1m²) pro Standort entnommen. Das Sediment der obersten 10cm dieser 3 Bohrkerne wurde in Kunststoffbehältern möglichst unter Luftabschluss zu einer Probe zusammengefasst. Diese Prozedur wurde pro Standort an anderen Stellen zwischen 4-6 mal wiederholt. Eine Beprobung eines Standortes umfasst also 4-6 Proben, welche sich aus je 3 Bohrkernen zusammensetzen. Die Proben wurden gekühlt transportiert und spätestens am Folgetag für die Laboranalysen vorbereitet.

Zusätzlich wurde bei jeder Probennahme der Bedeckungsgrad von Makrophyten für jeden Standort nach der Kohler Methode (Maas and Kohler 1983) abgeschätzt. Dabei wurde eine Skala von 0 (keine Makrophyten), 1 (sehr selten), 2 (selten), 3 (verbreitet), 4 (häufig) bis 5 (sehr häufig bis massenhafte Makrophytenverbreitung) verwendet.

7.4 Messungen im Labor

Zur Bestimmung des Wassergehalts und des Trockengewichts wurde ein Grossteil der Nassprobe in vorgewogene Alutassen gefüllt und im Trockenschrank bei 75°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die getrockneten Proben wurden zur Ermittlung der Korngrößenverteilung und des organischen Gehalts zuerst mit einem Mörser homogenisiert und danach in einem Siebturm (Fa. Retsch) gesiebt. Um ein Zusammenkleben des Feinsediments möglichst auszuschliessen wurden während des Siebvorgangs Glaskugeln verwendet. Folgende Maschengrößen wurden verwendet:

- 6,3mm
- 2mm
- 1mm
- 0,5mm
- 0,125mm

Die einzelnen Fraktionen wurden in vorgewogene Alutassen gefüllt und gewogen. Die Alutassen kamen für die Bestimmung des organischen Gehalts für 4h bei 450°C in den Muffelofen und wurden danach erneut gewogen.

Für die C/N Analysen wurde trockenes, mit dem Mörser homogenisiertes Sediment in 1,5ml Eprouvetten gefüllt und zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffanteils mit 100-200µl 2N HCl versetzt. Die so behandelten Sedimentproben kamen für 3 Tage bei 60°C in den Trockenschrank. Zwischen 2mg und 3mg der getrockneten Probe wurde in Zinnkapseln eingewogen und mittels einem *Elemental Analyzer (EA 1110; CE Instruments, Mailand, Italien)* analysiert. Dabei werden der organische Kohlenstoff bzw. Stickstoff in die Gasphase überführt, ionisiert und beschleunigt. Der entstehende Teilchenstrahl wird im Analysator nach dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgetrennt. Neben dem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt der Proben erhält man in der anschließenden massenspektroskopischen Analyse auch die Verhältnisse der Isotopenzusammensetzung ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$).

Durch die Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel konnten die verschiedenen Phosphor- und Stickstofffraktionen im Sediment ermittelt werden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Extraktionsmittel und erhaltene Extrakte der Phosphor- und Stickstofffraktionen.

Fraktion	Extraktionsmittel	Referenz
Anorganischer P	HCl Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
SRP, NO ₃ , NO ₂	H ₂ O Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
Fe-, Al-Phosphate	NaOH Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
Fe, Mn, H ₂ O Phosphate	Na-Dithionit Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
NH ₄ ⁺	KCl Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)

Aus diesen Fraktionen und aus dem Totalphosphorgehalt konnten folgende weitere Parameter errechnet werden (Tabelle 7):

Tabelle 7: Errechnete Fraktionen aus Extrakten

Fraktion	Errechnet aus	Referenz
Organischer P	Total P-HCl Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
Reduktiv löslicher P	Dithionit-H ₂ O Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
Al-P	Total P-Apatit P-Organischer P-Reduktiv löslicher P-SRP	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)
Apatit P	HCl-NaOH Extrakt	(Ruban, López-Sánchez et al. 2001)

Für die Analyse der einzelnen Fraktionen wurden je 3g Nasssediment in 100ml Kunststoffbecher mit Schraubdeckelverschluss eingewogen und mit je 50ml Extraktionsmittel versetzt (ebenfalls eingewogen). Die Becher kamen für 16 Stunden auf den Schüttler (die Dithionit Extrakte 12 Stunden). Die geschüttelten Proben wurden 15 Minuten bei 2000 U/min in 50ml Tubes zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Die Dithionit Extrakte wurden mit 5mM EDTA versetzt (verhindert ein Wiederausfällen der Eisen- und Manganverbindungen bei Luftoxidation) und anschliessend eine Stunde lang befeuchtete Luft eingeblasen (überschüssiges Dithionit wird dabei oxidiert). Die Gehalte an N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄ und P-PO₄ in den jeweiligen Extrakten wurden bei entsprechender Verdünnung mittels *Continuous Flow Analytik, CFA*, System Analytical Technology bestimmt (Water quality – determination of nitrite-nitrogen, nitrate nitrogen by Flow Analysis (13395:1996), orthophosphat (15681-2 06-2001) and ammonium nitrogen (ISO 11732), *Messbereiche P-PO₄*: 2 – 100 µg, N-NH₄: 4-200 µg, N-NO₂: 1 – 50 µg, N-NO₃: 40 – 2000 µg).

Der Totalphosphor-Gehalt wurde mittels Mikrowellenaufschluss (*Mars Xpress, CEM*) ermittelt. Dazu wurde 0,5 g Nasssediment in spezielle CEM Druckbehälter eingewogen und mit 10ml reiner Salpetersäure versetzt. Nach 20 minütigem Vorreagieren unter dem Abzug kamen die Behälter bei einer Rampenzeit von 10 Minuten und einer Haltezeit von 10 Minuten bei 175°C in die Mikrowelle. Nach dem Abkühlen wurde der Überstand abdekantiert und das Extrakt bei entsprechender Verdünnung mittels *Continuous Flow* analysiert (15681-2 06-2001).

Für die NIRS Untersuchung wurden die Sedimentproben bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit dem Mörser homogenisiert und mit einem 2mm Sieb gesiebt. 10g gesiebtes Sediment wurde für die NIRS Analysen entnommen. Von allen Proben wurden mittels Nahinfrarot-Reflexionsspektroskopie (*Bruker Optics Matrix-F FT-NIR Spectrometer*) je 2 Spektren erstellt, wobei über den gesamten Nahinfrarotbereich von 800nm bis 2500nm (entspricht einem Wellenzahlbereich von 12500cm^{-1} bis 4000cm^{-1}) gemessen wurde.

Zur Veranschaulichung der räumlichen Verteilung der untersuchten Sedimenteigenschaften im Untersuchungsgebiet, wurde mit dem Programm *ArcGis 9.2* eine Übersichtskarte der Probenstandorte mit den Ergebnissen der Sedimentuntersuchungen verknüpft. Für die Abschätzung des absoluten Gehalts an organischen Phosphor in den Untersuchungsgebieten wurde eine mittlere Sedimentdichte von $2,65\text{g ml}^{-1}$ angenommen (entspricht laut DIN EN ISO 787-10 der mittleren Dichte von Quarzsand). Die Wasserbedeckung im Untersuchungsgebiet bei einem Donaudurchfluss von $3000\text{m}^3\text{s}^{-1}$ wurde nach dem in 7.2 erwähnten hydrologischen Konnektivitätsmodell (Tritthart, Welti et al. 2009) berechnet.

7.5 Statistische Verfahren

Bei den aufgenommenen Nahinfrarotspektren handelt es sich um Rohspektren. Diese können durch die Anwendung verschiedener mathematischer Verfahren für die späteren Kalibrationsberechnungen optimiert werden (erwünschte Merkmale werden dadurch hervorgehoben, während störende Faktoren möglichst minimiert werden). Folgende Verfahren wurden dabei angewandt (siehe auch Tabelle 3, Tabelle 8):

- Ableitung nach Savitzky-Golay: Wurde gebildet, um einer höhere Auflösung bei sich überlagernden Banden und eine Verminderung der Basislinienverschiebung durch Streueffekte zu erreichen (Blanco 1997)
- Polynomglättung: Wurde gemeinsam mit der Savitzky-Golay Ableitung gemacht und dient der Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses, welches sich durch die höhere Auflösung in der Ableitung verschlechtert (Blanco 1997)
- Multiplicative Scatter Correction (MSC): eine univariate, lineare Regression, welche einer kombinierten Streukorrektur dient, die sowohl additive als auch multiplikative Streueffekte in den Spektren vermindert (Candolfi 1999)

Für die Kalibration wurde eine Partial Least Square-Regression (Tabelle 8) verwendet (Geladi 1986; Haaland 1988). Bei diesem Verfahren handelt es sich um einen multivariaten Algorithmus zur Beschreibung der Beziehung zwischen bilinearen Matrizen. Ähnlich der Principal Component Regression, die ebenfalls für NIRS Kalibrationen verwendet wird, hat sie jedoch den Vorteil, dass die Spektren-Datenmatrix X und die Referenz-Datenmatrix Y gleichermaßen verwendet werden, um die Beziehung zwischen beiden optimal zu beschreiben. Die ersten Hauptkomponenten enthalten im Gegensatz zur PCR nicht die größten generellen Unterschiede zwischen den Spektren, sondern die relevantesten Unterschiede in Bezug auf die Referenzdaten. Hierdurch wird die Beurteilung des Kalibrierungsmodells vereinfacht und das Signal zu Rausch Verhältnis der Informationen verbessert. In der Literatur kann die PLS-Regression mittlerweile als die am häufigsten in der quantitativen NIR Spektroskopie verwendete Methode angesehen werden (Beyer 2003).

Zu jeder Kalibration wurde unabhängig voneinander ein Testset zur Validierung ausgewählt. Dazu wurden auf der Anzahl der vorhandenen Referenzwerte basierend, zufällig Proben über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ausgewählt. Diese Proben wurden nicht für die Berechnung der Korrelationsgleichungen verwendet, sondern dienten ausschließlich der Überprüfung der erstellten Kalibration.

Zur Beschreibung der Qualität von Kalibration und Validierung wurden folgende statistische Kenngrößen (Leistungsparameter, Tabelle 2) herangezogen (CAMO Software 2005):

- Elements: Zahl der verwendeten Spektren (2 pro Probe)
- Slope: Steigung der Regressionsgeraden
- Offset: Achsenabschnitt der Regressionsgeraden
- Correlation: Korrelationskoeffizient (r)
- RMSEC bzw. RMSEP: Mittlere Differenz zwischen Referenz- und NIRS Werten in der Kalibration bzw. der Validierung
- SEC bzw. SEP: Standardfehler der Kalibration bzw. Validierung
- Bias: Mittelwert aller Abweichungen

Um Zusammenhänge zwischen den untersuchten Parametern und der Hydrologie bzw. dem Makrophytenbewuchs zu untersuchen, wurde eine Baumdiagrammanalyse (Breiman 1984; SPSS Inc 2007) durchgeführt (Tabelle 8). Dabei wurde der jeweils wichtigste Einflussfaktor für die untersuchten Sedimenteigenschaften ermittelt. Alle Parameter wurden zusätzlich einer Korrelationsanalyse nach Pearson unterzogen (Tabelle 8).

Um die Korngrößenverteilung mittels eines vergleichbaren Wertes zu charakterisieren wurde der Q50 (Median der Korngrößenverteilung) aus den Ergebnissen der Siebung berechnet (Tabelle 8).

Tabelle 8: Verwendete statistische Methoden

Parameter	Methode	Programm	Referenz
NIRS Spektrenvorbehandlung	Ableitung nach Savitzky Golay	The Unscrambler 6.8	(Blanco 1997)
NIRS Spektrenvorbehandlung	Polynomglättung	The Unscrambler 6.8	(Blanco 1997)
NIRS Spektrenvorbehandlung	Multiplicative Scatter Correction (MSC)	The Unscrambler 6.8	(Candolfi 1999)
NIRS Kalibration	Partial Least Square-Regression (PLS1)	The Unscrambler 6.8	(Geladi 1986; Haaland 1988)
Organischer Gehalt	Baumdiagrammanalyse, Korrelation nach Pearson	SPSS, MS Excel	(Breiman 1984; SPSS Inc 2007)
Organischer P	Baumdiagrammanalyse, Korrelation nach Pearson	SPSS, MS Excel	(Breiman 1984; SPSS Inc 2007)
Anorganischer P	Baumdiagrammanalyse, Korrelation nach Pearson	SPSS, MS Excel	(Breiman 1984; SPSS Inc 2007)
C/N Verhältnis	Baumdiagrammanalyse, Korrelation nach Pearson	SPSS, MS Excel	(Breiman 1984; SPSS Inc 2007)
Q50	Median der Korngrößenverteilung	MS Excel	

8 Ergebnisse

8.1 Near infrared spectroscopy (NIRS)

Insgesamt wurden 204 Sedimentproben (147+57; siehe 7.3) aus den Jahren 2006, 2007 und 2008 für die Kalibrationen verwendet. 5 Parameter wurden aufgrund ihres direkten Zusammenhangs mit den organischen Komponenten und ihrer Konzentration in den Sedimentproben für die NIRS Analysen ausgewählt:

- Organischer Gehalt
- Organischer Phosphorgehalt
- Totalphosphorkonzentration
- Organischer Kohlenstoffgehalt
- Organischer Stickstoffgehalt

Um die Streuungseffekte, die aufgrund der Inhomogenität der Proben entstanden sind, zu minimieren, wurden die Rohspektren (Abbildung 11) mittels „multiplicative scatter correction“ (MSC) (siehe 7.5) behandelt (Abbildung 12).

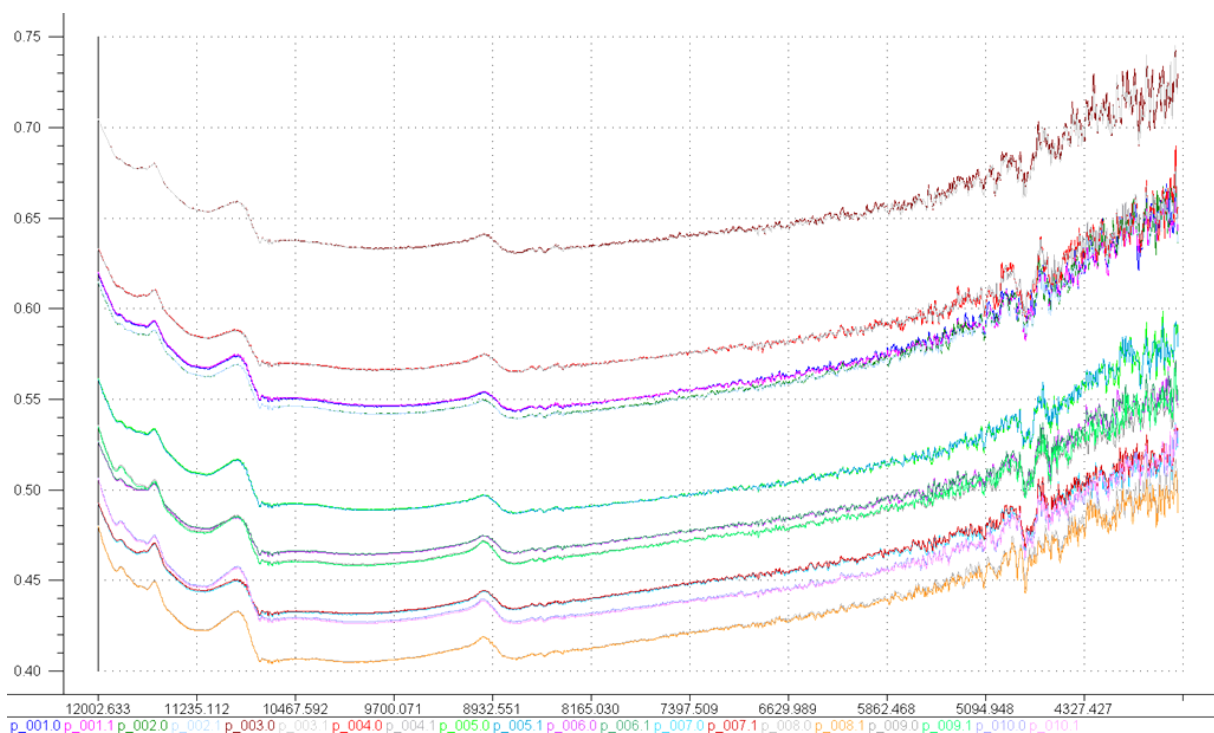


Abbildung 11: Rohspektren ausgewählter Proben. Jede Farbe entspricht dem Spektrum einer Probe. x-Achse: Wellenzahl [cm⁻¹]; y-Achse: Absorbanz (dekadisches Absorptionsmaß)

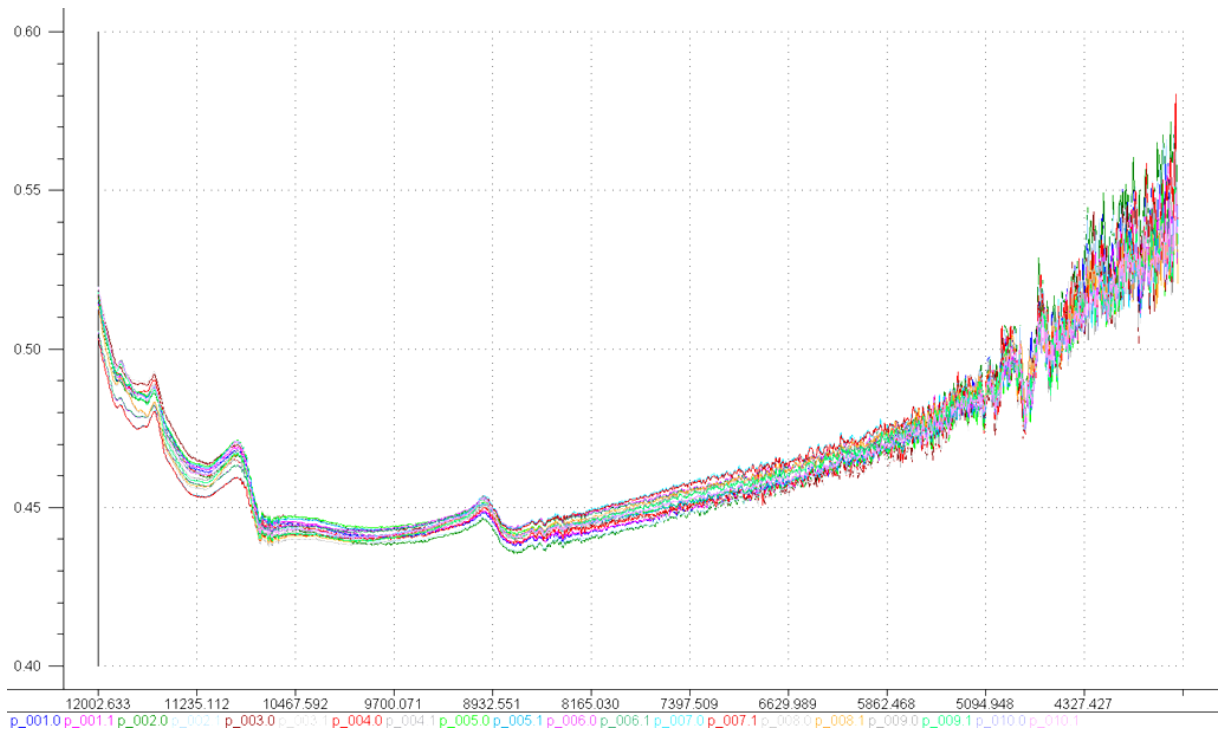


Abbildung 12: Rohspektren aus Abbildung 11 nach MSC (multiplicative scatter correction). Jede Farbe entspricht dem Spektrum einer Probe. x-Achse: Wellenzahl [cm^{-1}]; y-Achse: Absorbanz (dekadisches Absorptionsmaß)

Von den so behandelten Spektren wurde schließlich die erste Ableitung nach Savitzky-Golay gebildet. Durch die dadurch verbesserte Auflösung konnten kleine, steile Peaks besser von flachen, breiten Peaks unterschieden werden. Die zusätzlich durchgeführte Polynomglättung wirkte dem durch die Ableitung verschlechterten Signal-Rauschverhältnis entgegen (Abbildung 13).

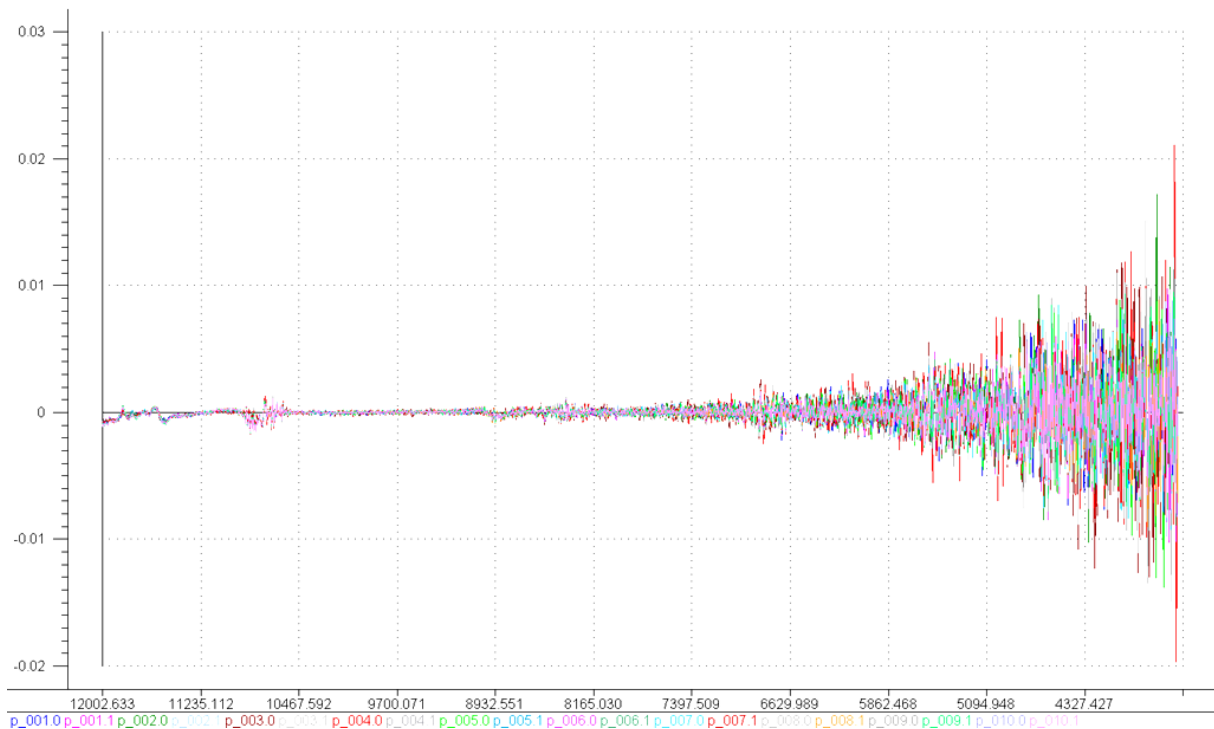


Abbildung 13: Derivativspektren der MSC-Spektren aus Abbildung 12. Jede Farbe entspricht dem Spektrum einer Probe. x-Achse: Wellenzahl [cm^{-1}]; y-Achse: Absorbanz (dekadisches Absorptionsmaß)

Die Auswirkungen der Spektrenvorbehandlung auf die Qualität der Kalibrationen bzw. Validierungen wird in Tabelle 9 und Tabelle 10 deutlich, sie zeigen die wichtigsten statistischen Kenngrößen. Es konnten die Korrelationskoeffizienten sowohl der Kalibration als auch der Validierung verbessert werden. Die deutlichsten Unterschiede betrafen die Korrelationskoeffizienten der Kalibrationen (r_{Cal}) des organischen Gehalts (von $r_{\text{Cal}}=0,86$ auf $r_{\text{Cal}}=0,98$), des organischen Stickstoffs (von $r_{\text{Cal}}=0,84$ auf $r_{\text{Cal}}=0,95$) und des organischen Phosphors (von $r_{\text{Cal}}=0,81$ auf $r_{\text{Cal}}=0,93$). Der mittlere Standardfehler der Validierung (RMSEP) und somit der voraussichtliche Vorhersagefehler bei zukünftigen NIRS Messungen, konnte für die Parametern organischer Gehalt und organischer Kohlenstoff ebenfalls deutlich verkleinert werden. Insgesamt zeigten sämtliche untersuchte Parameter eindeutig bessere Ergebnisse, nachdem die Spektren mit den unter 7.5 beschriebenen Methoden vorbehandelt wurden.

Tabelle 9: Statistische Kenngrößen vor Spektrenvorbehandlung

Parameter	r Cal	r Val	RMSEC	RMSEP	Min/Max
Organischer Gehalt [%]	0,86	0,82	3,4	4,5	0,2-26,3
Organischer Stickstoff [g kg ⁻¹ Trockensediment]	0,96	0,86	0,8	1,4	0,1-10,8
Organischer Kohlenstoff [g kg ⁻¹ Trockensediment]	0,84	0,82	12,4	15,4	1,2-113,4
Organischer Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockensediment]	0,81	0,67	109,2	129,7	18,7-946,8
Total-Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockensediment]	0,86	0,65	90,2	130,2	145-989,8

RMSEC.....Mittlerer Standardfehler der Kalibration

RMSEP.....Mittlerer Standardfehler der Validierung (voraussichtlicher Vorhersagefehler bei zukünftigen NIRS Messungen dieses Parameters)

r_{Cal}.....Korrelationskoeffizient der Kalibration

r_{Val}.....Korrelationskoeffizient der Validierung

Min/Max.....Minima und Maxima der Referenzwerte aus allen untersuchten Proben

Tabelle 10: Statistische Kenngrößen nach Spektrenvorbehandlung

Parameter	r Cal	r Val	RMSEC	RMSEP	Min/Max
Organischer Gehalt [%]	0,98	0,93	1,5	2,31	0,2-26,3
Organischer Stickstoff [g kg ⁻¹ Trockensediment]	0,96	0,88	0,8	1,3	0,1-10,8
Organischer Kohlenstoff [g kg ⁻¹ Trockensediment]	0,95	0,84	9,1	14,5	1,2-113,4
Organischer Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockensediment]	0,93	0,76	66,4	124,0	18,7-946,8
Total-Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockensediment]	0,93	0,69	61,7	127,7	145-989,8

RMSEC.....Mittlerer Standardfehler der Kalibration

RMSEP.....Mittlerer Standardfehler der Validierung (voraussichtlicher Vorhersagefehler bei zukünftigen NIRS Messungen dieses Parameters)

r_{Cal}.....Korrelationskoeffizient der Kalibration

r_{Val}.....Korrelationskoeffizient der Validierung

Min/Max.....Minima und Maxima der Referenzwerte aus allen untersuchten Proben

Tabelle 11: RMSEP [%] bezogen auf den absoluten Gehalt

Parameter	RMSEC [%]	RMSEP [%]
Organischer Gehalt	5,75	8,85
Organischer Stickstoff	7,48	12,15
Organischer Kohlenstoff	8,11	12,92
Organischer Phosphor	7,15	13,36
Total-Phosphor	7,30	15,12

Um die Ergebnisse der verschiedenen Kalibrationen bzw. Validierungen darzustellen, wurden die Referenzwerte aus dem Labor (x-Achse) gegen die NIRS Vorhersagewerte (y-Achse) aufgetragen (Abbildung 14 bis Abbildung 23). Es gab deutliche Qualitätsunterschiede zwischen den verschiedenen untersuchten Parameter:

8.1.1 Organischer Gehalt

Der organische Gehalt der Proben konnte mittels NIRS am genauesten bestimmt werden (Abbildung 14 und Abbildung 15). Insgesamt standen Referenzwerte für 332 Spektren zur Verfügung (166 Sedimentproben, 2 Spektren pro Sedimentprobe, siehe 7.4), davon wurden 302 für die Kalibration verwendet, die mit einem Korrelationskoeffizienten (r_{Cal}) von 0,96 eine sehr gute Qualität aufwies. Der mittlere Vorhersagefehler der Kalibration (RMSEC) betrug 1,5 was 5,75% des absoluten Gehalts entspricht (Tabelle 11). Die restlichen 30, zufällig ausgewählten Spektren, wurden für die Testset-Validierung verwendet. Diese zeigt mit einem voraussichtlichen Vorhersagefehler der NIRS Messungen (RMSEP) von 2,31 (entspricht 8,85% des absoluten Gehalts; Tabelle 11) und einem r_{Val} von 0,93 ähnlich hohe Werte wie die Kalibration.

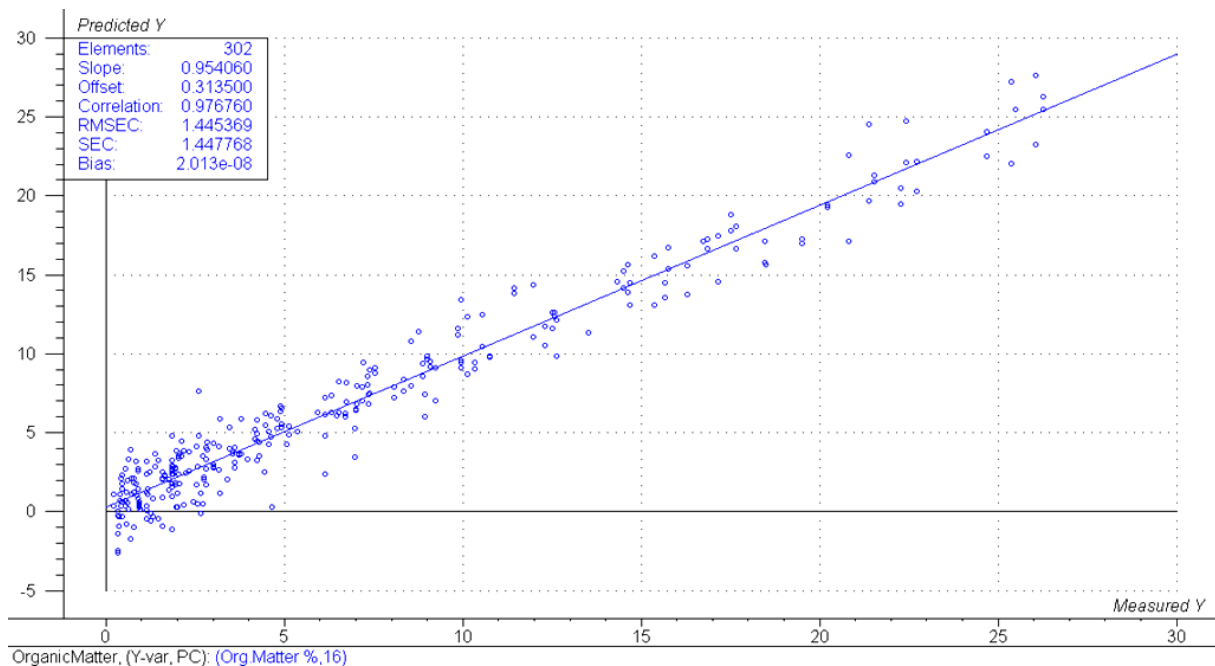


Abbildung 14: NIRS - Kalibration für Organischen Gehalt [%]. x-Achse: Referenzwert [%]; y-Achse: NIRS-Analysewert [%]

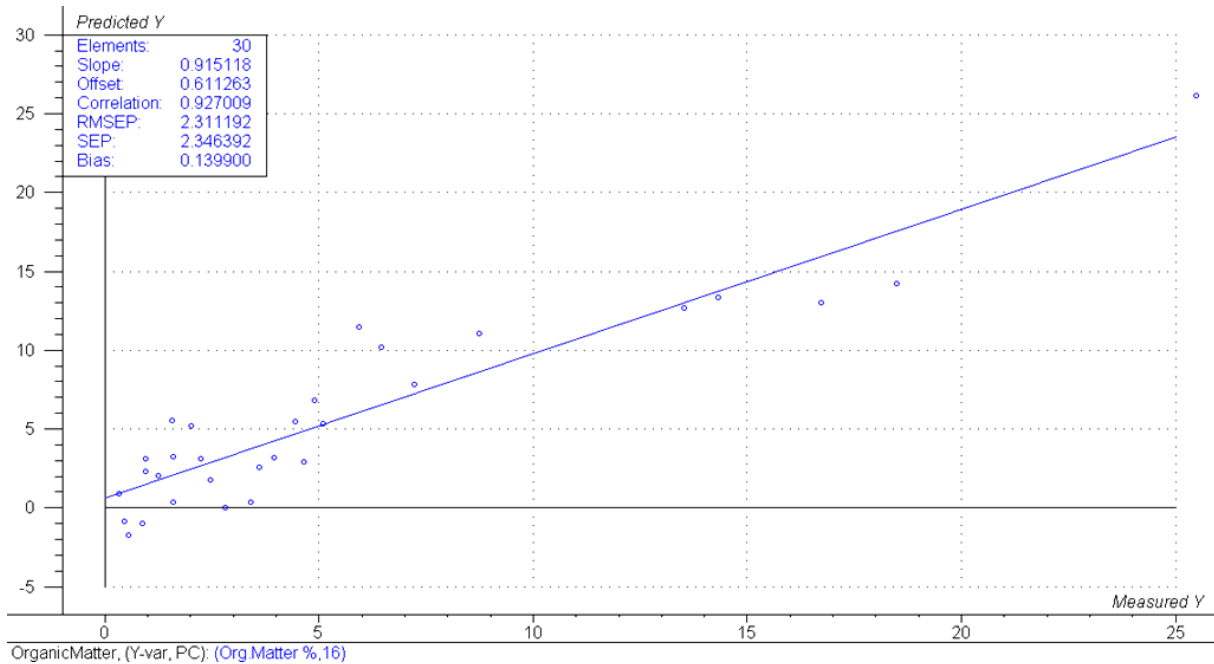


Abbildung 15: NIRS - Validierung für Organischen Gehalt [%]. x-Achse: Referenzwert [%]; y-Achse: NIRS-Analysewert [%]

8.1.2 Organischer Stickstoff

In diesem Fall standen Referenzwerte für insgesamt 402 Spektren (201 Sedimentproben; siehe 7.4) zur Verfügung, 362 Spektren (181 Sedimentproben) für die Kalibration, 40 Spektren (20 Sedimentproben) für die Validierung (Abbildung 16 und Abbildung 17). Der Korrelationskoeffizient der Kalibration (r_{cal}) war mit 0,96 sehr hoch. Allerdings sank er in der Validierung (r_{val}) auf 0,88. Damit einhergehend vergrößerte sich der RMSEC von 7,48% auf einen RMSEP von 12,15% des absoluten Gehalts (Tabelle 11).

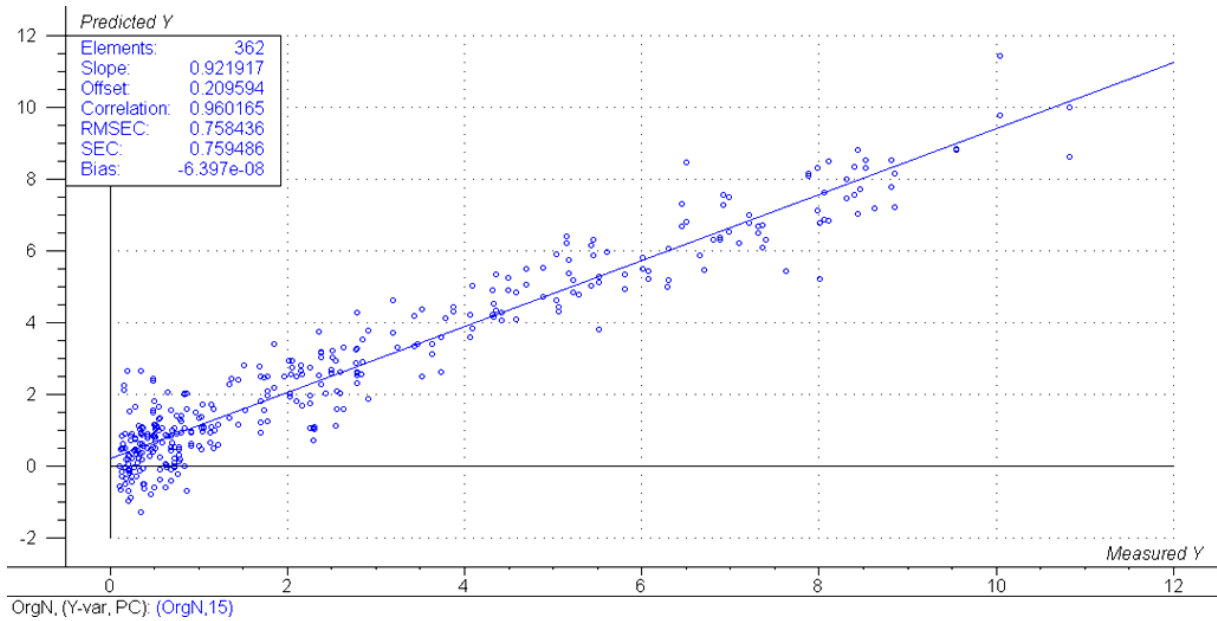


Abbildung 16: NIRS - Kalibration für Organischen Stickstoff (g kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [g kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [g kg^{-1} Trockensed.]

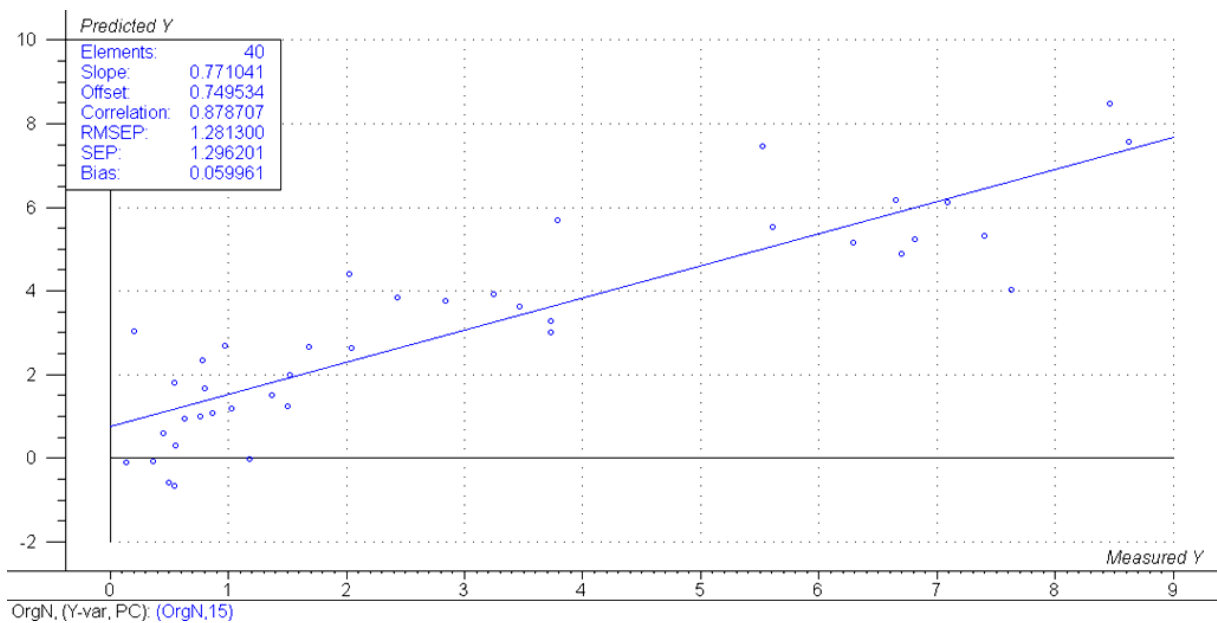


Abbildung 17: NIRS - Validierung für Organischen Stickstoff (g kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [g kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [g kg^{-1} Trockensed.]

8.1.3 Organischer Kohlenstoff

Für diesen Parameter standen 400 Spektren (200 Sedimentproben; 7.4) zur Verfügung. Ähnlich den Ergebnissen für den organischen Stickstoff zeigte die Kalibration mit einem r_{Cal} von 0,95 einen hohen Wert, während die Validierung mit $r_{\text{Val}}=0,84$ (Abbildung 18 und Abbildung 19) um einiges geringer war. Auch der RMSEC bzw. RMSEP wiesen mit 8,11% bzw. 12,90% des absoluten Gehalts sehr ähnliche Werte wie jene des organischen Stickstoffs auf (Tabelle 11).

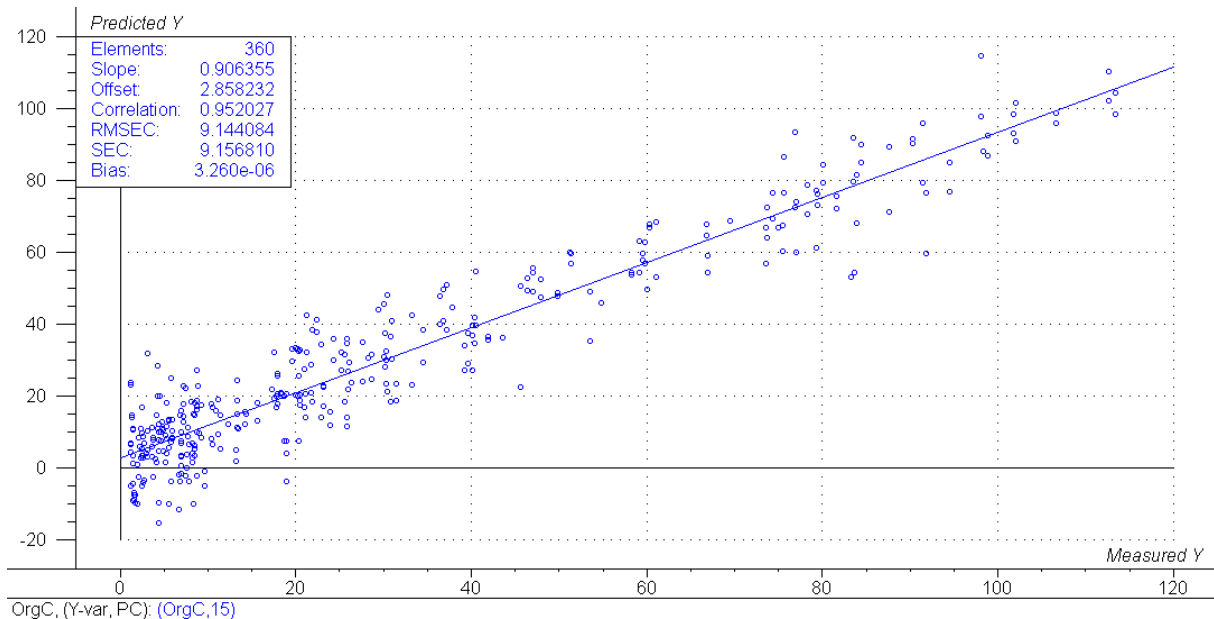


Abbildung 18: NIRS - Kalibration für Organischen Kohlenstoff (g kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [g kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [g kg^{-1} Trockensed.]

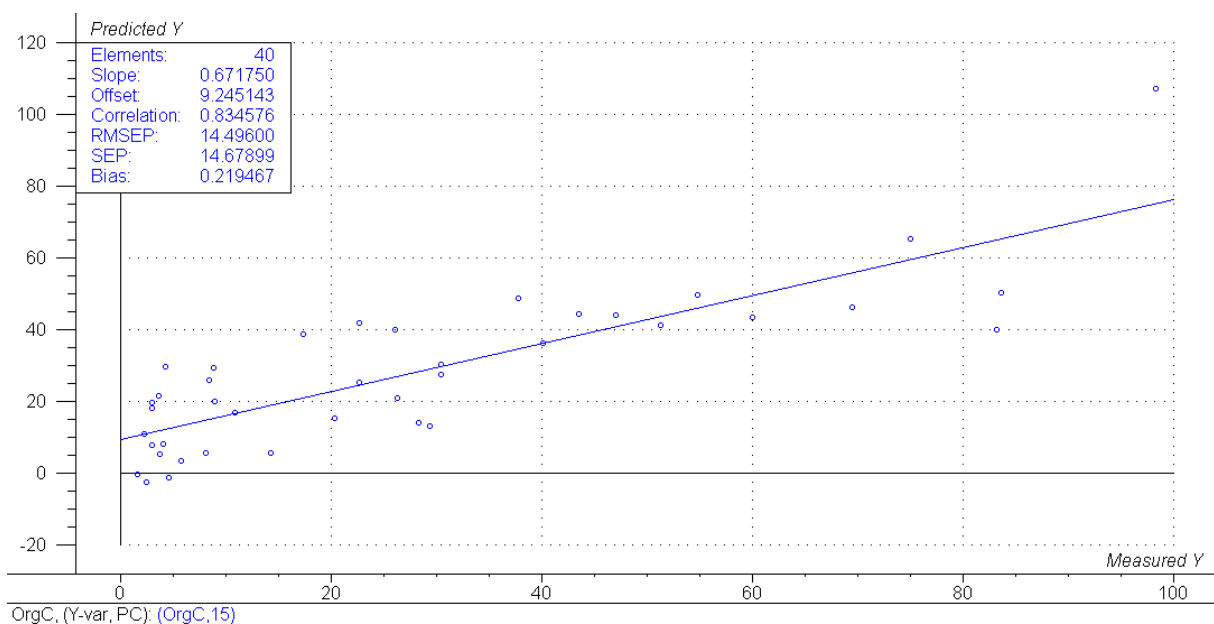


Abbildung 19: NIRS - Validierung für Organischen Kohlenstoff (g kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [g kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [g kg^{-1} Trockensed.]

8.1.4 Organischer Phosphor

Von den 284 Spektren (142 Sedimentproben, siehe 7.4) mit vorhandenen Referenzwerten entfielen 254 Spektren (127 Sedimentproben) auf die Kalibration (Abbildung 20), welche mit einem r_{Cal} von 0,93 ein gutes Ergebnis erzielte. Doch wie bereits in den Ergebnissen des organischen Stickstoffs bzw. des organischen Kohlenstoffs zu sehen war, unterschieden sich Kalibration und Validierung qualitativ noch deutlicher. Der r_{Val} beträgt nur mehr 0,76 (Abbildung 21 und Tabelle 11). Dem vergleichsweise niedrigen RMSEC von 7,15% steht der höhere RMSEP von 13,36% des absoluten Gehalts gegenüber (Tabelle 11).

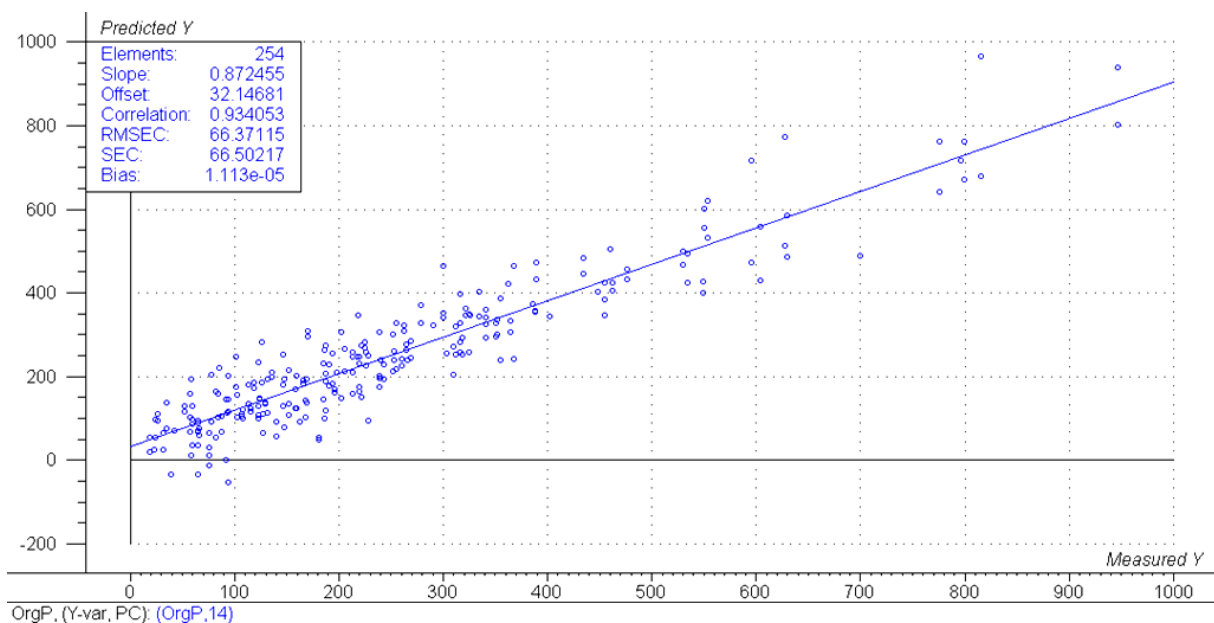


Abbildung 20: NIRS - Kalibration für Organischen Phosphor (mg kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [mg kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [mg kg^{-1} Trockensed.]

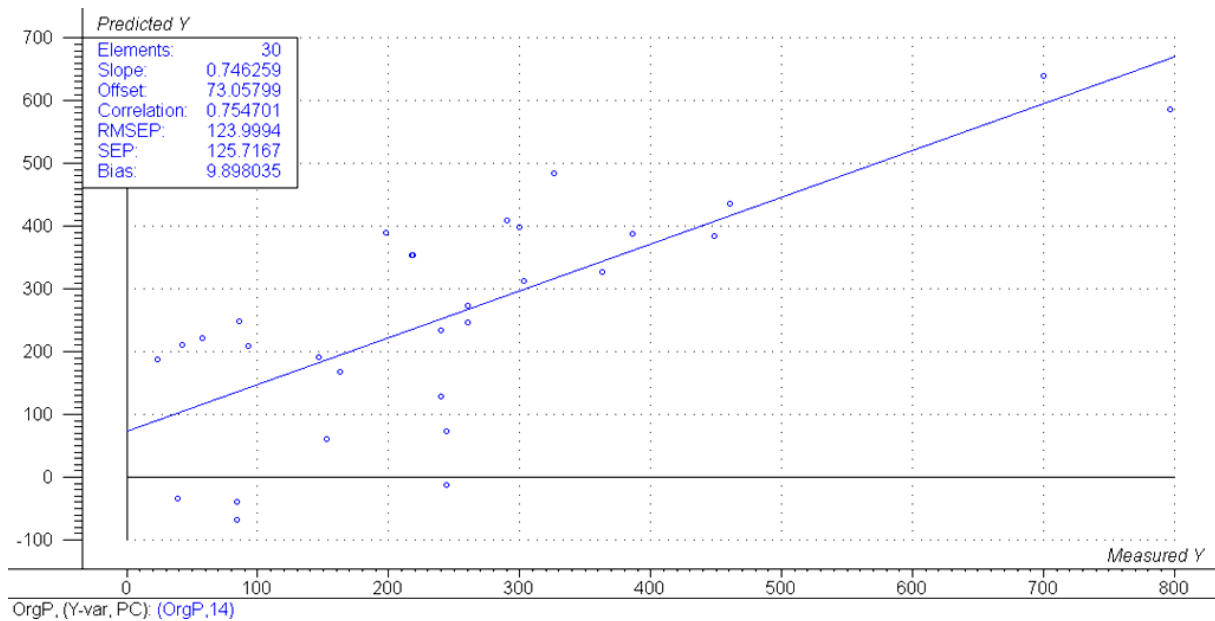


Abbildung 21: NIRS - Validierung für Organischen Phosphor (mg kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [mg kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [mg kg^{-1} Trockensed.]

8.1.5 Totalphosphor

Dieser Parameter zeigte die niedrigsten NIRS Leistungsparameter. Er lieferte mit einem r_{Cal} von 0,93 und einem r_{Val} von 0,69 die jeweils tiefsten Korrelationskoeffizienten (Abbildung 22 und Abbildung 23). Es wurde wie beim organischen Phosphor 254 Spektren (127 Sedimentproben, siehe 7.4) für die Kalibration und 30 Spektren (15 Sedimentproben) für die Testset-Validierung verwendet. Auch der größte RMSEP mit 15,12% des absoluten Gehalts (Tabelle 11) entfiel auf diesen Parameter.

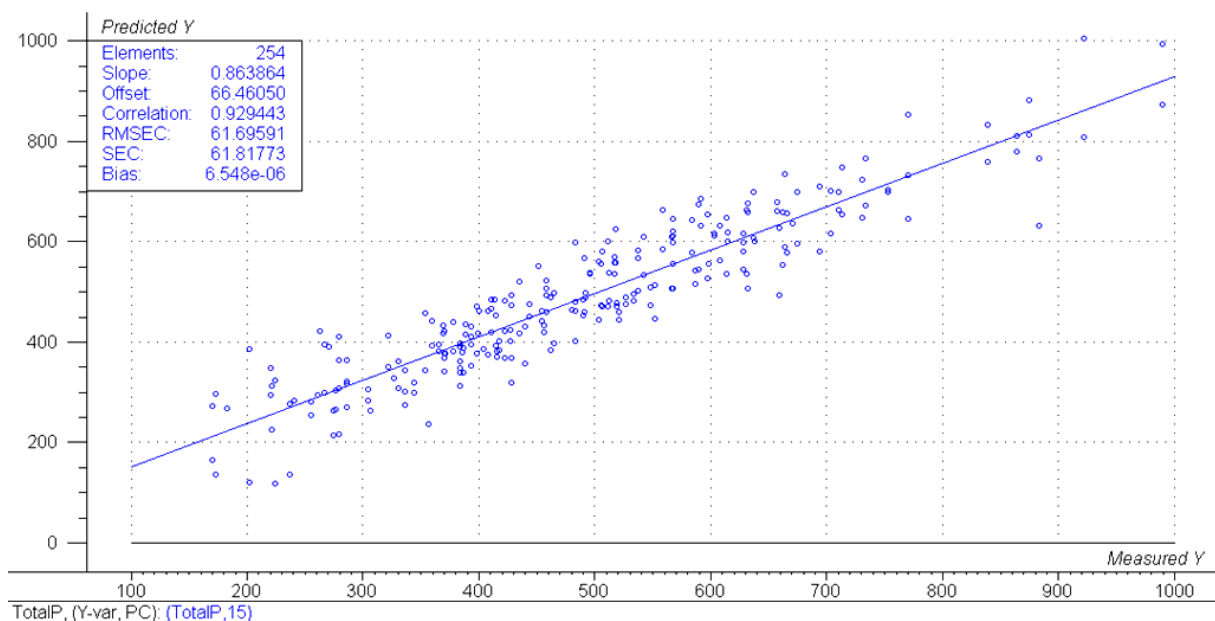


Abbildung 22: NIRS - Kalibration für Totalphosphor (mg kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [mg kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [mg kg^{-1} Trockensed.]

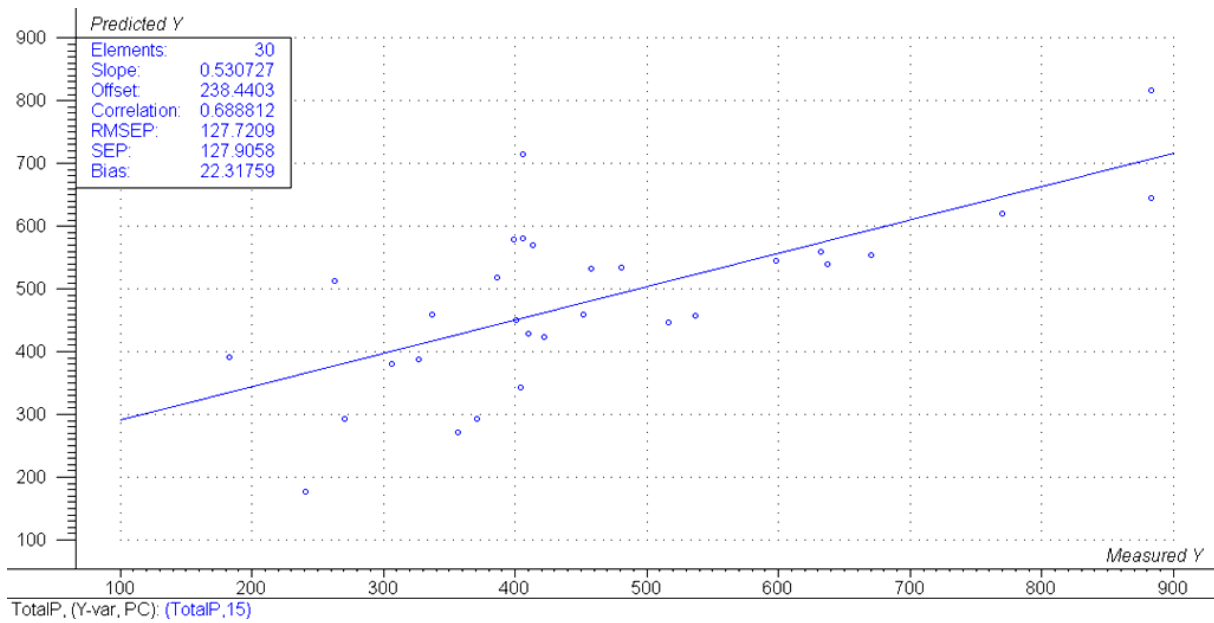


Abbildung 23: NIRS - Validierung für Totalphosphor (mg kg^{-1} Trockensediment). x-Achse: Referenzwert [mg kg^{-1} Trockensed.]; y-Achse: NIRS-Analysewert [mg kg^{-1} Trockensed.]

8.2 Sedimentuntersuchungen

Als Datengrundlage dieser Ergebnisse diente die Auswertung der Analysewerte von insgesamt 147 Sedimentproben, die in den Jahren 2006, 2007 und 2008 im Probengebiet gesammelt wurden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Datengrundlage der Sedimentuntersuchungen in Orth und Lobau; Mittelwert, Standardabweichung, Bereich und Anzahl der Proben für die untersuchten Parameter.

Gebiet	Statistische Kenngrößen	Org. Gehalt [mg kg ⁻¹ Trockens.]	Org. Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockens.]	Anorg. Phosphor [mg kg ⁻¹ Trockens.]	C/N Verhältnis [org.C:org.N]	Org. N [g kg ⁻¹ Trockens.]	Org. C [g kg ⁻¹ Trockens.]	¹² C/ ¹³ C Verhältnis
Lobau	Mittelwert	11,4	312,0	207,4	10,2	3,7	39,8	28,4
	Standardabw	8,1	238,5	141,9	1,6	2,9	36,6	3,7
	Range	1,1-42,6	19-1029	43,0-650,8	7,2-16,1	0,2-16,6	1,4-223,1	18,9-33,9
	n	81	75	77	85	80	80	49
Orth	Mittelwert	2,1	234,9	223,2	15,2	0,7	12,4	15,3
	Standardabw	1,4	124,9	124,9	6,0	0,5	10,2	6,5
	Range	0,2-5,6	23,5-476	63,4-654,9	7,8-30,8	0,1-2,6	1,4-45,6	3,8-28,6
	n	66	49	52	60	56	56	34

Dieser Teil der Arbeit hatte zum Ziel, die Abhängigkeit der räumlichen Verteilung von Sedimenteigenschaften vom Einflussfaktor des hydrologischen Vernetzungsgrades zu untersuchen. Zur Beschreibung der hydrologischen Konnektivität wurden deshalb folgende 3 Parameter gewählt (siehe auch 7.2):

- Entfernung zur Einströmöffnung
- Hydrologischer Typ
- Oberflächenanbindung bei Probennahme

Zusätzlich wurde die abgeschätzte Makrophytenbedeckung (7.2) am Standort als Einflussfaktor ausgewählt. Um die jeweils wichtigsten Einflussfaktoren festzustellen, wurde eine Baumdiagrammanalyse, wie in Abbildung 24 für den organischen Gehalt, für jeden untersuchten Parameter durchgeführt. Die Ergebnisse deckten sich mit den später durchgeführten Korrelationsanalysen nach Pearson (Tabelle 15).

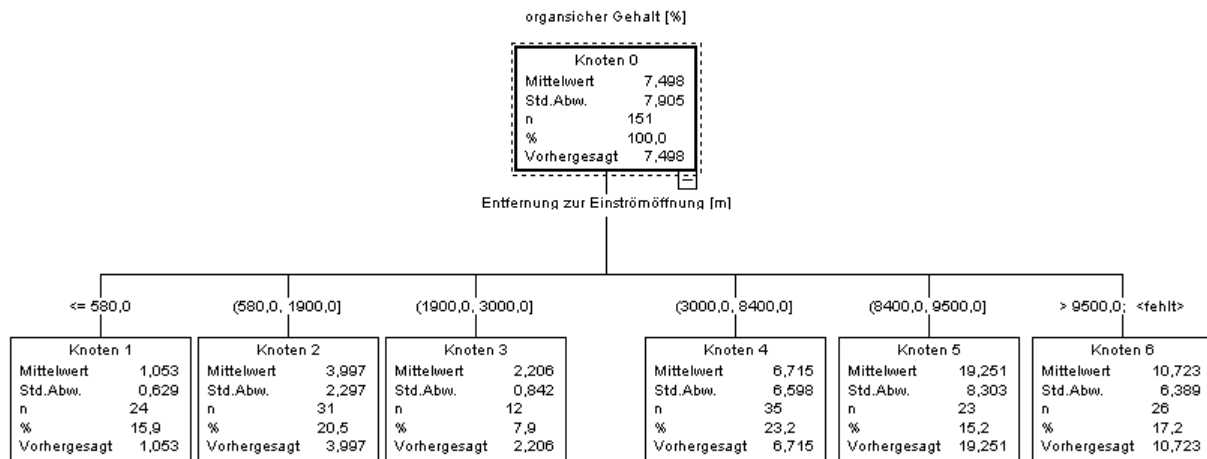


Abbildung 24: Ergebnis der Baumdiagrammanalyse für den organischen Gehalt. Die Entfernung zur Einströmöffnung wurde als primärer Einflussfaktor identifiziert.

8.2.1 Organischer Gehalt

Für diesen Parameter zeigte die Baumdiagrammanalyse, dass der Einflussfaktor „Entfernung zur Einströmöffnung“ (in Fließmeter) die größte Rolle spielte. Der Übersicht wegen wurden die Probenpunkte in 5 Klassen mit möglichst homogener Stichprobenanzahl aufgeteilt. Der Mittelwert mit der Standardabweichung wurde gegen die Entfernung zur Einströmöffnung aufgetragen (Abbildung 25) Eine zunehmende Distanz zur Anbindungsstelle führte zu einer Zunahme des organischen Gehalts in den Sedimentproben. Nahe der Einströmöffnung (0-580m) konnte ein organischer Gehalt im Sediment von durchschnittlich 1% (+/- 0,63) gemessen werden, im Vergleich zu durchschnittlichen 15% (+/- 6,6) an den am weitesten entfernten Probenstellen (>8400m). Aufgrund der größeren Stichprobenzahl weisen die Mittelwerte der letzten beiden Klassen (3000-8400m und >8400m) höhere Standardabweichungen auf.

Die Korrelationsanalyse nach Pearson ergab einen Korrelationskoeffizienten (r) von 0,68 bei einer Signifikanz (p) von $<0,01$ (Tabelle 15). Der Zusammenhang dieses Parameters mit dem hydrologischen Vernetzungsgrad fiel damit von allen Parametern am deutlichsten aus.

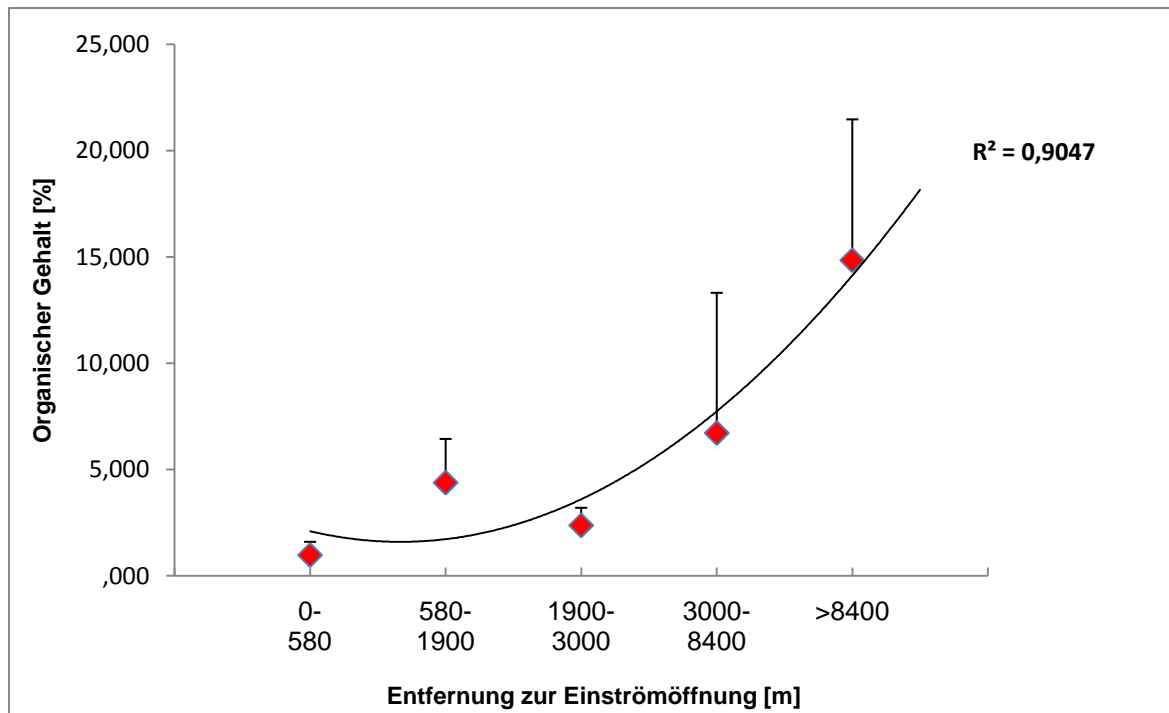


Abbildung 25: Organischer Gehalt (Mittelwert und Standardabweichung) in Abhängigkeit zum Einflussfaktor "Entfernung zur Einströmöffnung". Umfang der Stichproben (von links nach rechts): $n=27$, $n=28$, $n=15$, $n=35$, $n=49$

Die räumliche Verteilung des organischen Gehalts (Mittelwerte und Standardabweichungen) im Sediment ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Karte zeigt die Untersuchungsgebiete Orth und Lobau inklusive der Probenstellen. Für jede Probenstelle wurde der Mittelwert (grafisch und numerisch) und die Standardabweichung (grafisch) des organischen Gehalts dargestellt. Auffallend sind die durchwegs geringen Werte im Untersuchungsgebiet Orth (Mittelwert von 2,1 bei einer Standardabweichung von 0,6) gegenüber den sehr viel höheren Werten in der Lobau (Mittelwert 10,8 bei einer Standardabweichung von 5,8). Wie in Abbildung 25 schon gezeigt wurde, kann man auch in Abbildung 26 die Zunahme des organischen Gehalts mit der Entfernung zu den markierten Einströmöffnungen erkennen.

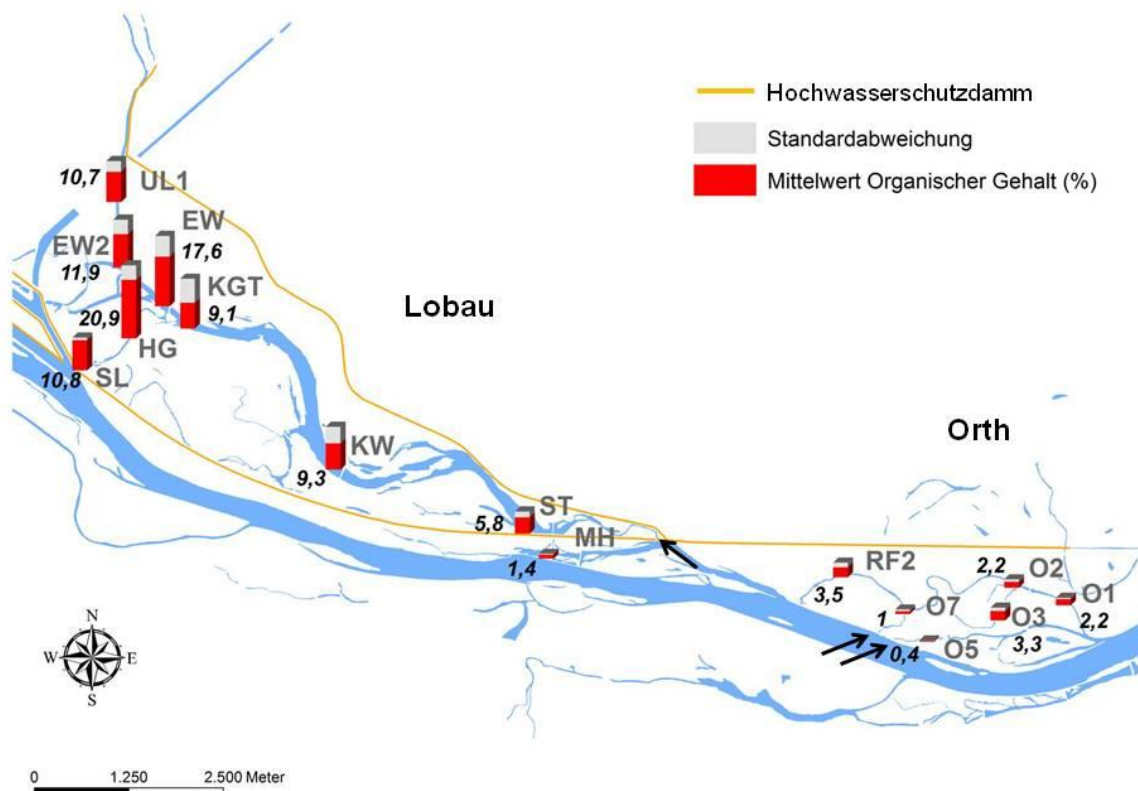


Abbildung 26: Räumliche Verteilung von organischem Material in % (Mittelwerte und Standardabweichung) im Sediment an den verschiedenen Probenstandorten der Untersuchungsgebiete Lobau und Orth. Pfeile markieren die Einströmöffnungen; n=142 (nach Eliminierung der Ausreißer)

8.2.2 C/N Verhältnis, organischer Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt

Laut Baumdiagrammanalyse nahm der hydrologische Typ den größten Einfluss auf das Verhältnis von organischem Kohlenstoff (C) zu organischem Stickstoff (N) bzw. auf die Konzentrationen dieser beiden Parameter. In Abbildung 27 wurden das C/N Verhältnis (Mittelwert und Standardabweichung) von allen Probenstellen des hydrologischen Typs „isoliert“ bzw. „angebunden“ dem aller Probenstellen des Typs „durchströmt“ gegenübergestellt. Ein Mittelwert von 10,3 (+/- 1,8) an isolierten bzw. angebundenen Standorten, steht ein Mittelwert von 16,7 (+/- 5,8) an durchströmten Standorten gegenüber. Die Korrelationsanalyse nach Pearson ergab ein r von 0,58 ($p < 0,01$) (Tabelle 15).

Auch die Anteile dieser beiden Parameter im Sediment korrelierten signifikant mit dem hydrologischen Typ der Probenstellen. Für den organischen N ergab sich eine Korrelationskoeffizient (r) von -0,55 ($p < 0,01$) bei steigendem Vernetzungsgrad, für den organischen C ein r von -0,43 ($p < 0,01$) (Tabelle 15). Einem durchschnittlichen organischen Stickstoffgehalt von $3,7(+/-2,9)\text{g kg}^{-1}$ Trockensediment bzw. organischen Kohlenstoffgehalt von $39,8 (+/-36,6)\text{g kg}^{-1}$ Trockensediment in der Lobau, stehen deutlich niedrigere Werte von $0,7(+/-0,5)\text{g}$ organischer Stickstoff pro Kilogramm Trockensediment bzw. $12,4(+/-10,2)\text{g}$ organischer Kohlenstoff pro Kilogramm Trockensediment in Orth gegenüber (Tabelle 12).

Die mittleren C/N Verhältnisse (Mittelwert und Standardabweichung) in Orth lagen zum Zeitpunkt einer nicht vorhandenen Oberflächenanbindung deutlich unter jenen, die bei bestehender Anbindung gemessen werden konnten. Die Isotopenmessungen des Kohlenstoffs ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) ergaben bei bestehender Oberflächenanbindung deutlich niedrigere $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Verhältnisse (Tabelle 13).

Außerdem konnten signifikante Unterschiede im Verhältnis der Kohlenstoffisotope ^{12}C zu ^{13}C in den untersuchten Sedimentproben zwischen den beiden Untersuchungsgebieten festgestellt werden. So betrug das mittlere $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Verhältnis in Orth 15,3 (+/-6,5) und in der Lobau 28,4 (+/-3,7) (Tabelle 12).

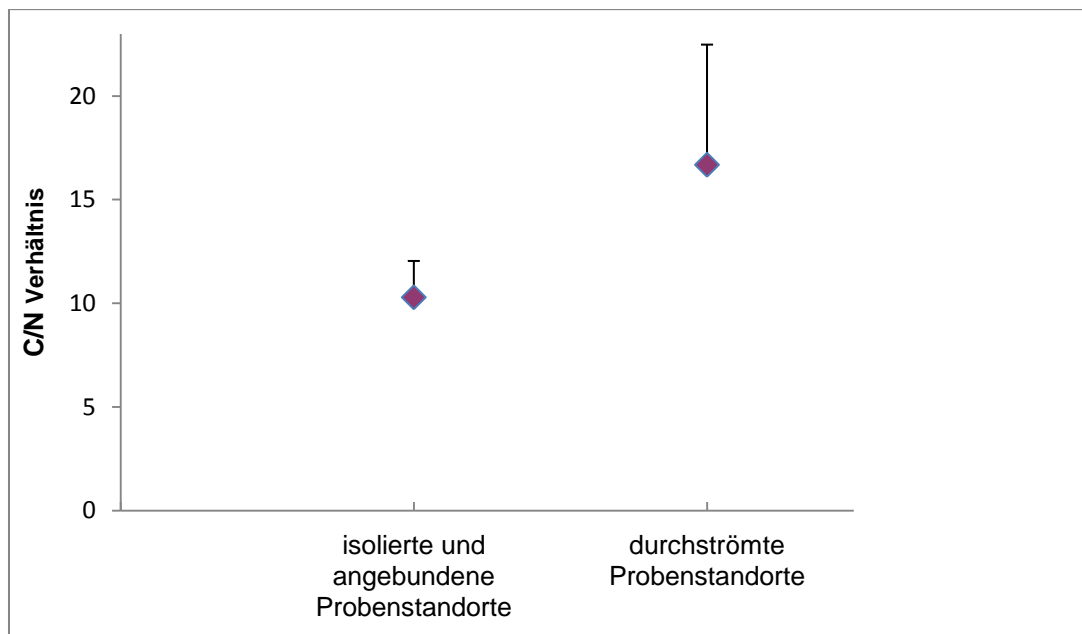


Abbildung 27: C/N Verhältnis (Mittelwert und Standardabweichung) in Abhängigkeit zum Einflussfaktor „Hydrologischer Typ“. Umfang der Stichproben (von links nach rechts): n=82, n=47

Tabelle 13: C/N und $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Verhältnisse (Mittelwert und Standardabweichung) an den Probenstandorten O1, O2, O7 und KW jeweils im angebondenen bzw. nicht angebondenen Zustand. n=48

Probenstelle	C/N		$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	
	nicht angebonden	angebonden	nicht angebonden	angebonden
O1	11,0 (+/- 1,9)	19,8 (+/-3,6)	26,3 (+/-2,0)	15,7 (+/-5,6)
O2	14,7 (+/- 8,2)	21,9 (+/- 3,0)	21,3 (+/-8,3)	13,8 (+/-4,9)
O7	17,9 (+/- 10,2)	19,3 (+/- 8,1)	17,1 (+/-8,5)	9,8 (+/-3,3)
KW	10,3 (+/- 1,5)	10,1 (+/- 1,4)	30,5 (+/-0,6)	31,3 (+/-0,9)

8.2.3 Anorganischer Phosphor

Den größten Einfluss auf den anorganischen Phosphorgehalt im Sediment hatte laut Baumdiagrammanalyse der Umstand, ob am Probenpunkt zum Zeitpunkt der Probennahme eine Oberflächenanbindung bestanden hat oder nicht. Durch die benötigte Vorbereitungszeit für die Probennahme, konnten die Standorte nicht gezielt in angebundenem bzw. nicht angebundenem Zustand untersucht werden, da dies immer von kurzfristigen Schwankungen des Pegels der Donau abhängig war. Am Ende konnten aber doch 4 Punkte extrahiert werden, die dieses Kriterium erfüllten (O1, O2, O7, KW). Zum Zeitpunkt der Probennahme waren alle 4 untersuchten Standorte zumindest 20 Tage ohne Oberflächenanbindung.

In Abbildung 28 wurde der anorganische Phosphorgehalt (Mittelwert und Standardabweichung) der Standorte O1, O2, O7 und KW jeweils im angebundenen und nicht angebundenen Zustand aufgetragen. An jenen Tagen, an denen eine Oberflächenanbindung bestanden hatte, konnten durchwegs höhere Gehalte von anorganischen Phosphor gemessen werden, als an jenen Tagen, an denen der jeweilige Probenpunkt nicht angebunden war.

In die Korrelationsanalyse nach Pearson flossen wie in die Baumdiagrammanalyse alle untersuchten Probenstandorte, also auch jene, die nicht in beiden Zuständen beprobt werden konnten. Dies bedingt den etwas niedrigen Korrelationskoeffizienten (r) von 0,39 ($p < 0,01$) (Tabelle 15).

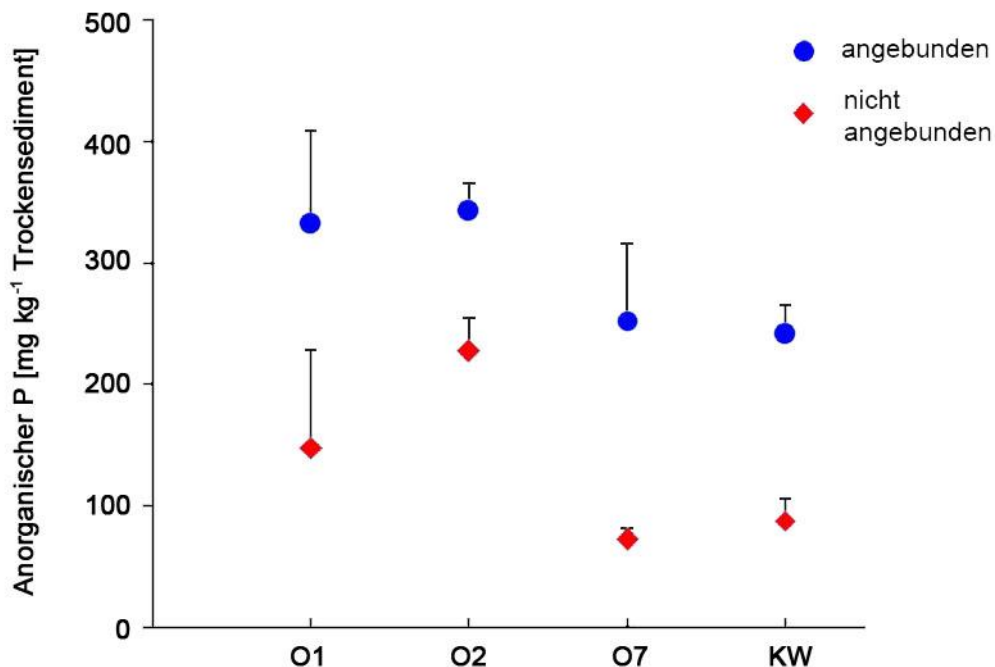


Abbildung 28: Anorganischer Phosphorgehalt (Mittelwert und Standardabweichung) an 4 Probenstellen (O1, O2, O7, KW) jeweils in angebundenem und nicht angebundenem Zustand. Stichprobenumfang: $n=48$

Abbildung 29 zeigt das Untersuchungsgebiet Orth mit jenen 3 Probenstellen, die sowohl im angebundenen, als auch im nicht angebundenes Zustand beprobt werden konnten. Alle 3 Stellen liegen im selben durchströmten Gewässerzug. Der Stichprobenumfang betrug 36 Proben (18 angebundenes, 18 nicht angebundenes). Für jede Probenstelle wurde der Mittelwert (grafisch und numerisch) und die Standardabweichung (grafisch) der anorganischen Phosphorkonzentration dargestellt. An allen 3 Standorten wurden im angebundenes Zustand höhere Konzentrationen von anorganischem Phosphor gemessen als im nicht angebundenes Zustand.

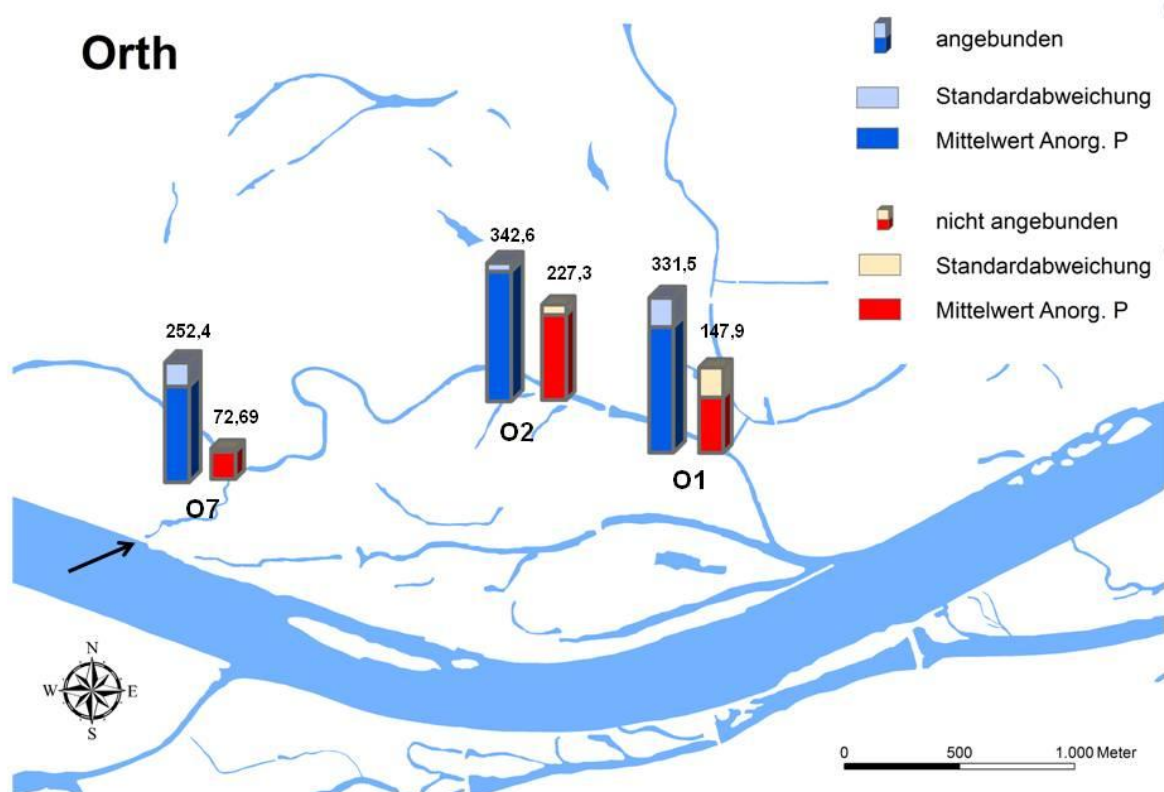


Abbildung 29: Räumliche Verteilung des Anorganischen Phosphorgehalts im Sediment [mg kg⁻¹ Trockensediment] an 3 Probenstellen (O7, O2, O1) in Orth. blau: Probenstelle während Probennahme angebunden; rot: Probenstelle während Probennahme nicht angebunden. Pfeil markiert die Einströmöffnung; n=36

8.2.4 Organischer Phosphorgehalt

Als einziger Parameter konnte der organische Phosphorgehalt im Sediment nicht primär auf den hydrologischen Vernetzungsgrad zurückgeführt werden. Die Baumdiagrammanalyse zeigte, dass die Makrophytenbedeckung am Probenstandort den wichtigsten Einflussfaktor für diesen Parameter darstellte.

In Abbildung 30 wurde der organische Phosphorgehalt (Mittelwert und Standardabweichung) gegen den Makrophytenbewuchs (eingeteilt in 5 Klassen von 0 → kein Makrophytenbewuchs bis 5 → maximaler Makrophytenbewuchs; siehe 7.2) am Probenstandort aufgetragen. Der Übersicht wegen wurden die Probenpunkte in 3 Klassen mit möglichst homogener Stichprobenanzahl aufgeteilt.

Mehr Makrophytenbewuchs an den Probenstandorten führte auch zu einer Zunahme des organischen Phosphorgehalts in den Sedimenten. So wurden an den makrophytenarmen Standorten (Bedeckungsgrad 0 bis 1) durchschnittlich 215mg (+/- 151) organischer PO₄-P pro kg Trockensediment gemessen, an makrophytenreichen Standorten (Bedeckungsgrad 4 bis 5) hingegen 338mg (+/- 232). Auffallend sind die relativ großen Standardabweichungen, die sich auch in den Ergebnissen der Korrelationsanalyse nach Pearson widerspiegeln. Mit einem r von 0,37 (p<0,01) (Tabelle 15) erhielt man den kleinsten Korrelationskoeffizienten der 4 untersuchten Parameter.

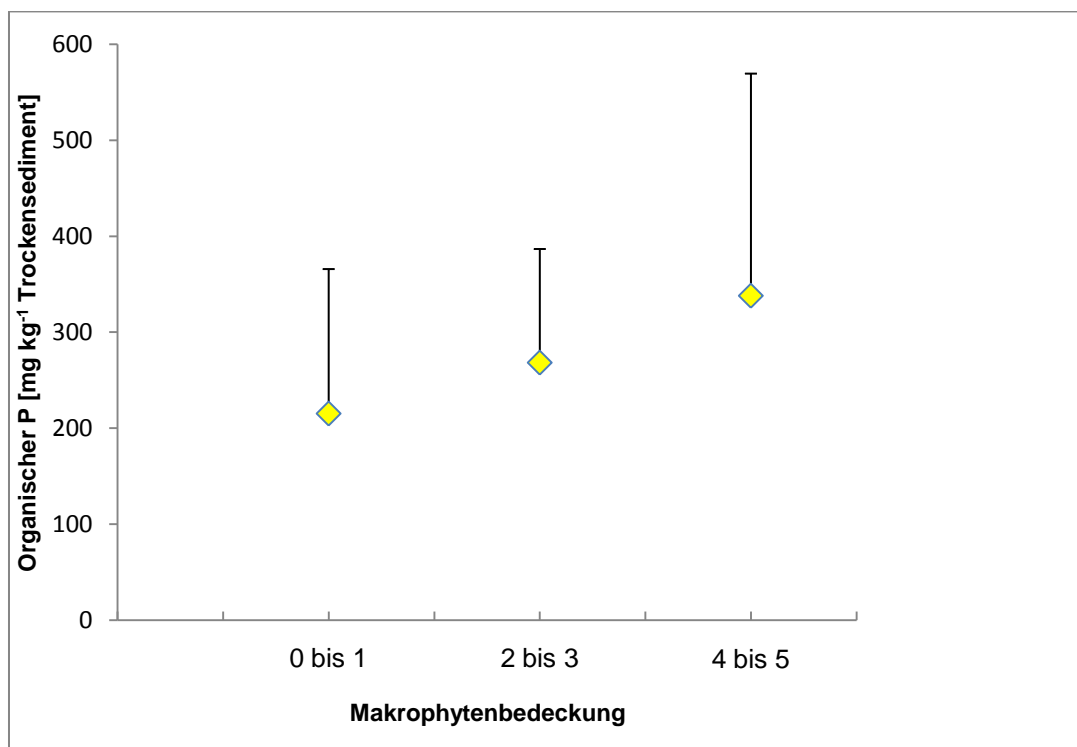


Abbildung 30: Organischer Phosphor (Mittelwert und Standardabweichung) in Abhängigkeit zum Einflussfaktor „Makrophytenbedeckung“. Umfang der Stichproben (von links nach rechts): n=28, n=28, n=27

Abbildung 31 zeigt die räumliche Verteilung der Konzentration von organischem Phosphor [mg kg^{-1} Trockensediment] im Sediment der Untersuchungsgebiete Lobau und Orth. Für jede Probenstelle wurde der Mittelwert (grafisch und numerisch) und die Standardabweichung (grafisch) dargestellt. Die Makrophytenbedeckung am Standort (in diesem Fall der primäre Einflussfaktor) wurde ebenfalls grafisch dargestellt.

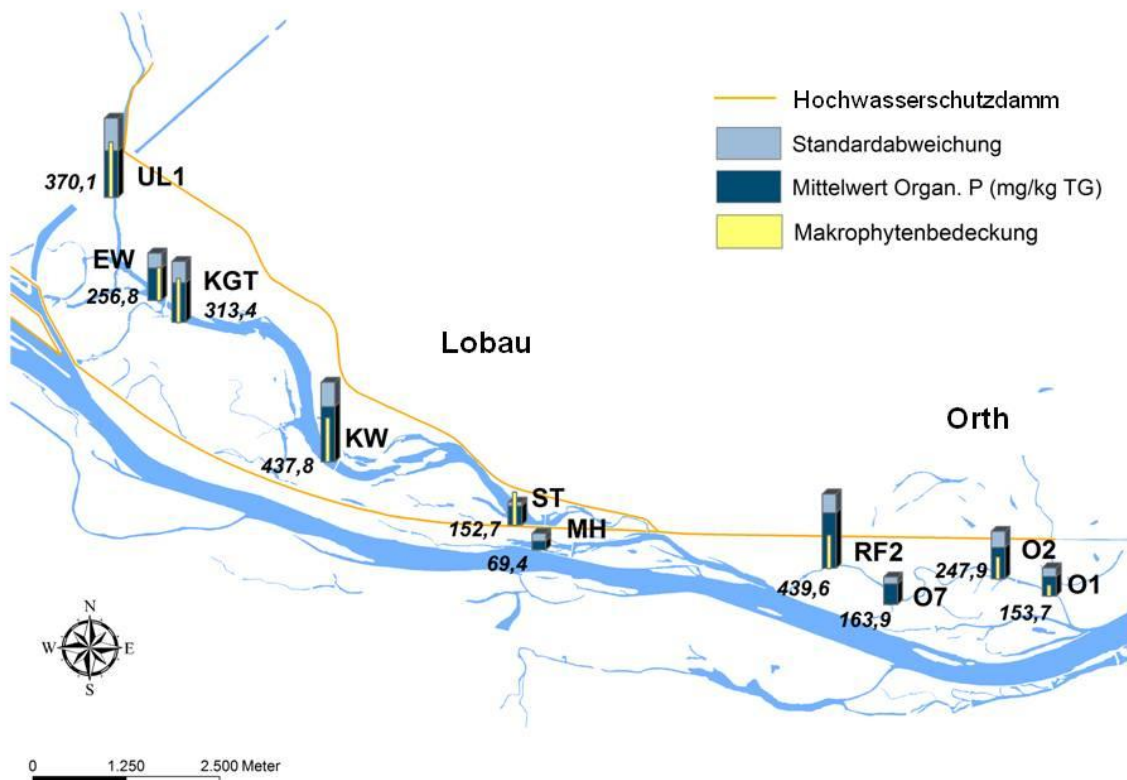


Abbildung 31: Räumliche Verteilung der organischen Phosphorkonzentration in mg kg^{-1} Trockensediment (Mittelwerte und Standardabweichung) im Sediment an den verschiedenen Probenstandorten der Untersuchungsgebiete Lobau und Orth; $n=83$

Basierend auf dem hydrologischen Konnektivitätsmodell von Dr. Michael Tritthart (Tritthart, Welti et al. 2009), wurde der absolute Gehalt von organischem Phosphor und Totalphosphor in den obersten 10cm der Sedimentschicht für die beiden Probengebiete „Orth“ und „Untere Lobau“ abgeschätzt (Tabelle 14). Die bedeckte Wasserfläche wurde für einen Donaudurchfluss (Q) von $3000\text{m}^3\text{s}^{-1}$ berechnet und eine mittlere Sedimentdichte von $2,63\text{g ml}^{-1}$ (nach DIN EN ISO 787-10 die mittlere Dichte von Quarzsand) angenommen.

Geschätzten 177t organischer Phosphor in der unteren Lobau stehen 13t in Orth gegenüber. Auf einen Hektar Fläche gerechnet bedeutet dies im Mittel 0,8t ha⁻¹ in der unteren Lobau und 0,5t ha⁻¹ in Orth (Tabelle 14). Der Totalphosphor in der unteren Lobau bzw. in Orth wurde mit 306,7t bzw. 35,5t geschätzt. Auf einen Hektar Fläche gerechnet ergibt das im Mittel 1,4t ha⁻¹ in der unteren Lobau und 1,3t ha⁻¹ in Orth (Tabelle 14).

Tabelle 14: Absolutwerte für organischen Phosphor [t] und Totalphosphor [t] in den obersten 10cm der Sedimentschicht der wasserbedeckten Flächen [ha] in Orth und der unteren Lobau bei einem Donaudurchfluss von $Q=3000\text{m}^3\text{s}^{-1}$

Gebiet	Wasserfläche bei $Q=3000\text{m}^3\text{s}^{-1}$	Org. P	Org. P	Total P	Total P
	[ha]	[t]	[t ha ⁻¹]	[t]	[t ha ⁻¹]
Orth	26,5	13,2	0,5	35,5	1,3
Lobau	220	177,1	0,8	306,7	1,4

Alle abhängigen und unabhängigen Variablen wurden einer Korrelationsanalyse nach Pearson unterzogen (Tabelle 15), um auch etwaige sekundäre Einflussfaktoren auf die untersuchten Parameter zu identifizieren. Signifikante Korrelationen mit einem vergleichsweise hohen Korrelationskoeffizienten konnten für den organischen Gehalt, den organischen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt und das C/N Verhältnis, alle in Abhängigkeit vom hydrologischen Typ (steigender Vernetzungsgrad) identifiziert werden.

Tabelle 15: Korrelation nach Pearson zwischen den abhängigen und unabhängigen Faktoren. Korrelationskoeffizient (r), Signifikanz (p), Stichprobenzahl (n)

Unabhängige Variable	Statistische Kenngrößen	Org. Gehalt	Org. P	Anorg. P	C/N	Org. N	Org. C
		[%]	[mg kg ⁻¹ Ts.]	[mg kg ⁻¹ Ts.]	[org.C:org.N]	[g kg ⁻¹ Ts.]	[g kg ⁻¹ Ts.]
Entfernung zur Einströmöffnung	Korrelationskoeff.	0,68	0,25	-0,17	-0,24	-0,48	0,41
	Signifikanz	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01
	Stichprobenzahl	142	117	129	131	136	136
Hydrologischer Typ (steigende Vernetzung)	Korrelationskoeff.	-0,61	-0,19	Keine	0,56	-0,55	-0,43
	Signifikanz	<0,01	<0,05	signifikante	<0,01	<0,01	<0,01
	Stichprobenzahl	147	124	Korrelation	142	136	136
Connected while sampling	Korrelationskoeff.	0,23	Keine	0,39	0,30	-0,46	0,39
	Signifikanz	<0,01	signifikante	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Stichprobenzahl	132	Korrelation	114	145	128	128
Makrophyten bedeckung	Korrelationskoeff.	0,55	0,37	-0,19	Keine	-0,44	0,38
	Signifikanz	<0,01	<0,01	<0,05	signifikante	<0,01	<0,01
	Stichprobenzahl	104	83	99	Korrelation	122	122

9 Diskussion

Die Methode, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorgehalt in Flusssedimenten mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zu analysieren, wurde im Zuge dieser Arbeit ausgiebig getestet. Die Ergebnisse dieser Tests haben zwar einerseits gezeigt, dass die Qualität dieser Analysen nicht an die Genauigkeit der Referenzmethoden heranreicht, was ein komplettes Ersetzen der Referenzmethodik durch NIRS nicht empfehlenswert macht. Andererseits konnte aber gezeigt werden, dass die erstellten NIRS Kalibrationen zumindest für Abschätzungen der untersuchten Parameter einsetzbar sind und somit für zukünftige Arbeiten im Untersuchungsgebiet durchaus von Nutzen sein können, speziell wenn es um Bearbeitungen größerer Gebiete bzw. flächenhafter Erfassungen geht.

Die Untersuchungen der Ausedimente in Abhängigkeit mit dem hydrologischen Vernetzungsgrad zeigten signifikante Korrelationen zwischen den untersuchten Sedimenteigenschaften und der hydrologischen Konnektivität. Es konnte eine deutliche Zunahme der organischen Gehalte im Sediment bei gleichzeitiger Abnahme der Konnektivität festgestellt werden. In den Sedimenten der primär angebundenen und isolierten Gebiete der Lobau konnten deutlich höhere Anteile von organischen Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt bzw. ein höherer organischer Gehalt gefunden werden, als in den primär durchströmten Gebieten des Untersuchungsgebiets Orth (Tabelle 12).

9.1 Near infrared spectroscopy (NIRS)

Betrachtet man die statistischen Kenngrößen der Validierungen aller mit NIRS untersuchten Parameter wird deutlich, dass die NIRS Vorhersagen nicht an die Genauigkeit der Referenzmethoden heranreichen. Dies war einerseits erwartbar, da die Messfehler der Referenzmethodik in die NIRS Kalibration mit übernommen werden (Wiedemann 1998; Stoltera 2006) und somit eine NIRS Kalibrierung nie genauer sein kann als ihre zugrundeliegende Referenzmethode (Wiedemann 1998). Doch lassen die im Vergleich zur jeweiligen Referenzanalytik um einiges größeren Vorhersagefehler von 8,9% bis 15,1% des Absolutwertes (Tabelle 11) darauf schließen, dass auch andere Faktoren für diese Abweichungen verantwortlich sind.

9.1.1 Organischer Gehalt

Der organische Gehalt ließ sich mittels NIRS am genauesten untersuchen. Zum selben Ergebnis kamen (Cohen, Prenger et al. 2005), die mit Bodenproben aus Flussauen in Florida arbeiteten. Dieser Umstand lässt sich primär durch die sehr hohen Konzentrationen dieses Parameters erklären (Cohen, Prenger et al. 2005). Mit einem Gehalt von 0,2% bis 26,3% des Trockengewichts der Probe (Tabelle 10) wies dieser Parameter eine sehr weite Konzentrationsspanne auf. Zusätzlich kann auf eine für die Probe sehr repräsentative Referenzmethode verwiesen werden, die den überwiegenden Teil der vorhandenen Probenmenge beanspruchte (7.4).

Die Leistungsparameter der Validierung (Tabelle 10) für den organischen Gehalt lassen den Schluss zu, dass die NIRS Analytik die herkömmliche Methode zwar nicht ersetzen kann, es aber möglich ist, den Gehalt unbekannter Proben sehr sicher abzuschätzen.

9.1.2 Organischer Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser beiden Parameter sind prinzipiell sehr gut für NIRS Analysen geeignet. Auch in der Literatur finden sich Beispiele erfolgreicher Anwendung von NIRS auf diese Parameter bei einem ähnlichen Probencharakter (Malley 1999; Malley, Lockhart et al. 2000; Cohen, Prenger et al. 2005). Die Leistungsparameter in Tabelle 11 für diese beiden Sedimenteigenschaften zeigen, dass die Vorhersagefehler mit 12,5% bzw. 12,9% des Absolutgehalts deutlich über jenem des organischen Gehalts liegen. (Malley, Lockhart et al. 2000) nennen 4 mögliche Gründe, warum sich ein Parameter schlecht bzw. gar nicht mittels NIRS analysieren lässt:

- 1) Der untersuchte Parameter absorbiert weder selbst im NIR Bereich, noch korreliert er mit einem in diesem Bereich aktiven Partner, was eine indirekte Bestimmung der untersuchten Eigenschaft ermöglichen würde.
- 2) Messfehler aufgrund veralteter oder defekter Spektrometer bzw. Anwendung der falschen Messmethodik (6.1.2 und 6.1.3.)
- 3) unzureichende Qualität der Referenzdaten (zum Beispiel aufgrund ungenauer Referenzmethodik).
- 4) eine große spektrale Heterogenität der Proben, die es schwierig macht, eine Korrelationsgleichung aufzustellen, die auf alle Proben gut anwendbar ist.

Punkt 1 kann aufgrund des organischen Charakters der untersuchten Eigenschaften definitiv ausgeschlossen werden. Auch Punkt 2 kann für die niedrigere Qualität (verglichen mit dem organischen Gehalt) der NIRS Untersuchungen dieser beiden Parameter ausgeschlossen werden, da am gleichen Gerät mit anderen Substraten sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Im Vergleich zu Anwendungsbereichen der NIRS in der Lebensmittelindustrie und Pharmazie kann im Fall von Boden- bzw. Sedimentproben aus Flussauen durchaus von einer sehr großen chemischen bzw. spektralen Heterogenität der Proben ausgegangen werden. Da es aber, wie bereits erwähnt, genügend Beispiele für qualitativ sehr gute Untersuchungen dieser Parameter gibt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass dies einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

Eine mögliche Ursache könnte unter Umständen die verwendete Referenzmethodik darstellen. Wie unter 7.4 beschrieben, wurde der organische Kohlen- bzw. Stickstoffgehalt mittels Elementaranalyse mit anschließender massenspektrometrischer Analyse bestimmt. Für diese Analysen wurden nur 2mg – 3mg trockenes Sediment pro Probe verwendet, also nur ein Bruchteil jener Menge, die für die Phosphoranalysen bzw. die Analysen des organischen Materials verwendet wurden. Es stellt sich hier die Frage, wie repräsentativ diese Ergebnisse für die gesamte Probe sind. Eine Messung mehrerer Subsamples derselben Probe wäre nötig, um diese Frage zu beantworten.

Die Art der Vorbereitung der Sedimentproben für die NIRS Analysen hat großen Einfluss auf die NIRS Messung. Inhomogene Korngrößenverteilung bzw. Packungsdichten können bei der Aufnahme der NIR Spektren zu Lichtstreuungseffekten führen, die die Reproduzierbarkeit der Messungen negativ beeinflussen (Rager 2001). In der Literatur findet man bezüglich der Probenvorbereitung unterschiedliche Angaben. Teils wurden die getrockneten Sedimentproben zuerst vermahlen (Foley, McIlwee et al. 1998; Cohen, Prenger et al. 2005; Terhoeven 2005), teils wurden sie unvermahlen analysiert (Malley 1999; Malley, Lockhart et al. 2000). Wir entschieden uns aufgrund folgender Überlegungen für einen Mittelweg:

- Auch in den Arbeiten mit unvermahlenden Proben wurden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt.
- Alle Proben unbekanntes Gehalts müssen später die gleiche Vorbereitungsprozedur wie jene der Kalibrierung durchlaufen, was zu einem erheblichen zeitlichen Mehraufwand der NIRS Analysen führen kann.

Aus diesen Gründen wurden die Sedimentproben im Zuge dieser Arbeit mittels Stößel homogenisiert und anschließend mit einem 2mm Sieb gesiebt wurden (7.4). Homogene Korngrößenverteilung bzw. Packungsdichten sind wichtig, da mit zunehmender Partikelgröße in der Probe auch die Hohlräume zwischen diesen Partikeln grösser werden. Dadurch dringt die Strahlung bei der Messung tiefer in die Probe ein, wodurch die Absorption erhöht und die Reflexion verringert wird, was wiederum zu schwächeren Banden in den NIR Spektren führt (Foley, McIlwee et al. 1998; Fink 2003). Weiters ist eine homogene Partikelgröße anzustreben, da auch diese die Reflexion beeinflusst. Große Unterschiede in der Partikelgröße einer Probe kann dazu führen, dass die Ergebnisse einer Messung nicht reproduzierbar sind, da mit jedem neuen Befüllen des Analysebehälters die Verteilung der Partikelgrößen eine andere ist (Foley, McIlwee et al. 1998; Fink 2003).

Dieses Phänomen der Nichtreproduzierbarkeit konnte auch bei einigen unserer Proben beobachtet werden, worauf ein Teil dieser Sedimentproben vermahlen wurde um danach erneut NIRS Spektren aufzunehmen. Zur Überprüfung der Spektren der gemahlenden Sedimentproben wurden einerseits bestehende Kalibrationen (aus Spektren unvermahlender Sedimentproben) verwendet und andererseits eine eigene Kalibration ausschließlich aus den Spektren der vermahlenden Sedimentproben erstellt. Der Probenumfang dieses Kalibrationsset war mit 20 Proben allerdings sehr begrenzt. Die Ergebnisse dieser Überprüfung haben gezeigt, dass das Problem der Nichtreproduzierbarkeit der Messungen durch das Vermahlen der Proben nicht behoben werden konnte. Um den Einflussfaktor der Homogenität der Partikelgröße bzw. Packungsdichte aber definitiv ausschließen zu können, wäre eine Kalibration mit ausreichendem Probenumfang bestehend aus 80-100 vermahlenden Sedimentproben nötig.

9.1.3 Totalphosphorkonzentration und Organischer Phosphorgehalt

Wie in den NIRS Analysen des organischen Stickstoff- bzw. Kohlenstoffgehalts finden sich auch in den Kalibrationen der Totalphosphorkonzentration (15,1%) und des organischen Phosphorgehalts (13,4%) etwas höhere Vorhersagefehler (Tabelle 11).

Die Voraussetzungen hier sind allerdings ganz andere. Während die chemischen Eigenschaften (Konzentration, Konzentrationsbereich) des organischen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalts prinzipiell sehr gut für NIRS Analysen geeignet sind (Malley 1999; Cohen, Prenger et al. 2005), ist dies für den Totalphosphor und den organischen Phosphor in den Sedimentproben dieser Arbeit nicht der Fall.

Die sehr niedrigen Konzentrationen des Phosphors im Sediment (0,01-0,1% des Trockengewichts) einerseits und die Schwierigkeit, den anorganischen Teil des Totalphosphors nur indirekt über korrelierende NIR aktive Substanzen zu detektieren andererseits, stellten von Beginn an große Hürden dar. Die Leistungsparameter der Kalibrationen bzw. Validierungen dieser beiden Parameter passen gut zu jenen ähnlicher Arbeiten aus der Literatur (Malley, Lockhart et al. 2000; Cohen, Prenger et al. 2005), bei denen sich der Phosphorgehalt mittels NIRS ebenfalls mit nur mäßigem Erfolg bestimmen ließ.

Der geringen Konzentration des Phosphors im Sediment im Bereich von 0,01-0,1% steht die untere Nachweisgrenze der NIRS von 0,1-1% (Rager 2001) gegenüber. Zwar ist es vereinzelt möglich auch derart geringe Konzentrationen zu detektieren (Rager 2001; Beyer 2003; Storz 2003), doch setzt dies ein von der chemischen Zusammensetzung her sehr homogenes Referenzprobenset voraus, wie es zum Beispiel bei Untersuchungen von Medikamenten in der Pharmazie der Fall ist. Weiters weisen (Cohen, Prenger et al. 2005) auf eine mögliche Schwierigkeit hin, verschiedene Fraktionen desselben Nährstoffs mittels NIRS zu detektieren. So ließ sich in diesem Fall zwar die Totalphosphorkonzentration in Auböden mit ausreichender Qualität detektieren, der Mehlich Phosphor und der frei lösliche Phosphor (SRP) hingegen nicht.

Wie unter 6.1.2 erwähnt, lassen sich mittels NIRS nur organische Verbindungen direkt detektieren. Es besteht allerdings die Möglichkeit, auch anorganische Komponenten über Korrelationen eines im NIR Bereich aktiven Partners zu erfassen (Malley 1998). Bei der Totalphosphormessung ist dies der Fall, da aber eine indirekte Messung nicht an die Qualität einer direkten Detektion herankommt, resultiert dies in schlechteren Leistungsparametern von Kalibration und Validierung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Qualität der NIRS Kalibrationen ausreicht um den organischen Gehalt in Sedimentproben des Untersuchungsgebietes sehr genau abzuschätzen. Weiters ist es möglich, den organischen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt grob abzuschätzen. Durch weitere Untersuchungen bezüglich der Referenzmethodik bzw. der Probenvorbereitung besteht durchaus Potential, die Qualität der Kalibrationen weiter zu verbessern (Tabelle 16).

Tabelle 16: Resümee der NIRS Analysen. Mögliches (+) bzw. nicht mögliches (-) Verbesserungspotential durch weitere Untersuchungen/Experimente bezüglich der Probenvorbereitung und der Referenzmethodik.

Parameter	RMSEP [%]	Mögliche Anwendung	Verbesserungspote
Organischer Gehalt	8,85	Ergänzung zu Messungen	+
Organischer Stickstoff	12,15	Abschätzung	+
Organischer Kohlenstoff	12,92	Abschätzung	+
Organischer Phosphor	13,36	-	-
Total-Phosphor	15,12	-	-

9.2 Sedimentuntersuchungen

Die hydrologische Konnektivität als wichtiger Einflussfaktor auf die hydro- und geochemische Situation in Augewässern wurde bereits in einigen Arbeiten untersucht (Schiemer, Baumgartner et al. 1999; Mitsch and Gosselink 2000; Hein, Baranyi et al. 2004). Der Einfluss auf die Verteilung der untersuchten Sedimentparameter wurde im Zuge dieser Arbeit näher beleuchtet, wobei die Ergebnisse zeigten, dass sinkende hydrologische Vernetzung zu einer Zunahme der organischen Anteile im Sediment führte. Der hydrologische Vernetzungsgrad mit dem Fluss beeinflusst somit die nährstoffchemische Situation und in weiterer Folge auch die Produktivität der Altarme (Hein, Baranyi et al. 2004). Je grösser die hydrologische Vernetzung am Standort ist, desto größer kann der Einfluss des Wasserkörpers auf den Stoffkreislauf sein (allochthoner Eintrag). In Bereichen mit geringer Oberflächenkonnektivität hingegen sind gewässerinterne Prozesse (autochthone Produktion) dominanter ausgeprägt. Das Sediment als Nährstoffspeicher spielt in diesen Bereichen eine wichtige Rolle (Van der Lee, Venterink et al. 2004; Noe and Hupp 2005).

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass der organische Gehalt im Sediment mit der Entfernung zur Einströmöffnung zunimmt (Abbildung 25). Diese Korrelation umfasst die Probenpunkte beider Untersuchungsgebiete (Orth und Lobau). Die räumliche Verteilung des organischen Gehalts im Sediment (Abbildung 26), lässt eine etwas detailliertere Betrachtungsweise zu. Zum einen ist der signifikante Unterschied zwischen den beiden Untersuchungsgebieten Orth und Lobau zu erwähnen. Den durchschnittlichen 10,8% (+/- 5,8) organischen Gehalts in der Lobau stehen 2,1% (+/- 0,6) in Orth gegenüber. Die primär isolierten bzw. angebundenen Probenpunkte in der Lobau weisen also einen sehr viel höheren organischen Sedimentanteil auf, als die primär durchströmten Probenpunkte in Orth. Der durchschnittliche Gehalt von 2,1% in Orth stimmt mit den Untersuchungsergebnissen von (Reckendorfer 2006) überein, welche einen organischen Gehalt im Feinsediment in Orth von ca. 3% aufweisen. Betrachtet man den hydrologischen Typ der Probenpunkte genauer, kann man feststellen, dass der maximale organische Gehalt in Orth (3,5%) am Standort RF2 gemessen wurde, dem einzigen Probenpunkt in diesem Gebiet, der nicht vom „durchströmten“ hydrologischen Typ ist und somit eine geringere hydrologische Vernetzung aufweist, als die übrigen Probenpunkte. Hierbei kann wieder auf die Ergebnisse von (Reckendorfer 2006) verwiesen werden, welcher den höchsten organischen Gehalt im Sediment (4,5%) in einem isolierten Gewässer in Orth gemessen hat.

Das partikuläre organische Material (POM) macht in Augewässern ca. 50% des gesamten vorhandenen organischen Materials aus, als dessen primäre Quellen in Abhängigkeit zur Oberflächenkonnektivität entweder allochthoner Eintrag oder autochthone Produktion fungieren (Hein, Baranyi et al. 2003; Hein et al. 2009).

(Hein et al. 2009) kennzeichnet donaubürtigen Eintrag von POM durch hohe C/N Verhältnisse sowie hohe ^{13}C Isotopensignaturen (δ). Im Zuge der Untersuchungen dieser Arbeit konnten in den Sedimenten der Lobau höhere organischen Anteile, niedrigere C/N bzw. negativere ^{13}C Werte und größere organische Phosphorgehalte festgestellt werden, als in den Sedimenten in Orth (Tabelle 12).

Dies deutet auf einen primär aquatischen Ursprung des organischen Materials in den Gewässern der Lobau hin und somit auf eine Dominanz autochthoner Prozesse am Pool des partikulären organischen Materials (POM) (Hein et al. 2009). Der niedrige hydrologische Vernetzungsgrad in der Lobau führt zu erhöhten Retentionszeiten und bei Hochwasser zu gepulsten Einträgen von Nähr- und Schwebstoffen (Hein, Heiler et al. 1999; Hein, Baranyi et al. 2004).

Folglich kommt es zu erhöhter Phytoplanktonproduktion (Hein, Heiler et al. 1999; Hein, Reckendorfer et al. 2005) und somit zu einer Transformation des anorganischen Nährstoffeintrages in organische Verbindungen. Aufgrund der nur sehr selten vorkommenden durchziehenden Hochwässer als Folge der reduzierten hydrologischen Konnektivität bleiben dadurch verursachte größere Materialexporte aus dem System eine Ausnahme. Es kommt zu einer Akkumulation organischer Anteile und organisch gebundener Nährstoffe. Dies wird durch die Ergebnisse in Tabelle 12 und Tabelle 14 unterstützt, die im Sediment der Lobau durchwegs höhere organische Anteile (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und organisches Material) zeigen, als in den Orth Sedimenten.

Zwar wurden im Zuge dieser Arbeit keine Untersuchungen zu Sedimentschichtdicken durchgeführt, doch weisen Gewässer des angebundenen hydrologischen Typs generell hohe Feinsedimentauflagen aus (Reckendorfer and Hein 2000; Schiemer F. 2000; Reckendorfer and Hein 2006). Die Folge ist eine zunehmende Verlandung in den Altarmen der Lobaugewässer. Diese Verlandungsprozesse werden durch die autochthone Produktion der Gewässer selbst und durch die allochthonen Materialeinträge bei Hochwasserereignissen massiv verstärkt, es kommt zu einer Aufhöhung der Au (Hein, Baranyi et al. 2004).

Durch die Renaturierungsmaßnahmen (7.1) konnte im Untersuchungsgebiet Orth eine deutliche Erhöhung der hydrologischen Vernetzung erreicht werden. Die Gewässer sind hier primär vom durchströmten hydrologischen Typ. Dieser Unterschied spiegelt sich auch in den Ergebnissen dieser Arbeit wieder. Im Gegensatz zur Lobau wurden in Orth sehr viel geringere organische Anteile im Sediment gefunden (Tabelle 12, Tabelle 14). Der Probenpunkt RF2 (439,6mg kg⁻¹ Trockensediment) für Orth (bzw. MH für die Lobau) zeigen stark abweichende Werte, die, mit ihrem für das jeweilige Untersuchungsgebiet nicht repräsentativen hydrologischen Typ zusammenhängen. Die biogeochemischen Rahmenbedingungen sind durch die bessere hydrologische Vernetzung ganz andere als in der Lobau. Bei bestehender Oberflächenanbindung ist die primäre Quelle des partikulären organischen Materials (POM) durch allochthonen Eintrag über den Fluss gegeben (Brunet and Astin 1998; Kendall, Silva et al. 2001; Noe and Hupp 2005). Periodische Ausschwemmung von Sedimenten und Umlagerung der Gewässerstrukturen verhindert hier einerseits eine Materialakkumulation durch autochthone Produktion bzw. die Ausbildung einer höheren Vegetation, andererseits werden Sukzessionsabläufe initiiert (Schiemer 1995). Eine zunehmende Verlandungstendenz, wie es in der Lobau der Fall ist, ist in Orth nicht flächig gegeben. (Reckendorfer and Hein 2006) sehen dies auch durch den geringen organischen Anteil im Sediment des Untersuchungsgebiets Orth bestätigt. Da die Gewässer in Orth nicht durchgehend durchströmt werden (191 +/-95 Tage pro Jahr) (Hein, Baranyi et al. 2004), sondern immer wieder Phasen auftreten, in denen keine Oberflächenanbindung gegeben ist, wechseln autochthone Produktion und allochthoner Eintrag einander als Primärquellen des partikulären organischen Materials (POM) ab.

Im Untersuchungsgebiet Orth dominiert ab einer mittleren Retentionszeit von 10 Tagen die autochthone Produktion den POM Pool (Hein, Baranyi et al. 2004). Dies wird auch durch die Ergebnisse der anorganischen Phosphorkonzentrationen im Sediment belegt. Im Zuge der Probennahme konnten insgesamt 4 Probenstandorte jeweils während einer bestehenden bzw. nicht bestehenden Oberflächenanbindung beprobt werden.

An allen 4 Standorten wurden bei nicht vorhandener Anbindung niedrigere Konzentrationen von anorganischem Phosphor im Sediment gemessen (Abbildung 28) als zu jenen Zeitpunkten, an denen eine Oberflächenanbindung gegeben war. Auch (Owens 2002) fanden in ihren Feinsedimentuntersuchungen in 3 Flüssen in Großbritannien im Hauptgerinne höhere anorganische Phosphorgehalte als in den Auegebieten derselben Flüsse. Zum Zeitpunkt der Probennahme waren alle 4 untersuchten Standorte zumindest 20 Tage ohne Oberflächenanbindung. Außerdem lagen die mittleren C/N Verhältnisse in Orth zum Zeitpunkt der nicht vorhandenen Oberflächenanbindung deutlich unter jenen, die bei bestehender Anbindung gemessen werden konnten (Tabelle 13). Auch die ^{13}C Gehalte der Sedimente zeigten, je nachdem ob zum Zeitpunkt der Probennahme eine Oberflächenanbindung bestand bzw. nicht bestand, signifikante Unterschiede. So konnten während der angebundenen Phasen deutlich niedrigere $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Verhältnisse gemessen werden als während der nicht angebundnen Phasen. (Hein et al. 2009) kennzeichnet donaubürtigen Eintrag von POM durch hohe C/N Verhältnisse sowie hohe ^{13}C Isotopensignaturen (δ). Diese Unterschiede deuten auf einen möglichen Wechsel zwischen autochthoner Produktion und allochthonen Eintrag hin, der zwischen längeren Phasen bestehender bzw. nicht bestehender Anbindung stattfindet (Hein, Baranyi et al. 2003). Nach (Hein, Baranyi et al. 2004) dominiert im Untersuchungsgebiet Orth ab einer mittleren Retentionszeit von 10 Tagen die autochthone Produktion den POM Pool. Die eingetragenen Nährstoffe werden (wie in der Lobau) rasch durch erhöhte Phytoplanktonproduktion (Hein, Heiler et al. 1999; Reckendorfer, Schmalfluss et al. 2005) in die Algenbiomasse eingebaut und sind somit auch für höhere trophische Ebenen verfügbar (Hein et al. 2009). Im Gegensatz zur Lobau findet hier keine Akkumulation organischen Materials durch dominierende autochthone Produktion statt, da infolge des größeren hydrologischen Austausches mit der Donau, die so produzierten Stoffe in den Hauptstrom gelangen und somit auch für die Lebensgemeinschaften im Fluss zur Verfügung stehen (Hein et al. 2009). Die Untersuchungen von (Durisch-Kaiser 2010) in Seen im Donaudelta mit großer hydrologischer Konnektivität führten zu sehr ähnlichen Schlussfolgerungen.

Im Zuge dieser Arbeit konnte der Einfluss der hydrologischen Konnektivität auf die untersuchten Sedimentparameter bestätigt werden. Die Verteilung dieser Parameter in Zusammenhang mit dem Grad der Oberflächenanbindung ließ den Schluss zu, dass zumindest im Untersuchungsgebiet der oberen Bereiche der Unteren Lobau gewässerinterne Prozesse (autochthone Produktion) gegenüber allochthonen Eintrag dominieren. Die daraus resultierende zunehmende Akkumulation von organischen Material und Nährstoffen führt zu Verlandungsprozessen innerhalb der Au. Auf der Ebene des Flusssystemes fungieren jene Bereiche der Lobau, in denen regelmäßig Donauwassereintrag über Oberflächenanbindung stattfindet, primär als Retentionszone für flussbürtiges Material.

Im Untersuchungsgebiet Orth lassen die Ergebnisse dieser Arbeit auf eine größere Dynamik der Stoffumsetzungen schließen. Autochthone Produktion und allochthoner Eintrag wechseln sich hier aufgrund der größeren hydrologischen Konnektivität als dominierende Materialquellen ab. Anorganische Einträge werden durch biologische Aktivitäten in ihre organischen Formen umgewandelt, die somit aufgrund des verbesserten hydrologischen Austausches mit der Donau auch für die Lebensgemeinschaften im Fluss bzw. für flussabwärts gelegene Ökosysteme verfügbar werden. Das Untersuchungsgebiet Orth fungiert auf Flusssystemebene also primär als Transformator flussbürtigen Materials.

9.3 Abschließende Bemerkungen und Ausblick

9.3.1 Near infrared spectroscopy (NIRS)

Es konnte gezeigt werden, dass die Qualität der NIRS Kalibrationen ausreicht um den organischen Gehalt in Sedimentproben des Untersuchungsgebietes sehr genau abzuschätzen. Weiters ist es möglich, den organischen Stickstoff-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt abzuschätzen. Vor allem für Arbeiten, die keine absolut genauen Bestimmungen dieser Parameter benötigen, bietet sich der Einsatz dieser raschen und günstigen Methode an. Ein Fortführen der NIRS Analytik ist also durchaus zu empfehlen, vor allem da der arbeitsintensive „Grundstein“ bereits gelegt ist. Selbst perfekte NIRS Kalibrationen sollten laufend mittels neuer Referenzproben validiert und gegebenenfalls verbessert werden. Durch weitere Untersuchungen bezüglich der Referenzmethodik bzw. der Probenvorbehandlung besteht außerdem durchaus Potential, die Qualität der Kalibrationen weiter zu verbessern. Für Phosphorbestimmungen im Sediment sind aufgrund der zu niedrigen Konzentrationen bzw. der Inaktivität der anorganischen Fraktionen im NIR Spektrum alternative Analysemethoden zu empfehlen.

9.3.2 Sedimentuntersuchungen

Mit den Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit konnte der Einfluss der hydrologischen Konnektivität auf die untersuchten Sedimentparameter bestätigt werden. Die Verteilung dieser Parameter in Zusammenhang mit dem Grad der Oberflächenanbindung lässt den Schluss zu, dass im oberen Untersuchungsgebiet der Unteren Lobau gewässerinterne Prozesse (autochthone Produktion) gegenüber allochthonen Eintrag dominieren. Durch die daraus resultierende zunehmende Akkumulation von organischen Material und Nährstoffen ist deshalb auch in Zukunft mit einer weiteren Verlandungstendenz im Untersuchungsgebiet zu rechnen. In Orth lassen die Ergebnisse dieser Arbeit auf eine größere Dynamik der Stoffumsetzungen schließen.

Autochthone Produktion und allochthoner Eintrag wechseln sich hier aufgrund der größeren hydrologischen Konnektivität als dominierende Materialquellen ab. Die Renaturierungsmaßnahmen führten das System bezüglich der untersuchten Parameter näher an den ökologischen „Referenzzustand“ einer natürlichen Flussau.

10 Literaturliste

- 13395:1996, I. "Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by Flow Analysis (CFA & FIA) and spectrometric detection."
- 15681-2, d. e. i. (06-2001). Water quality- Determination of orthophosphate and total phosphorus by flow analysis CFA and FIA - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA)
- Adair, E. C., D. Binkley, et al. (2004). "Patterns of nitrogen accumulation and cycling in riparian floodplain ecosystems along the Green and Yampa rivers." *Oecologia* **139**(1): 108-116.
- Baldwin, D. S. and A. M. Mitchell (2000). "The effects of drying and re-flooding on the sediment and soil nutrient dynamics of lowland river-floodplain systems: a synthesis." *Regulated Rivers: Research & Management* **16**: 457-467.
- Ben-Gera, I., Norris, KH (1968). "Influence of Fat Concentration on the Absorption Spectrum of Milk in the Near-Infrared Region." *Agric. Res.* **18**(3): 117-124.
- Beyer, J. (2003). Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen an pharmazeutischen Hilfsstoffen und festen Arzneiformen. *Mathematischen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms -Universität Bonn*. Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms -Universität Bonn
- Blanco, M., J. Coello (1997). "Effect of Data Preprocessing Methods in Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Determination of the Active Compound in a Pharmaceutical Preparation." *Applied Spectroscopy* **51**(2): 143-295.
- Breiman, L., Friedman, J. (1984). *Classification and Regression Trees* Belmont CA, Chapman and Hall/CRC.
- Bruker Analytik, G. (1998). *Benutzerhandbuch Vector 22/N*. Ettlingen, Deutschland, Bruker Analytik GmbH.
- Brunet, R. C. and K. B. Astin (1998). "Variation in phosphorus flux during a hydrological season: The River Adour." *Water Research* **32**(3): 547-558.
- Burgin, A., Hamilton, S. (2007). "Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways." *Frontiers in Ecology and the Environment* **5**(2): 89-96.
- CAMO Software, A. (2005). "The Unscrambler Methods."
- Candolfi, A., R. De Maesschalck (1999). "The influence of data pre-processing in the pattern recognition of excipients near-infrared spectra." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **21**(1): 115-132.
- Cohen, M. J., J. P. Prenger, et al. (2005). "Visible-Near Infrared Reflectance spectroscopy for rapid, nondestructive assessment of wetland soil quality." *J. Environ Qual* **34**: 1422-1434.
- Conzen, J. P. (2000). *Multivariate Kalibration*. Karlsruhe.
- Davies, A. (1987). "Near Infrared Spectroscopy: Time for the Giant to Wake up." *European Spectroscopy News* **73**: 10-16.
- Durisch-Kaiser, E., Doberer, A. (2010). "Organic matter governs N and P balance in Danube Delta lakes." *Aquatic Sciences* **73**: 21-33.
- Fink, M. (2003). Einsatz der Nah – Infrarot (NIR) – Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung ausgewählter pflanzlicher Inhaltsstoffe. Braunschweig, Deutschland, Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- Foley, W. J., A. McIlwee, et al. (1998). "Ecological applications of near infrared reflectance spectroscopy a tool for rapid, cost-effective prediction of the composition of plant and animal tissues and aspects of animal performance." *Oecologia* **116**(3): 293-305.
- Geladi, P. B. R. K. (1986). "Partial least-squares regression: a tutorial " *Analytica Chimica Acta* **185**: 1-17.
- Goddu, R. (1960). "Near-Infrared Spectrophotometry." *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* **1**: 347-424.

- Haaland, D., Edward V. Thomas (1988). "Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information." Analytical Chemistry **60**(11): 1193-1202.
- Hein et al., T., Kucera-Hirzinger, V., Preiner, S., Schiemer, F., Weigelhofer, G. (2009). Der Mensch und die Flusslandschaften - Rolle natürlicher Flusslandschaften: Status und Perspektiven im Donaauraum. Donaauraum Gameraith. **34**: 83-107.
- Hein, T., C. Baranyi, et al. (2003). "Allochthonous and autochthonous particulate organic matter in floodplains of the River Danube: the importance of hydrological connectivity." Freshw. Biol. **48**: 220-232.
- Hein, T., C. Baranyi, et al. (2006). Bedeutung der hydrologischen Vernetzung für die hydrochemische Situation der Augewässer im Bereich Orth/Donau. Wien, Nationalpark Donauauen GmbH.
- Hein, T., C. Baranyi, et al. (2004). "Hydrochemische Schlüsselparameter zur Evaluierung von Restaurationsmaßnahmen in der österreichischen Donau." Internat.Assoc.Danube Res. **35**: 65-73.
- Hein, T., C. Baranyi, et al. (2004). "The impact of surface water exchange on the nutrient and particle dynamics in side-arms along the River Danube, Austria." Science of the Total Environment **328**(1-3): 207-218.
- Hein, T., G. Heiler, et al. (1999). "The Danube restoration project: functional aspects and planktonic productivity in the floodplain system." Regul. Rivers: Res. Mgmt. **15**: 259-270.
- Hein, T., W. Reckendorfer, et al. (2005). "The role of slackwater areas for biogeochemical processes in rehabilitated river corridors: examples from the Danube." Archiv für Hydrobiologie Suppl: Large Rivers **15**(1-4): 425-442.
- Hohensinner, S., M. Herrnegger, et al. (2008). "Type-specific reference conditions of fluvial landscapes: A search in the past by 3D-reconstruction." CATENA **75**(2): 200-215.
- Horn, M., Winzen, R (1999). Calibration transfer between extremely different nearinfrared spectrometers. 9th Intern. Conference on Near-Infrared Spectroscopy. Verona, Italy.
- ISO 13395 "Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by Flow Analysis (CFA & FIA) and spectrometric detection."
- Kendall, C., S. R. Silva, et al. (2001). "Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States." Hydrological Processes **15**(7): 1301-1346.
- Kirschner, A. K. T., B. Riegl, et al. (2001). "Degradation of emergent and submerged macrophytes in an oxbow lake of an embanked backwater system: Implications for the terrestrialization process." International Review of Hydrobiology **86**(4-5): 555-571.
- Kubelka, P., Munk, F (1931). "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche." Zeitschrift für technische Physik **12**(112): 596-601.
- Maas, D. and A. Kohler (1983). "Die Makrophytenbestände der Donau im Raum Tüttlingen." (Verlag Eugen Ulmer).
- Malley, D., Rönicke, H. (1999). "Feasibility of using near-infrared reflectance spectroscopy for the analysis of C, N, P, and diatoms in lake sediments." Journal of Paleolimnology **21**: 295-306.
- Malley, D. F. (1998). "Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency." Water Science And Technology **37**(6-7): 181-188.
- Malley, D. F., L. Lockhart, et al. (2000). "Determination of carbon, carbonate, nitrogen, and phosphorus in freshwater sediments by near-infrared reflectance spectroscopy: Rapid analysis and a check on conventional analytical methods." Journal Of Paleolimnology **24**(4): 415-425.
- Mitsch, W. J. and J. G. Gosselink (2000). Wetlands, John Wiley & Sons.
- Noe, G. B. and C. R. Hupp (2005). "Carbon, nitrogen, and phosphorus accumulation in floodplains of Atlantic Coastal Plain rivers, USA." Ecological Applications **15**(4): 1178-1190.
- Otto, M. (1997). Chemometrie. Statistik und Computereinsatz in der Analytik Weinheim, Wiley-VCH
- Owens, P., Walling, D. (2002). "The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins." Water Research **5**: 685-701.

- Pardo, P., López-Sánchez, J (2003). "Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure." Anal Bioanal Chem **376**: 248-254.
- Pennetzdorfer, D. (1997). Räumliche und zeitliche Sedimentdynamik in einem Ausystem der Donau., Vienna.
- Radtke, G., Knop, K (1999). "Near Infrared (NIR) Spectroscopy. Fundamentals and Application from a Pharmaceutical Point of View." Pharmind - Pharmazeutische Industrie, Die **61**(9): 848-857.
- Rager, I. (2001). Einsatz der NIR Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik: Charakterisierung von Johanniskraut-Trockenextrakten und Kopplungsmöglichkeiten mit der HPTLC. Tübingen, Germany, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard Karls-Universität
- Reckendorfer, W. (2006). Morphometrie, Hydrologie und Sedimentologie in den Orther Donauauen. Vienna, Nationalpark Donauauen GmbH.
- Reckendorfer, W. and T. Hein (2000). "Morphometrie, Hydrologie und Sedimentologie in der Untere Lobau." Studie im Auftrag von Nationalpark Donauauen GmbH.Bericht im Rahmen des Projektes "Life1".
- Reckendorfer, W. and T. Hein (2006). Morphometrie, Hydrologie und Sedimentologie in der Unteren Lobau. Vienna, Donauauen Nationalpark.
- Reckendorfer, W., R. Schmalfluss, et al. (2005). "The Integrated River Engineering Project for the free-flowing Danube in the Austrian Alluvial Zone National Park: contradictory goals and mutual solutions." Archiv für Hydrobiologie Supplement **155**(1-4): 613-630.
- Ruban, V., J. F. López-Sánchez, et al. (2001). "Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorous in freshwater sediments - A synthesis of recent works." Fresenius J. Anal. Chem. **370**: 224-228.
- Schiemer, F. (1995). "Revitalisierungsmaßnahmen für Augewässer-Möglichkeiten und Grenzen." Arch.Hydrobiol.Suppl.101: 383-398.
- Schiemer, F., C. Baumgartner, et al. (1999). "Restoration of floodplain rivers: The Danube restoration project." Reg. Rivers Res. & Manag. **15**: 231-244.
- Schiemer, F., Tockner, K., Baumgartner, C. (2000). "Das Donau-Restaurierungsprojekt: Rahmenbedingungen und Untersuchungskonzept – The Danube – Restoration-Program: Conceptual framework and monitoring concept." Abhandlungen der zoolog.-botan. Gesellschaft Österreich **31**: 1-25.
- Schiemer F., R., W. (2000). Ökologische Grundlagen zukünftiger Gewässervernetzungsprojekte im Nationalpark Donauauen. Studie im Auftrag der Nationalpark Donauauen GmbH.
- Schwoerbel, J. (1987). Einführung in die Limnologie 6. Auflage, Gustav Fischer Verlag.
- Skoog, D., Holler, J (1997). Principles of Instrumental Analysis / Edition 5 Orlando, Brooks/Cole.
- Sommerwerk, N., Hein, T (2009). The Danube river basin. Rivers of Europe. K. Tockner, Robinson, C,Uehlinger, U. Elsevier, Oxford, Academic Press.
- SPSS Inc, s. p. (2007). PASW® Decision Trees 18. Chicago, SPSS Inc.
- Stoltera, C., Julkunen-Tiittob, R. (2006). "Application of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to assess some properties of a sub-arctic ecosystem." Basic and Applied Ecology **7**: 167-187.
- Storz, E. (2003). Untersuchung funktioneller Parameter pharmazeutischer Hilfsstoffe mittels Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS). Bonn, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- Terhoeven, T., Michel, K. (2005). "Near-infrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter." J. Plant Nutr. Soil Sci **169**: 168-174.
- Tockner, K. and F. Schiemer (1997). "Ecological aspects of the restoration strategy for a river-floodplain system on the Danube River in Austria." Global Ecology and Biogeography Letters **6**: 321-329.
- Tockner, K., F. Schiemer, et al. (1998). "Conservation by restoration: The management concept for a river-floodplain system on the Danube River in Austria." Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.
- Tritthart, M., N. Welti, et al. (2009). Modelling surface water connectivity for an improved understanding of carbon and nitrogen cycles in riparian zone. 7th ISE & 8th HIC, Chile.

- Ulrich, P. (2001). Rotsüchtig und farbenblind. NIR-Spektrometer im Test. Labo. Heft März 2001: 8-26.
- Van der Lee, G. E. M., H. O. Venterink, et al. (2004). "Nutrient retention in floodplains of the Rhine distributaries in the netherlands." River Research and Applications **20**: 315-325.
- Verhoeven, J. T. A., B. Arheimer, et al. (2006). "Regional and global concerns over wetlands and water quality." TRENDS in Ecology & Evolution **21**(2): 96-103.
- Wiedemann, S., Hansen, G. (1998). NIR calibration in practice. Analisis Magazine, Wiley-VCH. **26**: 38-43.
- WWF (1999). "Evaluation of wetlands and floodplains areas in the Danube river basin." Final report of the Danube Pollution Reduction Programme.

11 Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Thomas Hein für die Möglichkeit bedanken, in einem so professionellen Umfeld wie am Wassercluster arbeiten zu dürfen. Trotz des vollen Terminplanes hattest du immer ein offenes Ohr und hast mit deinen Tipps und Ratschlägen auch in Zeiten, als es etwas zäher lief, für ein Weiterkommen gesorgt.

Weiters möchte ich mich bei meinen Kollegen der AG Bioframes bedanken, allen voran Elisabeth, Nina und Stefan. Sei es beim Bootfahren in der Lobau, beim pantschen im Labor oder beim grübeln vorm PC, ihr wart mir eine riesengroße Hilfe. Natürlich möchte ich mich auch bei Claudia, Annette und Andreas bedanken, ohne deren fachkundige Anweisungen ich meine Laborarbeit wohl nicht gänzlich unverletzt überstanden hätte.

Auch Dr. Johann Vollmann möchte ich meinen Dank aussprechen, der die Räumlichkeiten, Geräte und Software für die NIRS Analytik beisteuerte und meine zahlreichen Fragen immer geduldig und ausführlich beantwortet hat.

Danke auch an die Gemeinde Wien und den FWF, die im Zuge des Projekts „CanFlood“ (P19907-B17) diese Arbeit finanziell unterstützt haben.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, vor allem meinen Eltern, die immer hinter mir gestanden haben und ohne deren Unterstützung und Geduld dieses Studium schlichtweg nicht möglich gewesen wäre. Eure immer aufbauenden Worten haben mir über so einige Tiefen in dieser Zeit hinweggeholfen.

Romy, ich weiß, ich habe es dir zeitweise nicht einfach gemacht. Trotzdem hast du mich bestmöglich durch diese oft schwierige Zeit begleitet. Danke.

Lebenslauf



■ Persönliche Daten

Name: Manuel Felkl
Geburtstag: 13.09.1980 in Linz / Donau
Anschrift: Goldschlagstrasse 90-92/25, 1150 Wien
Tel.: 0650/701 58 38
e-mail: a0047382@unet.univie.ac.at
Familienstand: Partnerschaft

■ Schulbildung

1987 – 1991 Besuch der Volksschule Herzogenburg
1991 – 2000 Besuch des Schiller Gymnasiums St. Pölten
Abschluss: Matura im Oktober 2000

■ Ausbildung

2000 – 2002 Diplomstudium Biologie an der Universität Wien
2004 – 2010 Diplomstudium Biologie an der Universität Wien
2007 – 2010 Diplomarbeit in der AG Bioframes am Wassercluster
Lunz

■ Praktika/Jobs

1996 – 2000	Ferialarbeit in diversen Firmen (Jäger-Waldau Ges.m.b.H, Georg Fischer,...)
2002 – 2004	Unterbrechung des Studiums und Anstellungen bei diversen Firmen (Siemens, Opel, Henkel,...)
2005 – 2009	Anstellung bei der Promotionfirma check.point
2008 – 2009	Projektmitarbeit auf Stipendienbasis am Wassercluster Lunz
2010	Projektmitarbeit auf Werksvertragsbasis am Wassercluster Lunz