

Berichte  
aus dem  
Institut für Meereskunde  
an der  
Christian-Albrechts-Universität Kiel

Nr.199

DENITRIFIKATION IN MARINEN KÜSTENSEDIMENTEN  
(KIELER BUCHT, OSTSEE)

Denitrification in Coastal Marine Sediments  
(Kiel Bight, Baltic Sea)

von

Paul Kähler

DOI 10.3289/ITM\_BER\_199

---

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden von:  
Institut für Meereskunde  
Abteilung Marine Mikrobiologie  
Düsternbrooker Weg 20  
D-2300 Kiel -1, F.R.G.

ISSN 0341-8561

Wolfgang Balzer regte die Arbeit an und war ein kompetenter Betreuer. Prof. H.-G. Hoppe nahm mich als Doktoranden in der Abteilung marine Mikrobiologie auf und begleitete die Arbeit mit kritischem Interesse. Prof. S.A. Gerlach ebenso, mit größerer Betonung auf dem Wort kritisch. Seine Arbeit als Koordinator des Projekts "Eutrophierung der Nord- und Ostsee" des Umweltbundesamtes war nützlich für viele Aspekte meiner Arbeit. Bei der praktischen Arbeit halfen die Herren P.-H. Graebner, N. Schrumm und M. Olbrich. Die Herren Seeleute von der Littorina und der Alkor haben erreicht, daß ich mich auf jede Ausfahrt gefreut habe. Das Umweltbundesamt unterstützte die Arbeit durch Bezahlen der Sachmittel und der Personalmittel für 22 Monate. Die Arbeiten konnten in der Abteilung Meereschemie des Instituts für Meereskunde durchgeführt werden. Für alles dies bedanke ich mich.

P.K.

Inhaltsverzeichnis	Seite
<b>1 Einleitung</b>	
1.1 Stellung der Denitrifikation im Stickstoffkreislauf .....	1
1.2 Standorte der Denitrifikation im Meer .....	4
1.3 Zielsetzungen .....	6
<b>2 Material und Methoden</b>	
2.1 Das Untersuchungsgebiet und seine Sedimente .....	7
2.2 Probennahme .....	9
2.3 Messung der Denitrifikationsrate	
2.3.1 Grundlagen .....	9
2.3.1.1 Das Acetylen-Block-Verfahren .....	12
2.3.2 Durchführung der Messungen .....	14
2.3.3 Versuche zur Wirksamkeit des Verfahrens	
Wiederfindungsrate des N <sub>2</sub> O .....	20
Wirksamkeit des Acetylenblocks .....	21
2.4 Weitere Untersuchungen	
2.4.1 Sauerstoffzehrung .....	23
2.4.2 Porosität .....	24
2.4.3 Porenwasser .....	25
2.4.4 Gelöste Komponenten in Porenwasser und Bodenwasser ....	25
<b>3 Ergebnisse</b>	
3.1 Umweltbedingungen in der Kieler Bucht	
3.1.1 Temperatur, Salzgehalt: Schichtung der Wassersäule ....	27
3.1.2 Sauerstoffgehalte im Bodenwasser .....	29
3.1.3 Sauerstoffzehrung der Sedimente .....	30
3.1.4 Redoxpotentiale der Sedimente .....	33
3.2 Denitrifikation der Sedimente .....	33
3.2.1 Gesamtdenitrifikation der Sedimente der Kieler Bucht ..	40
3.3. Porenwassergehalte anorganischer Stickstoffverbindungen	41
<b>4 Diskussion</b>	
4.1 Die Denitrifikation im Stickstoff- und Kohlenstoffhaushalt der Kieler Bucht .....	48
4.1.1 Die Denitrifikation im C- und N-Umsatz der Sedimente ..	48
4.1.2 Stickstoffbilanz für die Kieler Bucht .....	53
Eintrag durch die Atmosphäre	
Eintrag mit Wasserabfluß von Land .....	53
Stickstoff-Fixierung .....	54
Entfernung von Stickstoff durch Vergrabung .....	55
und durch Denitrifikation .....	56
Ergebnis der Bilanz: Transport mit Wasseraustausch ....	57
4.2 Die Denitrifikation steuernde Faktoren und Prozesse .....	58
4.2.1 Temperatur .....	58
4.2.2 Nitrat .....	59
4.2.3 Sauerstoff .....	59
4.2.4 Organische Substanz .....	61
4.2.5 Tätigkeit von Organismen	
4.2.5.1 Nitrifikation .....	63
4.2.5.2 Nitrat-Ammonifikation und Denitrifikation .....	65
4.2.5.3 Makrofauna .....	67

4.3. Die Denitrifikation in der Kieler Bucht im Vergleich mit anderen Meeresgebieten .....	68
4.4. Denitrifikation und Eutrophierung .....	73
5 Zusammenfassung .....	75
6 Literaturverzeichnis .....	78

#### Verzeichnis der Bilder

1 Transformationen des Stickstoffs (Stickstoffkreislauf) ..	2
2 Lage der untersuchten Sedimente und Sedimentverteilung in der Kieler Bucht .....	8
3 Aufbau des benutzten Gaschromatographen .....	15
4 Beispiel-Chromatogramme .....	16
5 Akkumulation von N <sub>2</sub> O in Acetylen-behandelten Sedimentproben .....	19
6 Sauerstoffzehrungsrate vs. Sauerstoffgehalt .....	24
7 Temperatur und Salinität in der Wassersäule .....	27
8 Temperaturen an der Sedimentoberfläche .....	28
9 Sauerstoffgehalte im Bodenwasser .....	29
10a Sauerstoffzehrung schlickiger Sand .....	30
10b Sauerstoffzehrung Sand und Schlick .....	31
11 Denitrifikationsraten schl. Sand, Profile .....	34
12 Denitrifikationsraten Schlick, Profile .....	35
13 Denitrifikationsraten Sande, (Gabelsflach) Profile .....	37
14 Denitrifikationsraten der anderen Sande, Profile .....	38
15 Jahresgang der Denitrifikation für Sedimenttypen .....	39
16 Nitrat und Nitrit im Porenwasser von schl. Sand .....	42
17 Nitrat und Nitrit im Porenwasser von Schlick .....	43
18 Nitrat und Nitrit im Porenwasser von Sand .....	43
19 Nitratgehalt und Denitrifikation, schl. Sand .....	44
20 Nitratgehalt und Denitrifikation, Schlick .....	44
21 Nitratgehalt und Denitrifikation, Sand .....	45
22 Nitrat in Porenwasser und Bodenwasser, Jahresgang .....	46
23 Denitrifikation vs. Sauerstoffzehrung und Ammoniumvorrat in Sanden .....	47
24 Zusammenhang Zufuhr organischer Substanz/Denitrifikation in Küstensedimenten .....	63

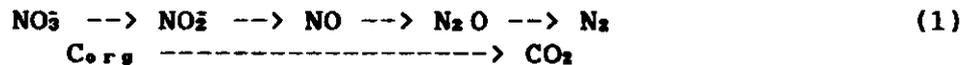
#### Tabellenverzeichnis

1 Untersuchte Sedimente, Lage, Eigenschaften .....	7
2 Verteilungsgleichgewicht N <sub>2</sub> O fest/flüssig .....	18
3 Wiederfindungsrate N <sub>2</sub> O .....	21
4 Acetylenmenge/Acetylenblock .....	22
5 Wirksamkeit des Acetylenblocks .....	22
6 Denitrifikation in der Kieler Bucht im Jahr 1987 .....	41
7 N- und Oxidationsmittel-Bilanz der Sedimente .....	51
8 Denitrifikationsraten von Sedimenten verschiedener Küstengewässer .....	69

## 1 Einleitung

### 1.1 Die Stellung der Denitrifikation im Stickstoffkreislauf

Unter Sauerstoffmangel benutzt eine Gruppe von Bakterien Nitrat anstelle des sonst bevorzugten Sauerstoffs als Oxidationsmittel bei der Veratmung von organischer Materie oder der Oxidation reduzierter anorganischer Verbindungen. Dabei wird es gemäß (1) zu elementarem Stickstoff ( $N_2$ ) reduziert. Zwischenstufen der Reaktion sind nach PAYNE (1981) Nitrit ( $NO_2$ ) und die Gase Stickstoffoxid ( $NO$ ) und Distickstoffoxid ( $N_2O$ ).



Nicht alle an diesen Umsetzungen beteiligten Bakterien sind zur Vermittlung der vollständigen Reaktionsfolge befähigt (SCHLEGEL 1981), außerdem werden die einzelnen Schritte durch Milieufaktoren unterschiedlich beeinflusst, so daß Zwischenprodukte freigesetzt werden können. Diese können aber von solchen Bakterien aufgenommen werden, die zu ihrer weiteren Reduktion befähigt sind, oder an Reaktionsorte gelangen, in denen ihre Reduktion nicht behindert ist, so daß sie im allgemeinen nur in Spuren auftreten. Weiterhin können sie auch als Zwischen- oder Nebenprodukte anderer Transformationen des Stickstoffs (Bild 1) produziert bzw. verbraucht werden. Stickstoffoxid soll von intakten Zellen unter extrem sauren Bedingungen freigesetzt werden (PAYNE 1981) und wurde in Spuren in Sedimenten nachgewiesen (SØRENSEN 1978c), Nitrit bzw. Distickstoffoxid sind bei einigen Bakterien Endprodukt der Reduktion. Die Gegenwart von Sulfid kann die Reduktion von Distickstoffoxid zu elementarem Stickstoff behindern, auch dann ist das  $N_2O$  Endprodukt der Denitrifikation (SØRENSEN 1978c). Es ist mit ca. 0.3 Volumen-ppm in der Luft enthalten (WMO 1981).

Die Produktion einer der in (1) aufgeführten gasförmigen Stickstoffverbindungen aus einer der anionischen Stickstoffoxide wird Denitrifikation genannt (KNOWLES 1982). Im folgenden soll unter Denitrifikation der Regelfall verstanden werden - die vollständige Reduktion von Nitrat zu elementarem Stickstoff. Die Freisetzung von  $N_2O$  ist in marinen Sedimenten von untergeordneter Bedeutung (einige Zehntel- bis höchstens wenige Prozent der Denitrifikation, SEITZINGER 1984, 1987). Die bei der Reduktion des Nitrats von einigen Bakterien oxidierten anorganischen Verbindungen sind z.B. Schwefelwasserstoff (NEHRING 1982, BRETAR 1990), Wasserstoff oder Methan (SCHLEGEL 1981). In solchen Fällen ist der C-Stoffwechsel der betreffenden Organismen autotroph, die N-Umsetzungen sind dieselben wie in (1); es handelt sich also auch in diesen Fällen um Denitrifikation.

Stickstoff ist ein für das Pflanzenwachstum notwendiges Nährelement, kann aber in Form von Luftstickstoff durch eukariotische Pflanzen nicht aufgenommen werden. Hierin liegt die zentrale ökologische Bedeutung der Denitrifikation: Wo sie abläuft, wird

dem System pflanzenverfügbarer Stickstoff entzogen. So besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Denitrifikation und der Höhe der Pflanzenproduktion, und zwar insbesondere dort, wo gebundener Stickstoff Minimumfaktor für das Pflanzenwachstum ist.

In Bild 1 ist die Denitrifikation im Zusammenspiel mit anderen Transformationen des Stickstoffs dargestellt. Es lassen sich einige Voraussetzungen der Denitrifikation, ihrer Gegen- und Konkurrenzreaktionen erkennen. Diese allgemeinen Befunde gelten auch für die in dieser Arbeit behandelte spezielle Situation in den Sedimenten der Kieler Bucht.

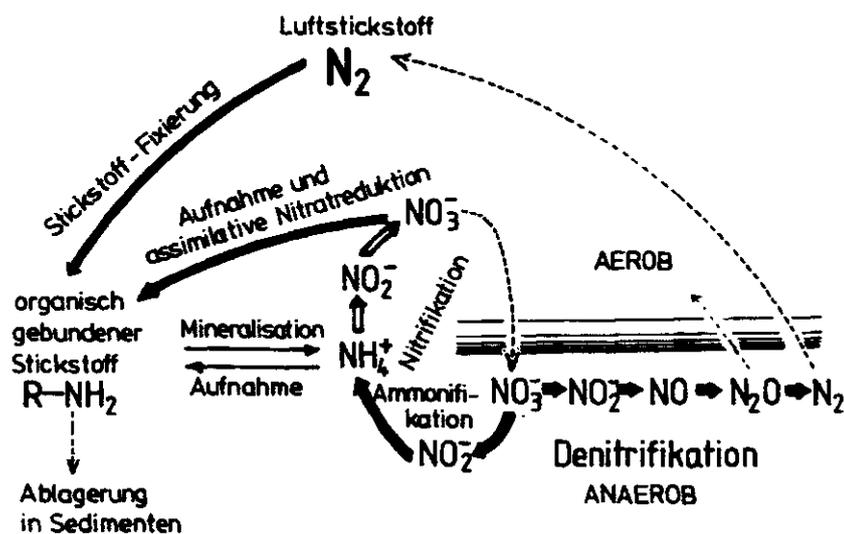


Bild 1: Transformationen des Stickstoffs (Stickstoffkreislauf)

Die Denitrifikation hat drei Grundbedingungen, die sich direkt aus ihrer Definition ergeben (PAYNE 1981): die Versorgung mit Nitrat oder Nitrit, mit organischer Substanz (oder einem geeigneten anorganischen Elektronendonator) und die Abwesenheit von Sauerstoff (bzw. sehr geringe Sauerstoff-Konzentrationen; <0.05 ml/l, RILEY und SKIRROW 1965).

Nitrit und Nitrat werden aus dem beim Abbau der organischen Substanz anfallenden Ammonium erst durch die Tätigkeit von nitrifizierenden Bakterien gebildet. Dies ist ein sauerstoffbedürftiger Vorgang. Die Denitrifikation dagegen ist auf anaerobe Bedingungen angewiesen und wird durch Sauerstoff unterdrückt. Damit ist also ein anaerober Prozeß direkt von einem aeroben abhängig. Folglich ist die Denitrifikation auf besondere Standorte beschränkt, sie läuft nur dort ab, wo anaerobe Zonen aus aeroben mit Nitrat versorgt werden, genügend organische Materie verfügbar ist und sich dann geeignete Organismen behaupten können. Sie ist also ein typischer Grenzflächen- oder Übergangsprozeß.

Nitrat wird nicht allein im Zuge der Denitrifikation verbraucht. Zwei weitere Stoffwechselwege konkurrieren mit ihr um das Nitrat. Auch auf diesen Wegen wird es reduziert, allerdings nicht zu inertem Luftstickstoff, sondern zu organisch gebundenem Stickstoff im Fall der Nitratassimilation oder zu Ammonium im Fall der (dissimilativen) Nitrat-Ammonifikation. Bei diesen beiden Stoffwechselwegen bleibt der Stickstoff dem betreffenden System in gebundener, bioverfügbarer Form erhalten, sie wirken also nicht Stickstoff-eliminierend wie die Denitrifikation. Insbesondere die Nitrat-Ammonifizierung, die von anaerob gärenden Bakterien vermittelt wird, ist in dieser Hinsicht eine bemerkenswerte Alternative zur Denitrifikation: Sie hat dieselben Grundbedingungen wie diese, aber einen grundsätzlich anderen ökologischen Effekt (TIEDJE et al. 1982).

Ohne die Denitrifikation wäre der Luftstickstoff nicht in den Austausch mit der Biosphäre eingeschlossen. Sie ist der einzige bekannte biologische und wohl auch der einzig bedeutende Prozeß, durch den das in Gegenwart von Sauerstoff thermodynamisch stabile Nitrat in elementaren Stickstoff überführt wird (SÖDERLUND und SVENSSON 1976). Sie ist mithin entscheidend für die Erhaltung des hohen Stickstoffanteils in der Luft (79 Volumenprozent) ebenso wie für den Mangel an gebundenem Stickstoff in vielen Ökosystemen (SCHLEGEL 1981; außerdem spielen die Ablagerung in Sedimenten und der Einbau in nicht bioverfügbare Makromoleküle - Huminstoffe - eine Rolle).

Der Denitrifikation stehen biologische Wege der Stickstoff-Fixierung gegenüber; dabei wird von Mikroorganismen (freilebende und mit höheren Pflanzen in Symbiose lebende Bakterien, Blaualgen) Atmosphärenstickstoff in organische Bindung gebracht. Weiterhin wird Luftstickstoff abiotisch durch elektrische Entladungen in der Atmosphäre gebunden. Dazu kommen im industriellen Zeitalter technische Prozesse der Stickstoff-Fixierung, in erster Linie für die Dünger- und Sprengstoffproduktion. FENCHEL und BLACKBURN (1979) geben in einem Versuch, Teile des Stickstoffkreislaufes global zu quantifizieren, an, daß das Ausmaß der technischen Stickstoff-Fixierung schon 10-20% dessen der natürlichen Stickstoffbindung erreicht. In einer anderen Studie (McELROY 1980) wird sogar 40% der gesamten Stickstoff-Fixierung auf der Erde der technischen Synthese zugeschrieben.

Diese Schätzwerte gelten weltweit, regional ist diese Komponente des Stickstoffkreislaufes oft weit bedeutender durch vom Menschen gewollt oder ungewollt in die Umwelt ausgebrachten gebundenen Stickstoff. Das ist in erster Linie in dicht besiedelten und in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft der Fall. So hat sich der Verbrauch an Stickstoff-Kunstdünger in Schleswig-Holstein allein zwischen 1960 und 1982 fast verdreifacht (LANDWIRTSCHAFTSKAMMER S.-H. 1984) und erreicht auf Grünlandflächen mittlerweile das 50-fache der natürlichen Stickstoffbindung (nach Angaben von FINCK 1982 und JAGNOW 1984 geschätzt). Bedeutend für die Stickstoffbilanz ist auch der Stickstoff in Futtermittelimporten verbunden mit Umstellungen in der Tierhaltung auf Güllewirtschaft (FIEDLER

1990, RUHR-STICKSTOFF AG 1988). Von Land gelangt ein großer Teil des gebundenen Stickstoffs mit Oberflächenabfluß und Sickerwasser in Gewässer, insbesondere als Nitrat, das gut wasserlöslich ist und geringe Neigung zur Adsorption in Böden hat. Im humiden Klima wird die Nitratauswaschung aus Böden für die bedeutendste Verlustgröße im Stickstoffbudget der Landökosysteme und insbesondere landwirtschaftlich genutzter Flächen gehalten (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1986) - Binnengewässer und Grundwasser werden so mit gebundenem Stickstoff angereichert. Über den Süßwasserzufluß zum Meer gelangen steigende Mengen an gebundenem Stickstoff in küstennahe Meeresgebiete. Weitere Quellen angestiegener Stickstoffzufuhren in Gewässer sind die Einleitung von Abwässern sowie der Eintrag von Stickoxiden aus Verbrennungsprozessen (Kraftfahrzeuge, Kraftwerke) und von Ammonium (Großviehhaltungen) über die Atmosphäre.

Stickstoff wird für die meisten Küstengewässer als wachstumsbegrenzend für das Phytoplankton angesehen (RYTHER und DUNSTAN 1973), dies gilt auch für den größten Teil der Ostsee (GRANELI et al. 1988). Dort steigert also ein erhöhtes Angebot an gebundenem Stickstoff das Pflanzenwachstum: Eutrophierung. Die Denitrifikation eliminiert pflanzenverfügbaren Stickstoff und wirkt so einer Eutrophierung entgegen. Wichtig ist nun, in welchem Ausmaß die Denitrifikation einen erhöhten Eintrag an wachstumsförderndem Stickstoff kompensieren kann, gerade auch unter durch Eutrophierung veränderten Bedingungen.

## 1.2 Standorte der Denitrifikation im Meer

Im Meer sind die Bedingungen für Denitrifikation unterschiedlichen Ausmaßes an verschiedenen Standorten gegeben. Über dort in der jüngsten Vergangenheit auf verschiedenen Wegen ermittelte Denitrifikationsraten berichten in Übersichten KNOWLES (1982), HATTORI (1983), und KOIKE und SÖRENSEN (1988). WADA et al. (1977) nennen vier Bereiche, in denen im Meer denitrifiziert wird, drei in der Wassersäule und als vierten die Sedimentoberfläche:

Im sauerstoffreichen Wasser der Meere ist die Denitrifikation nur innerhalb organischer Partikel möglich, wo Sauerstoffzehrung genügend stark reduzierte Bereiche schafft. Ein weiterer Bereich sind suboxische Wasserkörper, wo Nitrifikation noch, Denitrifikation schon ablaufen kann. Wenn auch beide Prozesse an der Unter- bzw. Obergrenze ihrer physiologischen Bereiche hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes ablaufen und entsprechend niedrige Raten haben, kann doch bei großer Ausdehnung suboxischer Wasserkörper ein großer Umsatz verwirklicht werden. Günstigere Bedingungen für hohe Raten bestehen in der Wassersäule im Kontaktbereich oxischer, nitrathaltiger mit anoxischen Wasserkörpern, diese haben aber nur eine geringe räumliche Ausdehnung, so daß von daher der Umsatz beschränkt ist. Im freien Wasser wird darüber hinaus meist die Denitrifikation wegen der geringen Gehalte an verwertbarer organischer Substanz begrenzt (HATTORI 1983).

In Sedimenten, wo an der Oberfläche aus der pelagischen Primärproduktion sedimentiertes organisches Material angereichert ist, ist eine Begrenzung der Denitrifikation durch das Angebot an organischer Substanz nicht die Regel. Sauerstoffzehrender Abbau dieses Materials, verbunden mit behindertem Sauerstoffeintrag aus dem überstehenden Wasser, lassen an der Sedimentoberfläche steile Gradienten des Redoxpotentials entstehen. So sind hier, sofern das überstehende Wasser Sauerstoff enthält, oxische und anoxische Zonen benachbart und die Voraussetzungen für den Ablauf einer an die Nitrifikation anschließenden Denitrifikation gegeben (JENKINS und KEMP 1984).

Neben der mit der Nitrifizierung gekoppelten Denitrifizierung ist im Sediment auch eine Denitrifikation auf der Grundlage anderenorts gebildeten und über die Wassersäule zugeführten Nitrats möglich (SØRENSEN 1978b). Solche auf allochthoner Nitratzufuhr gegründete Denitrifikation ist nur möglich, wo ein Transport von Nitrat ins Sediment gewährleistet ist. Nitrat muß dazu im Wasser über dem Sediment höher konzentriert sein, als in dessen Porenwasser. Eine weitere Möglichkeit zur Förderung der Denitrifikation in Sedimenten besteht, wenn sich kurzfristig oxische und anoxische Zustände am selben Ort abwechseln. In den anoxischen Phasen kann das während der oxischen gebildete Nitrat jeweils denitrifiziert werden. Solche Systeme bestehen in der Natur beispielsweise in Sedimenten mit benthischer Photosynthese (ANDERSEN et al. 1986); mit alternierender Sauerstoffversorgung werden auch Kläranlagen betrieben, wenn dort Stickstoff durch Denitrifikation eliminiert werden soll (RHEINHEIMER et al. 1988).

Die Vielfalt der Einflußgrößen, ihre gegenseitige Beeinflussung sowie die Möglichkeit zu Konkurrenzreaktionen machen es schwer, das Ausmaß der Denitrifikation an einem Standort abzuschätzen. Das gilt insbesondere für die mit der Nitrifikation gekoppelte Denitrifikation, die hinsichtlich der Sauerstoffversorgung besondere, für die Einzelprozesse gegensätzliche Ansprüche stellt.

In jüngster Zeit sind eine Reihe von Arbeiten über die Denitrifikation in Sedimenten verschiedener Küstengebiete der Erde erschienen (Übersicht bei KOIKE und SØRENSEN 1988). Allerdings behandelt ein Großteil der Arbeiten Aestuarie mit sehr stark erhöhten Nitratgehalten im Wasser (mehrere hundert Mikromol pro Liter) allochthoner Herkunft. Für Küstensedimente der Ostsee sind außer in einer Arbeit (JENSEN et al. 1988) nur solche Situationen beschrieben worden. Typisch für Küstengewässer sind aber weit niedrigere Nitratgehalte, wie sie in der Kieler Bucht mit höchstens 20  $\mu\text{mol}$  (SMETACEK et al. 1987) auftreten. Trotzdem sind in der Kieler Bucht Erscheinungen zu beobachten, die auf eine Eutrophierung zurückzuführen sind (GERLACH 1988, 1990), insbesondere ist hier im zurückliegenden Jahrzehnt häufig Sauerstoffmangel bis zu vollständigem Sauerstoffschwund im tieferen Wasser aufgetreten (EHRHARDT und WENCK 1983, WEIGELT 1987). Es ist vermutet worden (GERLACH 1988), daß die Förderung suboxischer Bedingungen die Stickstoffeliminierung durch die Denitrifikation gefördert und so das Tempo der Eutrophierung verlangsamt habe;

Untersuchungen über diese Zusammenhänge in der Kieler Bucht gibt es aber bisher nicht.

### 1.3 Zielsetzungen

Die hier vorgelegte Studie, im Rahmen des Projekts "Eutrophierung der Nord- und Ostsee" des Umweltbundesamtes erarbeitet, ist ein Beitrag dazu, diese Lücke zu schließen. Die Aufgabe war, die Jahresleistung der Denitrifikation für das gesamte Gebiet der Kieler Bucht zu ermitteln. Die mit dem gewählten Verfahren gemessenen Werte sind nur kurzfristige Raten kleinster Ausschnitte aus dem Gesamtsystem. Um von diesen kurzen Zeiträumen (Minuten) und kleinsten Flächen (Quadratzentimeter) auf den Zeitraum eines Jahres für ein mehrere tausend Quadratkilometer großes Gebiet hochrechnen zu können, ist erforderlich, daß die gemessenen Raten für erfaßbare Zeiträume sowie für im Gebiet erkenn- und abgrenzbare Flächen repräsentativ sind. Außerdem dürfen Artefakte während der Messung die Raten nicht verändern.

Mögliche Fehlerquellen der angewandten Methode werden in Abschnitt 2.3.1.1 diskutiert, ebenso Wege, Fehler niedrig zu halten. Die beiden anderen Forderungen wurden erfüllt, indem für einzelne Stationen Proben in kurzen Intervallen (Tage bis Wochen) und in mehreren Parallelen (drei bis neun) bearbeitet wurden, so daß der jahreszeitliche Ablauf der Denitrifikation erkennbar wurde. Außerdem wurden einander ähnliche Sedimente von verschiedenen Standorten innerhalb der Kieler Bucht untersucht und überprüft, ob sich für Sedimente gleichen Typs ähnliche Muster der Denitrifikation ergaben. Es zeigte sich, daß dies tatsächlich der Fall war und Sedimente ähnlicher Eigenschaften auch hinsichtlich der Denitrifikation typisiert werden können, und zwar in deren Höhe und Variabilität mit der Sedimenttiefe und der Jahreszeit.

So war es möglich, Sedimenten ähnlicher Eigenschaften eine Jahresdenitrifikation zuzuordnen, diese mit der Fläche der jeweiligen Sedimente zu multiplizieren und die Denitrifikation der Kieler Bucht aus der Summe dieser Werte zu gewinnen. Durch die Aufnahme von annähernd zwei Jahresgängen wurden die Werte zusätzlich abgesichert, ebenso durch die Messung wichtiger auf die Denitrifikation wirkender Größen und die Erarbeitung der in der Kieler Bucht wirksamen Steuerungsmechanismen für die Denitrifikation.

Bei der Vielfalt der in der Kieler Bucht auftretenden Sedimente, von groben Sanden im Flachwasser bis zu feinkörnigen, an organischer Substanz reichen Schlickern im tiefsten Teil, ist dies Gebiet besonders geeignet, vergleichende Studien anzustellen. Im kritischen Vergleich der eigenen mit an anderen Standorten gewonnenen Ergebnissen konnten einerseits die Besonderheiten der Situation in der Kieler Bucht herausgearbeitet werden, andererseits auch allgemeingültige Aussagen zur Denitrifikation in Sedimenten der Küstengewässer erarbeitet werden.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Das Untersuchungsgebiet und seine Sedimente

Das Untersuchungsgebiet ist die Kieler Bucht, ein flaches küstennahes Gebiet der westlichen Ostsee, Teil der Beltsee. Für ihre Abgrenzung gibt es verschiedene Möglichkeiten; in dieser Studie wird die Grenzziehung übernommen, die BABENERD und GERLACH (1987) vorschlagen (Bild 2). Danach nimmt die Kieler Bucht eine Fläche von 2571 km<sup>2</sup> ein, Flensburger und Kieler Förde sind dabei nicht mit einbezogen. Die mittlere Wassertiefe in diesem Gebiet ist 16.3m, es ist von tiefen Rinnen (bis maximal 36m tief) durchzogen und enthält mehrere Flachs von ca. 10m Wassertiefe.

SEIBOLD et al. (1971) geben eine Übersicht über die Sedimente der Kieler Bucht, von BABENERD und GERLACH (1987) werden auf dieser Grundlage genaue Berechnungen der Flächenanteile der vorkommenden Sedimenttypen vorgelegt. Im Bereich unterhalb 25m Wassertiefe finden sich auf über 90% der Fläche die feinsten Sedimente mit dem höchsten Gehalt an organischen Substanzen: Schlicke. Mit geringerer Wassertiefe werden die Sedimente zunehmend gröber und ärmer an organischen Bestandteilen, den stärkeren Einfluß der Wasserbewegung mit geringerer Tiefe reflektierend, die die Ablagerung feiner Bestandteile behindert. Zwischen 18 und 20m Wasser-

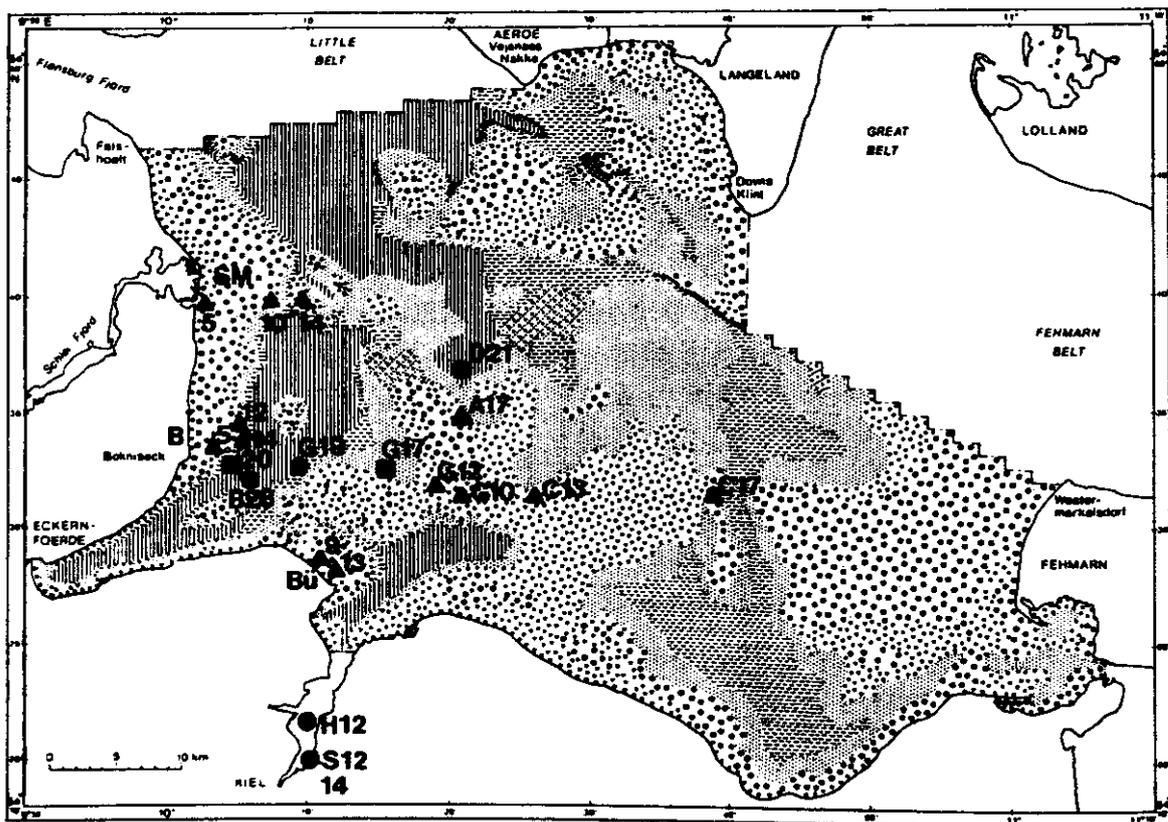
Tabelle 1: Untersuchte Sedimente in der Kieler Bucht.

Bezeichnung	Wassertiefe	Sedimenttyp
Gabelsflach (G)	10m	grober Sand
	12m	Sand
	17m	schlickiger Sand
	19m	sandiger Schlick
Bokniseck (B)	9m	kiesiger Sand
	12m	Sand
	20m	schlickiger Sand
	28m	Schlick
Schleimünde (SM)	5,10,15m	Sand
Bülk (Bü)	5,9,13,14m	Sand
Dorschmulde (D)	21m	Schlick
Schwentinemündung	12,14m	Schlick
Kieler Hafen (H)	12m	Schlick
ohne Bezeichnung	17m	Sand
(A,C)	13m	Sand
	% org.Subst. *)	Porosität
Sande	<0.5	0.4 - 0.5
schlickige Sande	um 0.5	um 0.7
Schlicke	4 - 6	um 0.9

\*) vom Trockengewicht, nach Balzer et al. 1987

tiefe liegt der Bereich der schlickigen Sande, in noch flacheren Bereichen treten vorwiegend Sande auf, und oberhalb von 13m Wassertiefe dominieren grobe Sande und Restsediment in Erosionsgebieten des anstehenden Geschiebemergels.

In Tabelle 1 sind die Sedimente der untersuchten Standorte mit wichtigen Eigenschaften aufgeführt, Bild 2 zeigt die Verteilung der verschiedenen Sedimenttypen in der Kieler Bucht und die Positionen der Probenahme für diese Arbeit. Wo sandiger Schlick und Schlick keine Unterschiede in den hier untersuchten Parametern zeigten, werden sie im folgenden auch gemeinsam als "Schlick" behandelt. Weitere allgemeine, in eigenen Untersuchungen ermittelte Eigenschaften der Sedimente (Porosität, Redoxpotentiale, Temperaturen) sind in Abschnitt 3.1 beschrieben.



**Bild 2:** Lage der untersuchten Sedimente in der Kieler Bucht und Verteilung der Sedimenttypen nach SEIBOLD et al. (1971), gleichzeitig Grenzen der Kieler Bucht nach BABENERD und GERLACH (1987).  = Restsed.  = "fleckig"  = Sand

 = Mischsed.  = schl.Sand  = sd.Schlick  = Schlick

Stationen:  = Sand  = schl. Sand  = Schlick

Bedeutung der Buchstaben: siehe Tabelle 1; Zahlen: Wassertiefe in Metern.

## 2.2 Probennahme

Von Oktober 1986 bis August 1988 wurden auf insgesamt 46 Ausfahrten mit den Forschungsschiffen "Littorina" und "Alkor" des Instituts für Meereskunde in Kiel Proben von diesen Standorten gewonnen, dabei lag das Schwergewicht der Probennahme auf dem Transekt vom Gabelsflach bei 10m über Stationen bei 12m, 17m und 19m zur Rinne bei Boknis Eck (28m). Die anderen Stationen wurden zu verschiedenen Jahreszeiten aufgesucht, um zu prüfen, ob Sedimente gleichen Typs an verschiedenen Orten vergleichbare Denitrifikationsraten haben. Dabei wurden auch besondere Standorte (Schwentinemündung, Kieler Förde, vor Schleimünde, beim Klärwerk Bülk), küstennahe und küstenferne Bereiche berücksichtigt.

Nach Aussage des Kapitäns der "Littorina", OHL, beträgt die Genauigkeit, mit der bei dem verwendeten Navigationssystem eine Station in der Kieler Bucht getroffen wird, ca.  $\pm 40\text{m}$ , die des Echolots bei der Tiefenbestimmung ca.  $\pm 0.5\text{m}$ .

Proben von feinen Sedimenten (Schlick bis schlickiger Sand) wurden mit einem Kastengreifer (Typ REINECK) von Bord der Schiffe aus gewonnen, aus den Stahlstechkästen dann Unterproben in Plexiglasrohren von je nach Verwendungszweck unterschiedlicher Größe. Wegen ihrer Härte und ihres Steingehalts läßt sich bei Sand-sedimenten der Kastengreifer nicht mehr einsetzen, dort wurden die Proben direkt in den Plexiglasrohren von Tauchern der WISSENSCHAFTLICHEN TAUCHGRUPPE am geologischen Institut der Universität Kiel gewonnen. Die Proben wurden, sofern nicht sofort an Bord weiterverarbeitet, gekühlt transportiert und nach ca. drei bis höchstens sechs Stunden weiterverarbeitet. Das geschah in Kühlräumen oder -schränken, die auf die jeweils gemessene Standorttemperatur eingestellt waren.

An jeder Station wurde auch eine Schöpferprobe (0.5m über Grund) für die Messung des Sauerstoffgehaltes und der Gehalte an Ammonium, Nitrat und Nitrit im Bodenwasser gewonnen. Mit einer T/S-Sonde (Fa. WTW) wurde jeweils ein Profil des Salzgehaltes und der Temperatur in der Wassersäule aufgenommen.

## 2.3 Messung der Denitrifikationsrate

### 2.3.1 Grundlagen

Die Höhe der Denitrifikation ist in hohem Maß vom Zusammenwirken mehrerer Komponenten abhängig. Deren in den oberen Sedimentschichten abgestufte (und gegen Eingriffe in die Sedimentstruktur empfindliche) Verteilung ist es gerade, die an der Oberfläche von Sedimenten hohe Denitrifikationsraten ermöglicht. Zur Messung von Sediment-Denitrifikationsraten sind deshalb nur solche Verfahren geeignet, die die Struktur der Sedimente und ihrer Kontaktzone zur Wassersäule bewahren.

Ein kritischer Überblick über Methoden zur Untersuchung der Denitrifikation wird von TAYLOR (1983) gegeben, die besonderen

Bedingungen für ihre Messung in Sedimenten werden von KOIKE und SØRENSEN (1988) behandelt. Es lassen sich grundsätzlich zwei Gruppen von Verfahren unterscheiden, mit denen Denitrifikationsraten für marine Sedimente bestimmt worden sind, solche ohne Eingriff in das Sediment, wo die angesprochene Problematik keine Rolle spielt und solche, bei denen Sedimentproben mit Substraten oder Hemmstoffen versetzt werden. Bei den letztgenannten muß besonderes Augenmerk darauf gerichtet werden, die Eingriffe in das Sediment vertretbar gering zu halten.

Zur ersten Kategorie gehören Ansätze, bei denen, basierend auf stöchiometrischen Modellen der Nährstofffreisetzung beim Abbau organischer Materie und der Berechnung von Nitratdefiziten in der Wassersäule, die Denitrifikationsrate abgeschätzt wird (RICHARDS und BROENKOW 1971). SHAFFER und RÖNNER (1984) haben dies Konzept auf die Ostsee angewandt, erweitert durch die Abschätzung des Transports zwischen verschiedenen Kompartimenten der geschichteten Wassersäule anhand der Salinitätsverteilung. Solch ein Ansatz betrifft ein größeres Meeresgebiet in seiner Gesamtheit, die Denitrifikationsrate der dort auftretenden Sedimente kann nur indirekt erschlossen werden. Ähnlich zu bewerten sind Ansätze, bei denen anhand des Verhältnisses Stickstoff/Argon (BENSON und PARKER 1961), von stabilen Isotopen des Stickstoffs zueinander (CLINE und KAPLAN 1975) oder aus Stickstoff-Massenbilanzen (RÖNNER 1985) auf Denitrifikationsraten geschlossen wird. Der große Vorteil liegt hierbei darin, daß Raten für große Gebiete erfaßt werden, während bei den im folgenden erwähnten Methoden nur an kleinsten Ausschnitten aus dem System (Glocken, Sedimentkerne) gearbeitet wird, von denen nicht ohne weiteres sicher ist, ob sie für größere Gebiete repräsentativ sind.

Zu den Verfahren ohne Eingriff in das denitrifizierende Sediment gehören auch solche, bei denen aus der senkrechten Verteilung von Nitrat im Sediment auf das Ausmaß seiner Produktion (Nitrifizierung) und Konsumption (Denitrifikation) geschlossen wird. Dies ist nur unter besonderen Bedingungen möglich, denn die Nitratkonzentration an einem Ort hängt über diese beiden Prozesse hinaus von mehreren weiteren Prozessen ab: Zufuhr und Abfuhr durch Diffusion und Wasseraustausch, sowie den zwei anderen Wegen der Nitratreduktion: assimilative und Ammonifikation. Zufuhr und Abfuhr werden anhand von Modellen, die auf physikalischen Gesetzen der Diffusion und des Wasseraustausches unter den besonderen im Sediment gegebenen Bedingungen aufbauen, errechnet. Nur wo nachgewiesen (oder die Annahme berechtigt) ist, daß Nitrifikation und Denitrifizierung in verschiedenen Kompartimenten stattfinden, die auch einer Probenahme zur Ermittlung ihrer Nitratkonzentrationen zugänglich sind, lassen sich dann diese beiden Prozesse errechnen. Außerdem muß sichergestellt sein, daß die beiden anderen Nitratreduktionen keine Rolle spielen. BILLEN (1978, 1982), GRUNDMANIS und MURRAY (1977) und BALZER (1989) haben die Tiefenverteilung des Nitrats für solche Berechnungen verwendet. Eine kompliziertere Geometrie der Nitratverteilung und -diffusion ist über die Modelle von ALLER (1988) zugänglich, bei denen die Radialdiffusion um Tierbauten im Sediment berücksich-

tigt wird. Wo allerdings alle relevanten Prozesse in kleinst-räumiger Verteilung gleichzeitig nebeneinander ablaufen - wie in vielen Küstensedimenten - ist eine Modellierung der Denitrifikation aus dem Nitratprofil nicht mehr möglich (HENRIKSEN und CHRISTENSEN 1988).

Der Zusatz von Nitrat direkt in das Sediment ist zur Messung von in-situ-Raten der Denitrifikation ungeeignet, denn diese ist abhängig von der Nitratkonzentration. Erstens erhöht das zugegebene Nitrat diese Konzentration, und zweitens ist eine gleichmäßige Konzentration des zugegebenen Nitrats im Sediment nicht ohne Durchmischung - und damit Zerstörung des Sedimentaufbaus - möglich. Auch eine Einspritztechnik, wie z.B. MEYER-REIL (1986) sie beschreibt, löst dieses grundsätzliche Problem nicht. In solchen Experimenten kann, wenn die Nitratkonzentration auf eine nicht-limitierende Konzentration eingestellt wird, eine potentielle Denitrifikation bestimmt werden, ein Maß für den Gehalt an funktionsfähigen Denitrifikations-Enzymsystemen (TIEDJE et al. 1982), das aber wenig über die tatsächliche in-situ-Denitrifikation aussagt (SÖRENSEN 1978a, KASPAR 1982). Ebenfalls ungeeignet zur Messung der Denitrifikation ist eine Methode, die ESTEVES et al. (1986) vorstellen. Dort wird mit Nitrat versetztes Wasser durch Sedimentkerne perkoliert und die Nitrat-Abnahme gemessen. Solch ein Vorgehen vernichtet die natürliche Zusammensetzung des Porenwassers.

Wo allerdings mit der Zugabe des Nitrats der auch am Standort auftretende Weg der Nitratversorgung der Sedimente nachvollzogen werden kann, können verlässliche Denitrifikationsraten aus dem Verbleib zugegebenen Nitrats bestimmt werden. NISHIO et al. (1982, 1983) untersuchen Sedimente, deren Nitratzufuhr aus der Wassersäule stammt, das sie durch  $^{15}\text{NO}_3^-$  ersetzen.

Eine Zugabe markierten Nitrats in Spurenkonzentrationen ins Sediment würde das Verteilungs- und Konzentrationsproblem umgehen, scheitert aber an der geringen Empfindlichkeit der  $^{15}\text{N}$ -Detektion (KOIKE und SÖRENSEN 1988) bzw. der schlechten Verfügbarkeit von  $^{15}\text{N}$  (CAPONE 1988), um die beiden Möglichkeiten der Markierung des Stickstoffs zu nennen.

OREMLAND et al. (1984, auch MILLER et al. 1986) benutzen ins Sediment eingespritztes  $\text{N}_2\text{O}$  als Substrat für die Denitrifikation und messen dessen Verschwinden. Auch damit wird die Rate künstlich erhöht, durch abgestufte Konzentrationen und unter Zugrundelegung einer Michaelis-Menten Kinetik der beteiligten Enzymreaktionen extrapoliert er auf den in-situ- $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt. (Versuche nach diesem Verfahren wurden im Sommer an Kieler-Bucht-Sedimenten durchgeführt: eine 10-fach über den natürlichen Gehalt erhöhte  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration war dabei schon nach einer halben Stunde abgebaut, eine Zeitreihe kann in dieser kurzen Zeit nicht gemessen werden. Das Verfahren ist wohl nur dort geeignet, wo das Potential für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau niedrig ist und dessen Konzentrationen deshalb langsam abnehmen.)

Wo sehr hohe Denitrifikationsraten ablaufen, kann genügend  $N_2$  im Porenwasser des Sediments angereichert sein, daß seine Übersättigung vor dem hohen natürlichen Hintergrundwert gemessen werden kann (JONES 1979). SEITZINGER (1981, auch SEITZINGER et al. 1982, 1983) stellt eine ausgefeiltere Methode vor, Denitrifikationsraten im Sediment durch direkte Messung von in geringen Mengen entstehendem  $N_2$  zu messen. Dazu werden Sedimentkerne in gasdichten Kammern über mehrere Tage inkubiert und regelmäßig der Stickstoff aus dem überstehenden Wasser und der Gasphase darüber durch Ausblasen mit einem luftähnlichen Gasgemisch, bei dem Stickstoff durch Helium ersetzt ist, entfernt. Die Nachlieferung von Stickstoff in die Gasphase wird aus den zwei Komponenten des im Sediment-Porenwasser gelösten Stickstoffvorrats und des neu durch Denitrifikation produzierten gespeist. Nach einiger Zeit erschöpft sich der Stickstoffvorrat, und der Übertritt von Stickstoff in die Gasphase entspricht dann der Denitrifikation. Bei diesem Verfahren sind die Eingriffe ins Sediment minimal. Entscheidend für die Kontrolle des Redoxmilieus ist die Zusammensetzung des zum Ausblasen des Stickstoffs eingesetzten Gasgemisches.

Der Acetylen-Block SÖRENSEN (1978b) ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Messung von Denitrifikationsraten. Weil er auch in dieser Arbeit angewendet wird, soll er im folgenden eingehender beschrieben und diskutiert werden.

Hier soll abschließend noch bemerkt werden, daß leider in nur äußerst wenigen Arbeiten verschiedene Methoden der Denitrifikationsmessung miteinander verglichen (und so aneinander überprüft) wurden (KOIKE und SÖRENSEN 1988).

### 2.3.1.1 Das Acetylen-Block-Verfahren

Diese Methode ist ein Nebenprodukt der länger bekannten Acetylenreduktionsmethode, die zur Messung der Aktivität Stickstoff fixierender Enzyme eingesetzt wird. Hierbei wirkt Acetylen (Ethin) als Analogon des Stickstoffs und wird zu Ethylen (Ethen) reduziert. Bei derartigen Untersuchungen wurde von FEODOROWA (1973) entdeckt, daß Acetylen auch bei der Denitrifikation aufgrund seiner Ähnlichkeit mit dem Stickstoffmolekül als Analogon (hier des Endprodukts) wirkt; es unterbindet durch nicht-kompetitive Hemmung des beteiligten Enzyms die Bildung von  $N_2$  aus  $N_2O$ , den letzten Schritt der Denitrifikation. In ersten Untersuchungen an Bodenproben (YOSHINARI und KNOWLES 1976) und Reinkulturen denitrifizierender Bakterien (BALDERSTONE et al. 1976) wurde beobachtet, daß Acetylen diesen Effekt über einen weiten Konzentrationsbereich ausübt. Er wird kurz "Acetylen-Block" genannt. Da die Denitrifikation mit  $N_2$  als Endprodukt stets über die Zwischentufe des  $N_2O$  abläuft (PAYNE 1981), entspricht die Akkumulationsrate von  $N_2O$  unter Einwirkung von Acetylen der Denitrifikationsrate. Die Messung von kleinen Unterschieden im  $N_2O$ -Gehalt ist wesentlich einfacher als die von entsprechenden Veränderungen des  $N_2$ -Gehaltes, weil der Gehalt in der Atmosphäre an

$N_2O$  nur ca. 0.3 Volumen-ppm beträgt, an Stickstoff sind es 79 Volumenprozent; vor diesem hohen Hintergrund sind kleine Veränderungen der Menge dieses Gases nicht zu erfassen.

SÖRENSEN (1978b) stellte als erster Denitrifikationsraten vor, die mit der Acetylen-Block-Methode an marinen Sedimenten ermittelt wurden. Indem er mit Acetylen gesättigtes Wasser von der Seite in Sedimentkerne mit intakter natürlicher Schichtung einspritzte, bewahrte er in seinen Experimenten weitgehend die für den Ablauf der Denitrifikation so wichtige räumliche Verteilung redoxrelevanter Komponenten. Er beobachtete eine vollständige Wirksamkeit des Acetylen-Blocks in einem Konzentrationsbereich von 0.8-10 Prozent der Sättigung. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz der Technik in ungestörten Sedimentkernen, weil sich hier ein Einbringen in einheitlichen Konzentrationen verbietet - dazu müßte das Acetylen eingemischt werden, was aber den Sedimentaufbau zerstören würde.

Einige Nebenwirkungen und Unzulänglichkeiten des Acetylen-Block-Verfahrens sind bekannt geworden, die seinen Einsatz begrenzen (KNOWLES 1982, TAYLOR 1983). Die folgenden vier Punkte sind bei seinem Einsatz in Sedimenten zu beachten (auf Seite 19 und in Abschnitt 2.3.3 wird behandelt, wie das in dieser Arbeit geschah).

Eine wichtige Beobachtung ist, daß durch Acetylen auch die Nitrifikation unterdrückt wird (HYNES und KNOWLES 1978, SHIMEL et al. 1984). In einem System, in dem die Denitrifikation auf die Nachlieferung von Nitrat aus diesem Vorgang angewiesen ist, wird dessen Verbrauch im Zuge der Denitrifikation schließlich das vorhandene Nitrat erschöpfen, womit auch die Denitrifikation aufhört.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen von Nitrat konnte eine Denitrifikation mit einem Isotopenverfahren nachgewiesen werden, wo nach dem Acetylenblock keine stattfand (KASPAR et al. 1981). Auch OREMLAND et al. (1984) und SLATER und CAPONE (1989) beobachteten, daß Nitrat in hohen Konzentrationen vorhanden sein muß (> ca.  $10\mu M$ ), um die Denitrifikation mit dem Acetylen-Block nachweisen zu können.

Über eine weitere wichtige Einschränkung berichten TAM und KNOWLES (1979). Bei Anwesenheit von Sulfid kann auch in Gegenwart von Acetylen das  $N_2O$  weiterreduziert werden (siehe auch SÖRENSEN et al. 1980, 1987). SLATER und CAPONE (1989) beobachteten einen solchen Effekt des Sulfids nicht.

KASPAR (1982) berichtet schließlich, daß mit zunehmendem Gehalt an organischer Substanz im Untersuchungsmaterial auch zunehmende Acetylen-Konzentrationen notwendig waren (bis zur Sättigung), um die Reduktion des  $N_2O$  vollständig zu verhindern.

### 2.3.2 Durchführung der Messungen nach dem Acetylen-Block-Verfahren

Grundlage der Messungen ist im wesentlichen das auf die Arbeit von SÖRENSEN (1978b) aufbauende Verfahren, wie es bei ANDERSEN et al. (1984) beschrieben ist. In einigen Punkten wurde von dieser Vorlage abgewichen:

Die Inkubationszeiten wurden auf 0.5-1.5 Stunden (gegenüber bis zu 9 Stunden) verkürzt, um eine mögliche Nitratzehrung gering zu halten. Das überstehende Wasser wurde nicht gerührt, um keine schwer kontrollierbare Nebenbedingung in die Untersuchung einzuführen. Das Acetylen wurde in Brackwasser statt in destilliertem Wasser gelöst zugegeben, um den natürlichen Bedingungen besser zu entsprechen. Die Inkubation wurde mit konzentrierter Kalilauge (HAINES et al. 1981) statt mit  $\text{HgCl}_2$ -Lösung abgebrochen, letzteres erwies sich als schlecht wirksam, eine weitere  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion wurde dadurch nur stark vermindert, durch KOH aber vollständig unterdrückt. Der Einsatz von KOH hatte zwei weitere Vorteile: Es war nicht nötig, die Gasphase in evakuierte Glasgefäße umzufüllen (Sparen eines Arbeitsschrittes und damit auch einer Fehlerquelle). Außerdem trat auf diese Weise kein  $\text{CO}_2$  in der Gasphase auf, das eine dem  $\text{N}_2\text{O}$  sehr ähnliche Retentionszeit hat und in der gaschromatographischen Analyse stört (siehe Bild 4). Der Arbeitsgang war im einzelnen wie folgt:

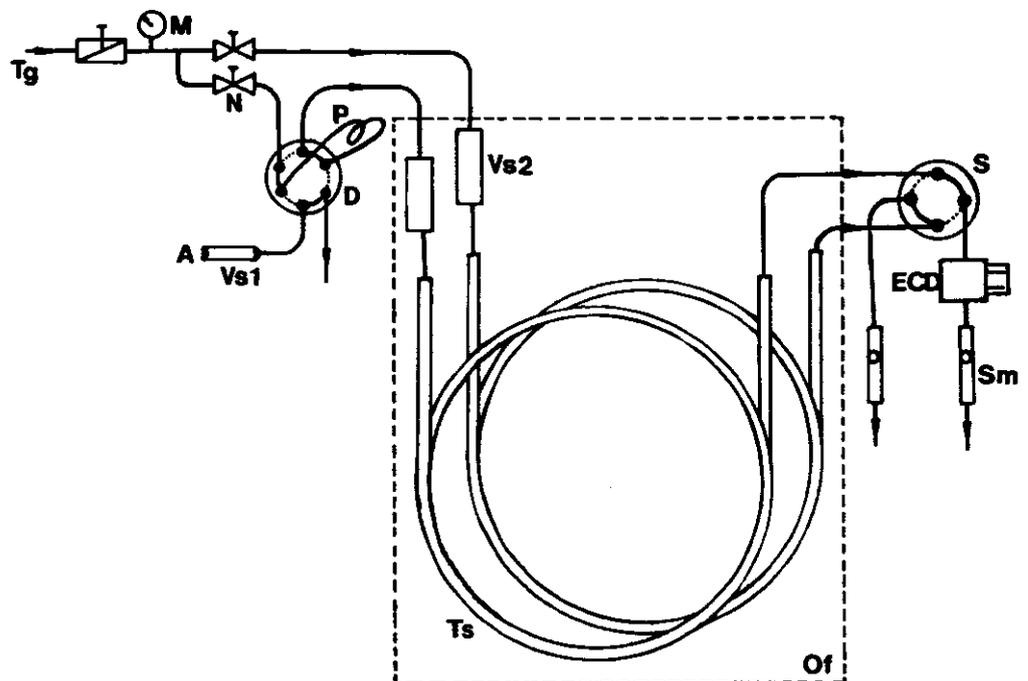
Die auf See in Plexiglas-Stechrohren (Innendurchmesser 3.6cm, Wandstärke 2mm, Länge 20cm) entnommenen Sedimentkerne enthielten ca. zwei Drittel Sediment und ein Drittel Kontaktwasser. Sie wurden auf dem Schiff bei der gemessenen in-situ-Temperatur gehältert und im Labor spätestens sechs Stunden nach der Entnahme weiterverarbeitet. Über seitliche mit Silikon-Dichtmasse verschlossene Löcher im Rohr wurde Acetylen-gesättigtes Wasser (mit einem der Salinität des Brackwassers entsprechenden NaCl-Gehalt) mit einer Injektionskanüle in das Sediment eingebracht; und zwar wurde in Tiefenschritten von 0.5cm jeweils viermal mit 50 $\mu\text{l}$  in verschiedene Richtungen eine Spur in den Kern gelegt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Acetylens zu gewährleisten. Je nach Wassergehalt der Sedimente wurde so eine durchschnittlich 5-10 prozentige Sättigung des Porenwassers mit Acetylen erreicht. Das überstehende Wasser und ein eventuell vorhandener Luftraum darüber wurden mit Acetylen-gesättigtem Wasser bzw. Acetylen auf 10-prozentige Sättigung gebracht. Das Acetylen hatte den Reinheitsgrad 4.6 (entspr. 99.996%, Lieferant Fa. Messer Griesheim).

Auf diese Weise wurden pro Standort 9 Sedimentkerne behandelt und bei je dreien die Inkubation mit Acetylen (weiterhin bei in-situ-Temperatur) nach einer halben, einer bzw. anderthalb Stunden abgebrochen. Dies geschah, indem das Sediment mit einem wasserdicht mit dem Stechrohr schließendem Stempel von unten aus dem Rohr ausgetrieben und oben zentimeterweise abgeschnitten wurde. Die Sedimentscheiben wurden sofort in gasdichte 50ml-Gefäße (Gläser für 50 g Schwartzau-Marmelade mit Metalldeckel) überführt und diese verschlossen. In den Gefäßen waren je 3ml konzentrier-

ter Kalilauge (eingestellt auf die Dichte  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ ) vorgelegt, die jede weitere  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion wirkungsvoll unterband. Dessen Gehalte blieben über mehrere Tage stabil (für 10 Tage getestet, siehe auch Tabelle 2).

Durch kräftiges Schütteln gleich nach dem Verschließen wurde die Verteilung der Kalilauge in der Probe gewährleistet, auch nach Anpassung der Temperatur in den Gefäßen auf die Temperatur des Meßlabors wurde mehrfach geschüttelt, um die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes der Gase zwischen Flüssigkeit und Gasraum innerhalb der Gefäße zu erleichtern. Aus dem Gasraum wurde dann nach Phasenequilibration mit einer gasdichten Spritze durch ein in den Metaldeckel des Gefäßes eingelassenes Septum eine Gasprobe entnommen und deren  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt gaschromatographisch bestimmt.

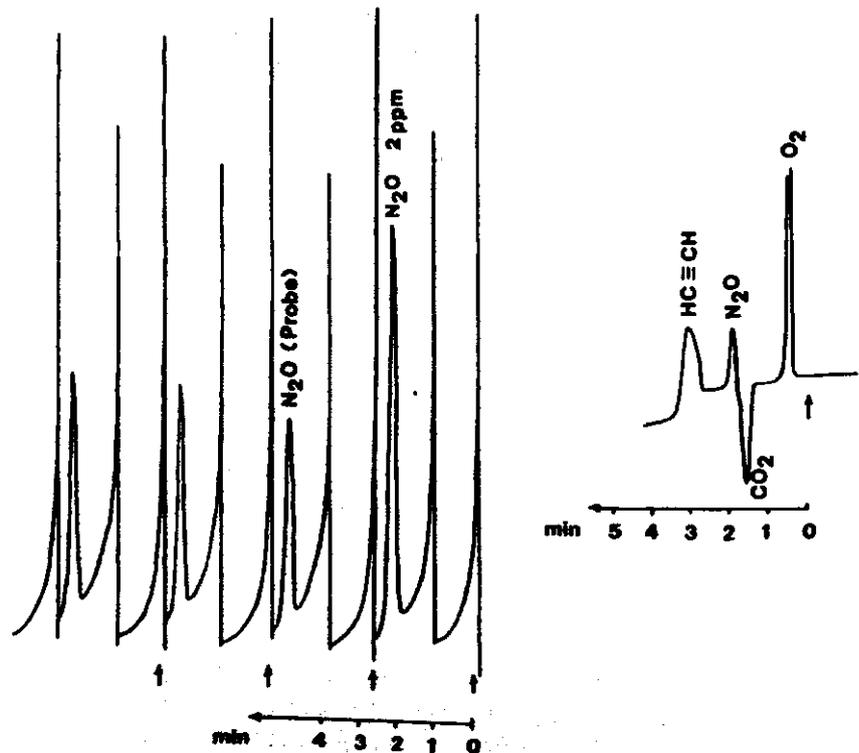
Es wurde ein in geeigneter Weise umgebauter Hewlett-Packard Gaschromatograph mit ECD (=Electron Capture Detector, Elektroneneinfangdetektor) benutzt; sein Aufbau ist in Bild 3 dargestellt (ähnlich KASPAR und TIEDJE 1980).



**Bild 3:** Aufbau des für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen benutzten Gaschromatographen (Tg: Trägergasversorgung, M: Manometer, N: Nadelventile, A: Luer-Anschluß für Probenaufnahme, Vs1: auswechselbare, Vs2: fest installierte Vorsäule mit Trockenmittel, D: Dosierventil, P: Probenschleife Ts: Trennsäule, Of: Ofen, S: Säulen-Schaltventil, ECD: Detektor, Sm: Strömungsmesser)

Die Probe wurde über ein Dosierventil auf die Trennsäule aufgegeben; durch eine 250 $\mu\text{l}$ -Probenschleife wurde ein exakt reproduzier-

bares Aufgabevolumen sichergestellt. Am Aufgabestutzen war eine austauschbare Vorsäule, die als Trocknungsmittel Magnesiumperchlorat enthielt, angebracht; vor der Trennsäule war eine Vorsäule mit demselben Material fest installiert, um keine Feuchtigkeit auf die Trennsäule gelangen zu lassen. Die Trennsäule war mit Porapak-Q, 80-100 mesh, gepackt, 1.8m lang und ein Achtelzoll stark. Sie wurde bei 40°C temperiert, der  $^{63}\text{Ni}$ -Detektor bei 300°C. Trägergas war Stickstoff der Qualität 5.0 (Fa. Messer Griesheim). Unmittelbar vor dem Detektor war ein Ventil angebracht, mit dem der Gasstrom der analytischen Säule gegen einen parallelen Gasstrom gleicher Größe vertauscht werden konnte; dies war nötig, damit kein Sauerstoff und kein Acetylen in den Detektor gelangten - die jeweiligen Peaks wurden weggeschaltet und nur der  $\text{N}_2\text{O}$ -Peak in den Detektor gelassen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß sonst der hohe Sauerstoffgehalt der Gasproben zu einer Drift der Basislinie führte und die Empfindlichkeit der Detektion veränderte. Acetylen setzt die Detektorempfindlichkeit stark herab, wahrscheinlich durch Bildung von Verbindungen mit dem Nickel (Ni-Acetylide, OREMLAND pers. comm.).  $\text{CO}_2$ , das eine dem  $\text{N}_2\text{O}$  ähnliche Retentionszeit in Porapak-Q hat und im Chromatogramm stören würde, trat in den Proben nicht auf, weil es bei dem hohen pH-Wert (Kalilauge) gebunden war. In Bild 4 sind Chromatogramme abgebildet, die die genannten Effekte zeigen.



**Bild 4:** Chromatogramme. Oben rechts: Probe ohne KOH-Behandlung, die den nach unten gerichteten Peak für  $\text{CO}_2$  zeigt, und ohne Schaltung des Säulenventils, also mit Peaks auch für Sauerstoff und Acetylen. Das andere Chromatogramm ist aus dem Meßbetrieb, nur der  $\text{N}_2\text{O}$ -Peak ist jedes Mal "ausgeschnitten".

Die Chromatogramme wurden auf einem Analogschreiber registriert und durch Messen der Peakhöhen ausgewertet. Zwischen den Messungen der Proben wurden aus definierten Standards (Lieferung durch Fa. Messer Griesheim) hergestellte Eich-Gasgemische regelmäßig mitgemessen (ca. alle 5-10 Messungen). Der N<sub>2</sub>O-Gehalt der jeweiligen Probe in nmol pro cm<sup>3</sup> wurde nach Formel (2) errechnet:

$$((MW - 0.36) * GasVol + MW * 0.56 * FlVol) * 0.0449/SedVol \quad (2)$$

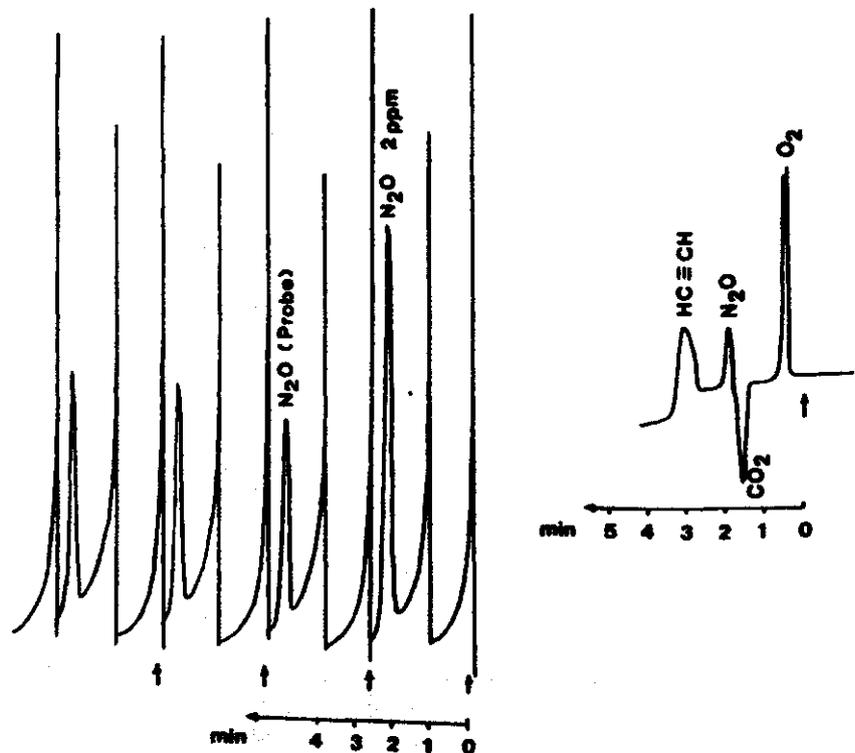
mit:

- MW = Meßwert, gemessene N<sub>2</sub>O-Konzentration in Volumen-ppm
- GasVol = Volumen der Gasphase in den gasdichten Gefäßen
- FlVol = Volumen der flüssigen Phase in den gasdichten Gefäßen
- SedVol = Volumen des Sedimentes, errechnet aus Gewichts-differenz vor und nach Sedimentzugabe und der Dichte des Sediments (s.u.)
- 0.36 = N<sub>2</sub>O-Gehalt der Laborluft in Volumen-ppm
- 0.56 = Verteilungskoeffizient zwischen flüssiger und Gasphase (s.u.)
- 0.0449 = Umrechnungsfaktor Volumen-ppm auf nmol/l für N<sub>2</sub>O (nach Angaben von WEISS und PRICE 1980).

Der Meßwert, MW in (2), ist der Gehalt der Gasphase in den gasdichten Gefäßen an N<sub>2</sub>O in Volumen-ppm, der durch Vergleich der gemessenen Gasproben mit Standard-Gasgemischen ermittelt wurde. Der N<sub>2</sub>O-Gehalt der Gasphase in den Probengefäßen ergibt sich aus dem N<sub>2</sub>O-Gehalt der beim Abfüllen der Sedimentprobe mit eingeschlossenen Laborluft, der 0.36 Volumen-ppm betrug, und dem sich aus dem Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase ergebenden Anteil des in der Sedimentprobe enthaltenen N<sub>2</sub>O, der bis zum Phasengleichgewicht in die Gasphase übergetreten ist. Um den N<sub>2</sub>O-Gehalt der Sedimentprobe zu errechnen, muß davon die Menge dieses Gases, die aus der Laborluft stammt, abgezogen werden; der in der flüssigen Phase gemäß dem Verteilungsgleichgewicht verbliebene Anteil muß zugezählt werden. Dazu ist die Kenntnis der Volumina der entsprechenden Phasen und die des Verteilungsgleichgewichts des Gases zwischen flüssiger und Gasphase unter den auftretenden Bedingungen nötig.

Das Gesamtvolumen jedes verwendeten Probengefäßes wurde durch Differenzwägung der leeren bzw. mit Wasser gefüllten Gefäße ermittelt. Das Volumen der flüssigen Phase ergibt sich aus dem Volumen der Probe, multipliziert mit deren Porosität, vermehrt um das Volumen (3ml) der zum Abtöten der Probe verwendeten konzentrierten KOH-Lösung. Das Volumen der Probe seinerseits wurde aus der Gewichts-differenz zwischen den leeren und den mit Probe gefüllten Gefäße (= Probengewicht), multipliziert mit der Dichte der Probe, errechnet. Die Dichte wiederum errechnet sich (ähnlich wie bei der Bestimmung der Porosität) aus deren Wassergehalt nach Formel (3). Das Volumen der Gasphase in den Probengefäßen ist das Gesamtvolumen vermindert um das Volumen der Probe und der 3 ml an KOH-Lösung.

bares Aufgabevolumen sichergestellt. Am Aufgabestutzen war eine austauschbare Vorsäule, die als Trocknungsmittel Magnesiumperchlorat enthielt, angebracht; vor der Trennsäule war eine Vorsäule mit demselben Material fest installiert, um keine Feuchtigkeit auf die Trennsäule gelangen zu lassen. Die Trennsäule war mit Porapak-Q, 80-100 mesh, gepackt, 1.8m lang und ein Achtelzoll stark. Sie wurde bei 40°C temperiert, der  $^{63}\text{Ni}$ -Detektor bei 300°C. Trägergas war Stickstoff der Qualität 5.0 (Fa. Messer Griesheim). Unmittelbar vor dem Detektor war ein Ventil angebracht, mit dem der Gasstrom der analytischen Säule gegen einen parallelen Gasstrom gleicher Größe vertauscht werden konnte; dies war nötig, damit kein Sauerstoff und kein Acetylen in den Detektor gelangten - die jeweiligen Peaks wurden weggeschaltet und nur der  $\text{N}_2\text{O}$ -Peak in den Detektor gelassen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß sonst der hohe Sauerstoffgehalt der Gasproben zu einer Drift der Basislinie führte und die Empfindlichkeit der Detektion veränderte. Acetylen setzt die Detektorempfindlichkeit stark herab, wahrscheinlich durch Bildung von Verbindungen mit dem Nickel (Ni-Acetylide, OREMLAND pers. comm.).  $\text{CO}_2$ , das eine dem  $\text{N}_2\text{O}$  ähnliche Retentionszeit in Porapak-Q hat und im Chromatogramm stören würde, trat in den Proben nicht auf, weil es bei dem hohen pH-Wert (Kalilauge) gebunden war. In Bild 4 sind Chromatogramme abgebildet, die die genannten Effekte zeigen.



**Bild 4:** Chromatogramme. Oben rechts: Probe ohne KOH-Behandlung, die den nach unten gerichteten Peak für  $\text{CO}_2$  zeigt, und ohne Schaltung des Säulenventils, also mit Peaks auch für Sauerstoff und Acetylen. Das andere Chromatogramm ist aus dem Meßbetrieb, nur der  $\text{N}_2\text{O}$ -Peak ist jedes Mal "ausgeschnitten".

Die Chromatogramme wurden auf einem Analogschreiber registriert und durch Messen der Peakhöhen ausgewertet. Zwischen den Messungen der Proben wurden aus definierten Standards (Lieferung durch Fa. Messer Griesheim) hergestellte Eich-Gasgemische regelmäßig mitgemessen (ca. alle 5-10 Messungen). Der N<sub>2</sub>O-Gehalt der jeweiligen Probe in nmol pro cm<sup>3</sup> wurde nach Formel (2) errechnet:

$$((MW - 0.36) * GasVol + MW * 0.56 * FlVol) * 0.0449/SedVol \quad (2)$$

mit:

MW = Meßwert, gemessene N<sub>2</sub>O-Konzentration in Volumen-ppm

GasVol = Volumen der Gasphase in den gasdichten Gefäßen

FlVol = Volumen der flüssigen Phase in den gasdichten Gefäßen

SedVol = Volumen des Sedimentes, errechnet aus Gewichts-differenz vor und nach Sedimentzugabe und der Dichte des Sediments (s.u.)

0.36 = N<sub>2</sub>O-Gehalt der Laborluft in Volumen-ppm

0.56 = Verteilungskoeffizient zwischen flüssiger und Gasphase (s.u.)

0.0449 = Umrechnungsfaktor Volumen-ppm auf nmol/l für N<sub>2</sub>O (nach Angaben von WEISS und PRICE 1980).

Der Meßwert, MW in (2), ist der Gehalt der Gasphase in den gasdichten Gefäßen an N<sub>2</sub>O in Volumen-ppm, der durch Vergleich der gemessenen Gasproben mit Standard-Gasgemischen ermittelt wurde. Der N<sub>2</sub>O-Gehalt der Gasphase in den Probengefäßen ergibt sich aus dem N<sub>2</sub>O-Gehalt der beim Abfüllen der Sedimentprobe mit eingeschlossenen Laborluft, der 0.36 Volumen-ppm betrug, und dem sich aus dem Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase ergebenden Anteil des in der Sedimentprobe enthaltenen N<sub>2</sub>O, der bis zum Phasengleichgewicht in die Gasphase übergetreten ist. Um den N<sub>2</sub>O-Gehalt der Sedimentprobe zu errechnen, muß davon die Menge dieses Gases, die aus der Laborluft stammt, abgezogen werden; der in der flüssigen Phase gemäß dem Verteilungsgleichgewicht verbliebene Anteil muß zugezählt werden. Dazu ist die Kenntnis der Volumina der entsprechenden Phasen und die des Verteilungsgleichgewichts des Gases zwischen flüssiger und Gasphase unter den auftretenden Bedingungen nötig.

Das Gesamtvolumen jedes verwendeten Probengefäßes wurde durch Differenzwägung der leeren bzw. mit Wasser gefüllten Gefäße ermittelt. Das Volumen der flüssigen Phase ergibt sich aus dem Volumen der Probe, multipliziert mit deren Porosität, vermehrt um das Volumen (3ml) der zum Abtöten der Probe verwendeten konzentrierten KOH-Lösung. Das Volumen der Probe seinerseits wurde aus der Gewichts-differenz zwischen den leeren und den mit Probe gefüllten Gefäße (= Probengewicht), multipliziert mit der Dichte der Probe, errechnet. Die Dichte wiederum errechnet sich (ähnlich wie bei der Bestimmung der Porosität) aus deren Wassergehalt nach Formel (3). Das Volumen der Gasphase in den Probengefäßen ist das Gesamtvolumen vermindert um das Volumen der Probe und der 3 ml an KOH-Lösung.

$$\text{Dichte} = (\text{TrGew} * 2.6 + (\text{NaGew} - \text{TrGew}) * 1.015) / \text{NaGew} \quad (3)$$

mit:

TrGew = Trockengewicht

NaGew = Naßgewicht

2.6 = Dichte der festen Phase (Dichte von Quarz - 0.5 gcm<sup>-3</sup>, nach BERNER 1971)

1.015 = Dichte von Brackwasser mit S = 20 bei 20°C, nach DIETRICH et al. 1975)

Der Verteilungskoeffizient des N<sub>2</sub>O zwischen Gasphase und flüssiger Phase wurde für Gemische aus der verwendeten KOH-Lösung und Brackwasser, wie sie in den Proben auftreten (dort: Porenwasser/KOH-Lösung), bestimmt. Je nach Porosität der Sedimentproben kommen in den Ansätzen ca. 4 - 9ml Porenwasser auf die 3ml vorgelegter Kalilauge (ca. 10 cm<sup>3</sup> Sediment mit Porositäten von 0.4 bis 0.9). In einer Versuchsreihe wurden Probengefäße mit 3ml KOH-Lösung und zusätzlich 4ml, 6ml bzw. 8ml Brackwasser, beide durch Ausblasen mit reinem Stickstoff von N<sub>2</sub>O befreit, gefüllt und verschlossen. Anschließend wurden unterschiedliche, definierte Mengen an N<sub>2</sub>O-Eichstandard zugegeben, um Konzentrationen dieses Gases zu erreichen, wie sie auch in den Proben auftraten. Nach mehrfachem Schütteln zur Phasenäquibrierung wurde der N<sub>2</sub>O-Gehalt in der Gasphase gemessen. Der in der flüssigen Phase befindliche Anteil wurde aus der Differenz des zugegebenen und des in der Gasphase befindlichen Gases errechnet. Das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen ist der Verteilungskoeffizient (Tabelle 2).

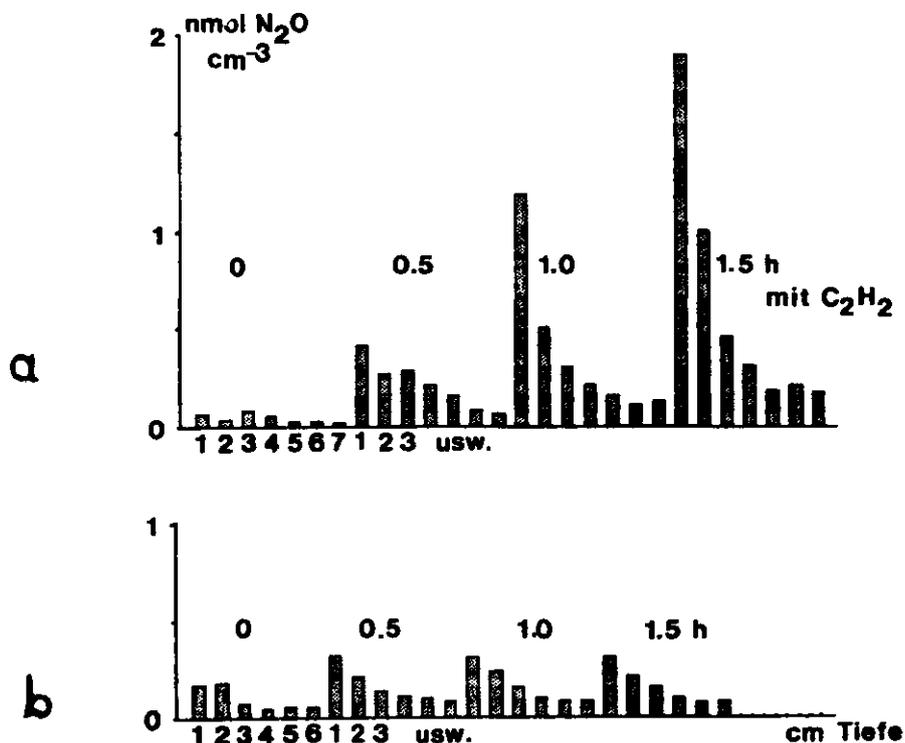
Tabelle 2: Verteilungsgleichgewichte zwischen flüssiger und Gasphase für N<sub>2</sub>O bei verschiedenen Brackwasser/KOH-Mischungen und Gas-Dichtigkeit der Marmeladengläser. BW = Brackwasser, S = 19; KOH : KOH-Lösung, o = 1.14 g/ml. Temperatur 20-21°C

Verhältnis BW/KOH	N <sub>2</sub> O in Gasphase, ppm	Vert.- koeff.	Standard- dev. (n = 6)	N <sub>2</sub> O in Gasphase nach 5d	N <sub>2</sub> O in Gasphase nach 10d
8ml/3ml	2.72	0.64	0.12	2.70	2.49
	4.82	0.54	0.10	4.80	4.58
6ml/3ml	2.74	0.52	0.08	2.70	2.64
	4.78	0.54	0.07	4.72	4.55
4ml/3ml	2.86	0.61	0.15	2.83	2.59
	5.01	<u>0.53</u>	0.11	5.01	4.61
Durchschnitt:		0.56			

Innerhalb der Streubreite der Werte ist kein Unterschied zwischen den Mengenverhältnissen Brackwasser/KOH-Lösung zu erkennen, folglich wurde für alle Berechnungen, unabhängig von der Porosität der untersuchten Sedimente, der Wert von 0.56 verwendet. Gleichzeitig wurde die Versuchsreihe zur Bestimmung des Verteilungsgleichgewichts dazu benutzt, die Dichtigkeit der verwendeten

Probengefäße zu überprüfen, indem die  $N_2O$ -Konzentrationen in den Gefäßen nach fünf Tagen und noch einmal nach zehn Tagen erneut gemessen wurden. Die beiden rechten Spalten in Tabelle 2 zeigen die Ergebnisse dieses Teils der Versuchsreihe. Die Gefäße hielten das Gas über die Zeit von zehn Tagen nicht vollständig, aber die Verluste sind äußerst gering. Da die Proben stets so bald wie möglich nach ihrem Abfüllen, d.h. am Tag der Ausfahrt, am nächsten und bei großer Probenzahl auch am übernächsten Tag und nur in Ausnahmen noch am dritten Tag nach dem Abfüllen gemessen wurden, wurden die Gefäße als gasdicht betrachtet, also keine Gasverluste während der Lagerung der eingeschlossenen Proben berücksichtigt (Fehler bei drei Tagen Aufbewahrung < 3%)

Die Differenz zwischen den  $N_2O$ -Gehalten in den Proben nach den verschiedenen Inkubationszeiten (Mittelwert aus drei Parallelkerne) und den Gehalten dreier Parallelkerne ohne Acetylenbehandlung (Ausgangsgehalt der Proben) ergab die Akkumulationsrate für  $N_2O$  über die Zeit. In Bild 5 werden Beispiele für die Akkumulation des  $N_2O$  während der Inkubationsintervalle gezeigt.



**Bild 5:** Akkumulation von  $N_2O$  in Sedimentproben unter der Einwirkung von Acetylen. a) schlickiger Sand mit über die 1.5 h annähernd konstanter Akkumulationsrate; b) Schlick mit nach 0.5 h absinkender Akkumulationsrate

Im Fall (a) steigen die  $N_2O$ -Gehalte in allen Sedimenttiefen etwa gleichmäßig mit zunehmender Inkubationszeit, d.h. die  $N_2O$ -Akkumulationsrate ist über alle untersuchten Zeitintervalle

konstant. Bei längerer Inkubationszeit muß sie sinken, wenn nach und nach der Nitratvorrat in der Probe durch Umwandlung in  $N_2O$  abgebaut wird und die Nachlieferung von Nitrat aus der Nitrifizierung behindert ist. Die Inkubationszeit muß kurz genug sein, daß dieser Effekt nicht zum Tragen kommt. In vielen Proben konnten nach einer Stunde, in manchen schon nach einer halben Stunde abnehmende Akkumulationsraten beobachtet werden (Fall b). Dort ist eine Erschöpfung des Nitrats während der längeren Inkubationszeiten wahrscheinlich, zumal diese Beobachtung nur an solchen Proben gemacht wurde, die einen niedrigen Nitrat-Ausgangsgehalt hatten (das waren die Schlicke). Für die Berechnung der Denitrifikationsraten wurden dann nur die Inkubationszeiten vor dem Abfall der  $N_2O$ -Akkumulationsraten berücksichtigt.

### 2.3.3 Versuche zur Prüfung der Wirksamkeit des eingesetzten Verfahrens

Um sicherzustellen, daß das eingesetzte Verfahren brauchbare Ergebnisse liefert, wurden einige Versuche durchgeführt. Diese betreffen die Wiederfindungsrate von  $N_2O$  und die Wirksamkeit des Acetylen-Blocks bei den verwendeten Acetylen-Konzentrationen, insbesondere mit Blick auf die aus der Literatur bekannten Möglichkeiten der Unwirksamkeit des Acetylen-Blocks.

#### Wiederfindungsrate des $N_2O$

Wenn Gase gemessen werden sollen, muß beachtet werden, daß sie im Analysengang nicht unbemerkt entweichen. Die hinreichende Gasdichtigkeit der Gefäße, in denen die abgetöteten Proben bis zur Messung aufbewahrt wurden, wurde schon oben dokumentiert. Ob während der Inkubationszeit der Sedimentkerne mit dem Acetylen und während der Oberführung der Sedimentproben in die gasdichten Gefäße Verluste an  $N_2O$  durch Diffusion in die Umgebung auftraten, wurde in einem Versuch überprüft. Dazu wurden definierte Mengen an  $N_2O$  in Sedimentkerne gegeben und nach Wartezeiten von bis zu drei Stunden diese Sedimentkerne dem normalen Analysengang unterzogen. Um dabei Verluste des  $N_2O$  durch biotische Transformationen auszuschließen, war das Sediment vorher sterilisiert worden (eine Stunde bei  $120^\circ C$  autoklaviert). Das  $N_2O$  wurde auf dieselbe Weise wie sonst das Acetylen zugegeben; mit Standard- $N_2O$ -Gasmischung äquilibriertes Brackwasser wurde in aliquoten Mengen in die für die Acetylenzugabe vorgesehenen Löcher eingespritzt. Tabelle 3 enthält die eingesetzten Mengen, die Zeiten, über die das  $N_2O$  in den Kernen belassen wurde, und schließlich die in den Unterproben gemessenen Konzentrationen dieses Gases. Die Wiederfindungsraten liegen sehr dicht bei 100 Prozent. Dies und die Tatsache, daß auch die Aufbewahrungsgefäße der Proben gasdicht waren, zeigt, daß im Analysengang keine nennenswerten Verluste des zu messenden  $N_2O$  auftraten.

**Tabelle 3: Wiederfindungsrate von N<sub>2</sub>O in Sedimentkernen**

Ausgangs- Konzentration nmol/ml	Zugabe nmol/ml	Gesamt- Konzentration nmol/ml	Zeit h	gemessene Konzentration nmol/ml	Standard- abweichung (n = 6)
0.012	0.057	0.069	1	0.071	0.006
"	"	"	2	0.061	0.008
"	"	"	3	0.064	0.009
"	0.114	0.126	1	0.126	0.020
"	"	"	2	0.117	0.021
"	"	"	3	0.123	0.011

#### Wirksamkeit des Acetylenblockes

Die Zugabe des Acetylen war darauf angelegt, eine Konzentration von 5-10% der Sättigungskonzentration im Porenwasser der behandelten Sedimente zu erreichen. Seine Zugabe über Kanülen führt aber zu einer ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung im Sediment; es wird in den behandelten Kernen neben Bereichen mit sehr hohen Acetylen-Konzentrationen (in der unmittelbaren Umgebung der Einstichstellen) auch solche geben, in denen die Acetylen-Konzentrationen nur sehr gering sind. Der Anhaltswert von 5-10% gilt nur im Durchschnitt. Während es nach der Literatur keine Obergrenze der Acetylen-Konzentration für eine vollständige Unterbindung der Bildung von elementarem Stickstoff aus N<sub>2</sub>O gibt, gibt es für verschiedene Sedimente ermittelte Untergrenzen (SØRENSEN 1978b, KASPAR 1982).

Um zu prüfen, ob die hier verwendete Menge an Acetylen ausreichend war, das heißt an jeder Stelle der behandelten Kerne die Mindestkonzentration für einen wirksamen Acetylenblock überschritten war, wurde die Menge zugegebenen Acetylen-gesättigten Wassers variiert. Ergibt eine höhere und dabei besser verteilte Zugabe von Acetylen-gesättigtem Wasser keine höheren N<sub>2</sub>O-Akkumulationsraten als die Standardbehandlung, so ist diese ausreichend. Daß dies der Fall war, zeigt Tabelle 4; schon eine um die Hälfte verringerte Acetylen-Zugabe bewirkt annähernd dieselbe N<sub>2</sub>O-Akkumulation in den untersuchten Proben. Dabei wurden für diese Untersuchungen Schlicksedimente gewählt, weil sie den höchsten Porenwassergehalt haben, das Acetylen dort also am stärksten verdünnt wird und so am ehesten eine Mindestkonzentration unterschritten werden kann. Außerdem sind sie die an organischer Substanz reichsten untersuchten Sedimente und verlangen am ehesten eine höhere Acetylenkonzentration (KASPAR 1982).

In verschiedene Sedimentkerne wurde nach der Acetylenzugabe zusätzlich N<sub>2</sub>O in definierten Mengen (wie im Versuch mit sterilisiertem Sediment, s.o.) eingespritzt. Ist der Acetylen-Block vollständig, so muß dies zusätzliche N<sub>2</sub>O über die Inkubationszeit erhalten bleiben, also am Ende sich dort das aufgrund der Deni-

**Tabelle 4:** Einfluß der Menge in die Sedimentkerne (von G19, 15.7.1987) gegebenen Acetylen auf die N<sub>2</sub>O-Akkumulation, Mittelwerte aus je drei Parallelen

Tiefe cm	N <sub>2</sub> O-Akk. (nmol cm <sup>-3</sup> ) nach 0.5h Einwirkung von		
	100µl	200µl	400µl C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup> *)
0-1	0.039	0.044	0.040
1-2	0.014	0.018	0.021
2-3	0.017	0.018	0.015
3-4	0.011	0.018	0.015
4-5	0.009	0.017	0.011
5-6	0.002	0.003	0.008
6-7	0.002	0.003	0.000

\*) d.i. mit Acetylen gesättigtes Brackwasser

trifikation unter Acetylen-Einwirkung akkumulierte N<sub>2</sub>O plus die zugegebene Menge finden. Anders ausgedrückt: Die mit Acetylen behandelten Sedimente müssen sich hinsichtlich des zugegebenen N<sub>2</sub>O wie sterilisierte Sedimente verhalten.

Die Parameter dieser Versuche und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten. Es zeigte sich, daß der Acetylen-Block zufriedenstellend wirkte. Außerdem werden durch die auch hier guten Wiederfindungsraten die Versuche mit dem sterilisierten Sediment bestätigt.

**Tabelle 5:** N<sub>2</sub>O, Konstanz der Konzentrationen unter Einwirkung von Acetylen

Zugabe nmol/ml	Sediment	gemessene minus akkumulierte Konzentration nmol/ml	Standardabw.
0.057	G17	0.054	0.010 (n=21)
0.057	B28	0.057	0.009 (n=15)

Die recht hohen Standardfehler in den in den Tabellen 3 und 5 sind sicher hauptsächlich durch die Schwierigkeit bedingt, das in Wasser gelöste N<sub>2</sub>O gleichmäßig in die Sedimentkerne einzubringen. Die gute Präzision des Meßverfahrens zeigt sich in den fast 100-prozentigen Wiederfindungsraten bei Berücksichtigung vieler Proben. Die Reproduzierbarkeit der N<sub>2</sub>O-Messung sollte wesentlich besser sein als in den Versuchen zur Wiederfindungsrate und zur Vollständigkeit des Acetylen-Blocks, denn beim Messen von Proben entfällt ja die Fehlerquelle des Einbringens von N<sub>2</sub>O in die Kerne.

## 2.4 Weitere Untersuchungen

### 2.4.1 Sauerstoffzehrung

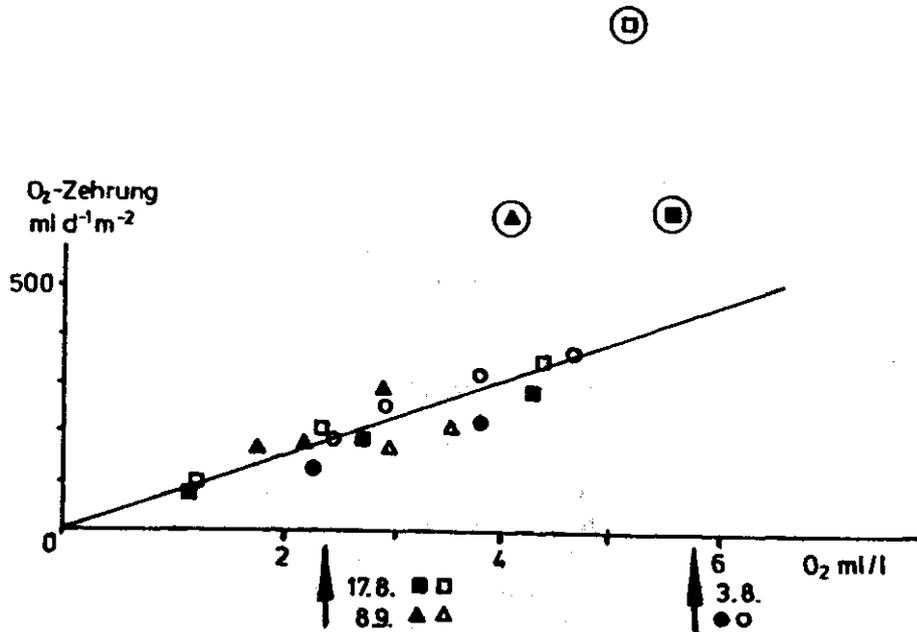
Der oxidative Abbau von organischer Materie des Sediments führt zur Aufnahme von Sauerstoff aus dem überstehenden Wasser: zur Sauerstoffzehrung. Daran sind eine Reihe heterotropher Prozesse beteiligt: Atmung von Fauna und Mikroorganismen, aber indirekt auch fermentative Prozesse und Atmung mit anderen Elektronenakzeptoren als Sauerstoff (z.B. Sulfatatmung), sofern ihre reduzierten Reaktionsprodukte innerhalb des Sediments mit Sauerstoff oxidiert werden. Ebenso trägt die Nitrifizierung als autotropher Prozeß zur Sauerstoffzehrung bei. Sie ist so ein umfassendes Maß des oxidativen Stoffabbaus der Sediment-Biocoenose mit verschiedenen Oxidationsmitteln (HYLLEBERG 1985).

Die Sauerstoffzehrungsraten wurden in dieser Arbeit auch zu dem Zweck gemessen, aus ihnen die Rate des Abbaus organischer Substanz und der damit verbundenen Mineralisierung organisch gebundenen Stickstoffs abzuschätzen. Die dazu durchgeführten Berechnungen sind in Abschnitt 4.1.1 beschrieben; dort wird auch die Gültigkeit dieses Ansatzes diskutiert.

Die Höhe der Sauerstoffzehrung hängt einerseits vom Angebot an verwertbarem organischen Material ab, andererseits vom Sauerstoffangebot im Sediment, das vom Sauerstoffgehalt des überstehenden Wassers und seiner Transportrate ins Sediment abhängt. Außerdem wird sie von der Temperatur beeinflusst, steigende Temperatur führt allgemein zu steigender Stoffwechselaktivität der für die Sauerstoffzehrung verantwortlichen Organismen (KANNEWORFF und CHRISTENSEN 1986). Sie wird allgemein gemessen, indem die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in einer abgeschlossenen Wassermenge über dem Sediment verfolgt wird (POLLEHNE 1980, KANNEWORFF und CHRISTENSEN 1986). Im Verlauf der Messung sinkt dann mit dem abnehmenden Sauerstoffangebot aus dem überstehenden Wasser auch der Sauerstoffverbrauch, die gemessenen Raten müssen auf geeignete Weise auf den Wert umgerechnet werden, der dem Sauerstoffgehalt des Wassers am Standort entspricht.

Durchführung: Kerne des Sediments in Plexiglasrohren von 10cm Durchmesser mit viel überstehendem Wasser (ca. 20cm hoch, entspricht ca. 1.5 Liter) wurden unter Luftabschluß (Deckel mit Gummi-Dichtring) bei Standorttemperatur inkubiert und mit einem Rührmagneten das überstehende Wasser leicht bewegt. In Intervallen von mehreren Stunden wurden Wasserproben unter Ausschluß einer Kontamination mit Luftsauerstoff in 50-ml-Flaschen abgefüllt (Herabschieben des Deckels und Verdrängung des Wassers durch einen eingelassenen Schlauch) und in den Flaschen der Sauerstoff nach WINKLER (GRASSHOFF et al. 1981) fixiert und bestimmt. Die Sauerstoffzehrung wurde dann unter Berücksichtigung des genauen Zeitintervalls und der Wassermenge über dem Sediment aus der Differenz zweier Messungen errechnet und auf die Oberfläche des Sediments bezogen.

**Bild 6** zeigt, wie die beobachtete Sauerstoffzehrung mit dem sinkenden Sauerstoffgehalt im Wasser der Inkubationsansätze linear abfällt (dem entspricht ein exponentieller Abfall des Sauerstoffgehaltes), diese Beobachtung wurde an allen untersuchten Ansätzen zur Sauerstoffzehrung gemacht. Die Sauerstoffzehrung am Standort wurde durch Interpolation auf den bei der Probennahme gemessenen Sauerstoffgehalt des Bodenwassers ermittelt.



**Bild 6:** Abhängigkeit der gemessenen Sauerstoffzehrungsrate vom Sauerstoffgehalt im überstehenden Wasser. Messungen in je zwei Parallelen am 3.8., 17.8. und am 8.9.1987. Die Pfeile zeigen die jeweils gemessenen Sauerstoffgehalte im Bodenwasser am Standort.

In **Bild 6:** sind die Ergebnisse je zweier Parallelen zu drei Terminen dargestellt. Die außerordentlich gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird aus der geringen Streuung der Meßpunkte um die durch sie gelegte Gerade deutlich. Die stark nach oben abweichenden drei Meßpunkte zeigen, wie (sogar überproportional) groß der Fehler bei der Zehrungsmessung wird, wenn bei geringem Sauerstoffgehalt im Bodenwasser das überstehende Wasser bei der Probennahme mit Sauerstoff angereichert wird und die Zehrung dieses Sauerstoffs mitberücksichtigt wird.

#### 2.4.2 Porosität

Der Anteil des Porenwassers im Sediment wurde durch Differenzwägung im frischen und lufttrockenen Zustand ermittelt. Über die angenommenen spezifischen Gewichte von 2.6 (Dichte von Quarz, um 0.5 gcm<sup>-3</sup> vermindert, nach BERNER 1971) und 1.015 (Wasser mit  $s = 20$ ) für die feste bzw. flüssige Phase wurde der Volumenanteil

des Wassers (Porosität,  $\Phi$ ) nach (4) errechnet.

$$\Phi = \frac{(\text{NaGew} - \text{TrGew}) * 1.015}{(\text{NaGew} - \text{TrGew}) * 1.015 + \text{TrGew} * 2.6} \quad (4)$$

mit:

TrGew = Trockengewicht

NaGew = Naßgewicht

2.6 = Dichte der festen Phase

1.015 = Dichte von Brackwasser mit  $S = 20$  bei  $20^\circ\text{C}$ , nach DIETRICH et al. 1975)

Die Porositäten wurden für jedes Sediment bei jeder Ausfahrt in denselben Tiefenabschnitten wie für die Messung der Porenwasserkomponenten ermittelt, es wurden dazu die Kerne der Ansätze zur Sauerstoffzehrung nach deren Messung benutzt.

#### 2.4.3 Porenwasser

Das Porenwasser zur Bestimmung der ionalen N-Komponenten (Nitrat, Nitrit, Ammonium) wurde bis März 1987 durch Druckfiltration mit 2.5 bar Stickstoff durch Zelluloseacetatfilter (Porenweite  $4.5 \mu\text{m}$ ) gewonnen. Da mit diesem Verfahren die Ausbeute bei sandigen Proben sehr gering war, weil die Sande nur wenig kompressibel sind, wurde ab April 1987 ein anderes Verfahren benutzt: Die Proben wurden zentrifugiert, bei Schlickern bildete das Porenwasser den Überstand, bei schlickigen Sanden und Sanden wurde es unter der Probe in einem Gefäß aufgefangen.

Sedimentproben aus Kernen von 10cm Durchmesser wurden in Scheiben von 0.5-1.5cm Stärke zerlegt (von oben nach unten zwei 0.5-cm-Scheiben, zwei 1-cm Scheiben und der Rest 1.5-cm Scheiben, mindestens acht Tiefen pro Kern) und in Zentrifugenbecher, die unten mit einem Auslaßrüssel versehen waren, gefüllt. Feste Bestandteile wurden durch einen Filterwatte-Pfropf (gewaschene Perlonwatte) zurückgehalten, das Porenwasser konnte beim Zentrifugieren (2500 U/min) durch den Rüssel in ein Auffanggefäß abfließen, an dessen Boden sich auch geringe Mengen an Feinmaterial, das von der Filterwatte nicht zurückgehalten worden war, absetzten. Je nach Porosität konnten 15-25 ml Porenwasser je Probe gewonnen werden. Das Porenwasser wurde sogleich eingefroren und bis zur Analyse bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

#### 2.4.4 Bestimmung gelöster Komponenten im Porenwasser und Bodenwasser

Alle Analysen wurden wie bei GRASSHOFF et al. (1983) beschrieben durchgeführt, aber mit entsprechend den geringen Porenwassermengen verringerten Volumina der Reagenzien.

Nitrat, Nitrit und Ammonium wurden im Porenwasser der verschiedenen Tiefenabschnitten und im Bodenwasser (Schöpferprobe)

photometrisch bestimmt, Nitrat nach Reduktion zu Nitrit über eine Kupfer-Cadmium-Säule und Abzug des gemessenen Nitritgehalts. Die Reduktion des Nitrats in den Porenwässern der Schlicke war dabei recht schwierig, es zeigte sich, daß die Effizienz der Cadmium-Reduktoren schon nach wenigen Proben stark abnahm. Häufiges Regenerieren und Auswechseln der Reduktoren sowie Mitführen von sehr vielen Eichstandards (nach je zwei Proben) zur ständigen Kontrolle der Reduktoren waren hier nötig. Mindestens zum Teil litten die Reduktoren an schneller Belegung durch Sulfid. Außerdem bildete sich wahrscheinlich aus im Reduktor immobilisierten gelösten organischen Stoffen (Gelbstoff) ein bei den bestehenden pH-Werten als Anionenaustauscher wirkender Belag, denn nach längerer Benutzung wurde vorhandenes Nitrat (oder Nitrit) zunehmend in nachfolgende Proben verschleppt.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen der drei ionalen Stickstoffverbindungen lag bei 5%, wie bei einigen Messungen von Parallelen (aus derselben Menge Porenlösung) festgestellt wurde. Die Abweichungen bei Porenwasser aus verschiedenen Kernen vom selben Standort lagen um  $\pm 10$  bei Nitrit,  $\pm 20\%$  bei Nitrat und Ammonium (dort ausnahmsweise sehr viel höher, z.B. unter toten Muscheln).

Sauerstoff im Bodenwasser wurde nach WINKLER in jeweils zwei Parallelmessungen bestimmt, die annähernd identische Ergebnisse lieferten.

Das Redoxpotential wurde in Sedimentkernen mit einer Meßkette, bestehend aus einer Platinelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Ingold), gemessen. Die Pt-Elektrode wurde durch seitliche Löcher in Zentimeter-Abständen in einen Sedimentkern eingeführt, die Referenzelektrode ins überstehende Wasser gehalten, solange, bis die Meßwerte nur noch unwesentlich schwankten. Die Werte waren schlecht reproduzierbar und geben nur einen groben Anhalt. Werte von über +300 mV gelten als oxisch, von kleiner als +100mV als anoxisch, der Bereich dazwischen als suboxisch (FENCHEL und RIEDL 1970).

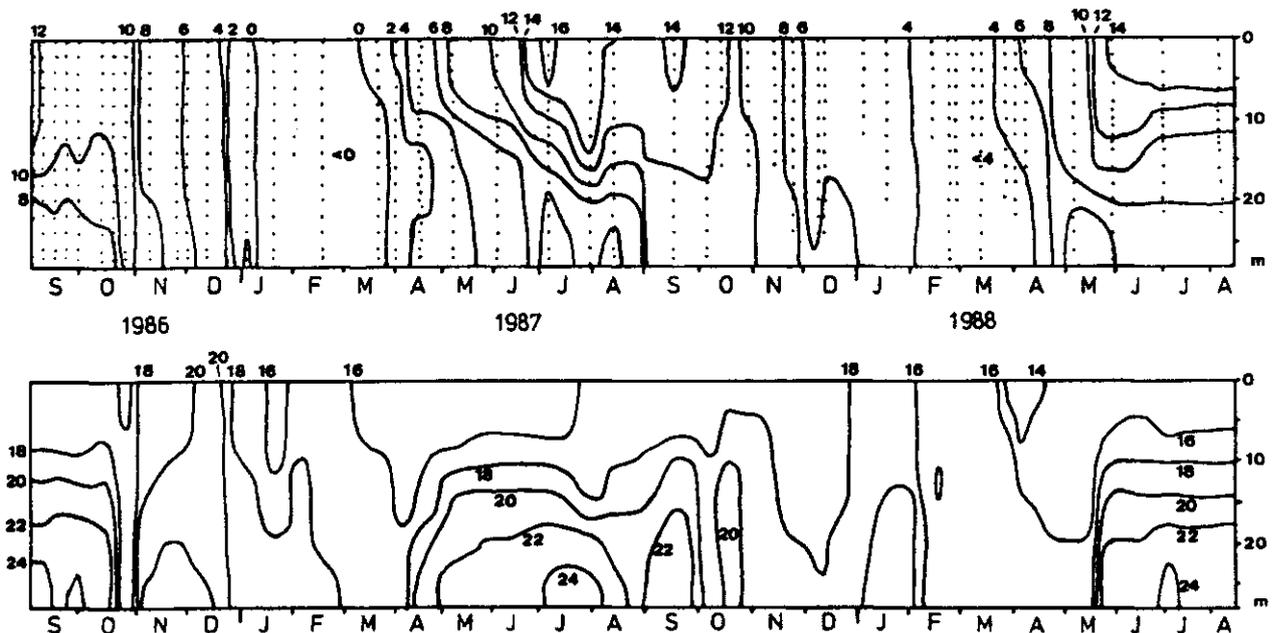
### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Umweltbedingungen in der Kieler Bucht

##### 3.1.1 Temperatur, Salzgehalt: Schichtung der Wassersäule

Nahe der Verbindung der Ostsee mit dem Kattegat gelegen, wo an der Oberfläche brackisches Ostseewasser nach Norden und in der Tiefe Salzwasser in Richtung zentrale Ostsee fließt, wird die Kieler Bucht von je nach Wetterlage wechselnden Anteilen salzarmen Ostseewassers und salzreichen Kattegatwassers gefüllt. Der mit dem Salinitätsunterschied verbundene Dichteunterschied dieser Wassermassen verursacht Schichtungen in der Wassersäule, die im windarmen Sommer über lange Zeit stabil sind. Hohe Temperaturen im Oberflächenwasser verstärken und stabilisieren dann zusätzlich die Schichtung (thermo-haline Schichtung); Abkühlung und starke Winde im Winterhalbjahr heben die Schichtung auf.

Bild 7 zeigt die als Ergebnis der Messungen des Salzgehalts und der Temperatur ermittelten Isohalinen und Isothermen während des Untersuchungszeitraumes. In beiden Wintern, 1986/87 und 1987/88 war die Wassersäule von November bis März meistens durchmischte, was nahezu einheitliche Salzgehalte und Temperaturen über die gesamte erfaßte Wassertiefe bis 28m zeigen. Die Sommerstagnation, mit ausgeprägten Gradienten der Temperatur und des Salzgehalts in der Wassersäule, dauerte jeweils von April bis Oktober.

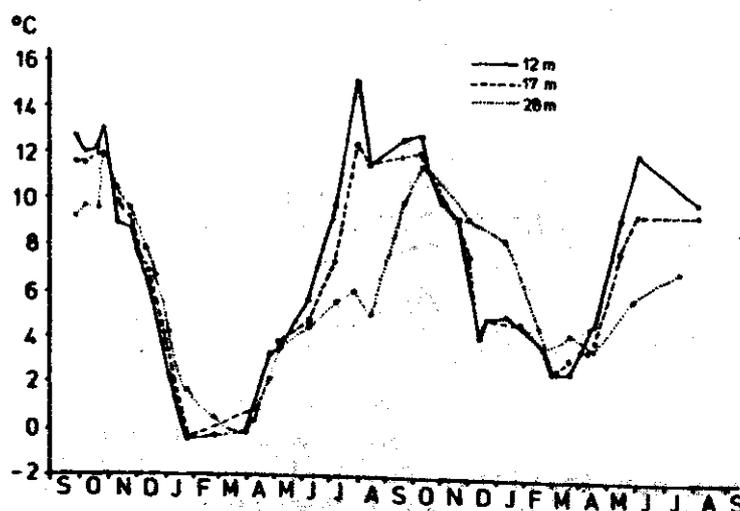


**Bild 7:** Tiefenverteilung der Temperatur (in °C, oben) und des Salzgehalts (in Promill, unten) im Wasser der Kieler Bucht nach Messungen bei den Stationen B28 und G17. (Ein Teil der Meßwerte stammt von Marcos Sommer, Inst.f.Meereskunde, Kiel)

Der Schichtungszustand der Wassersäule mit seinem jahreszeitlichen Rhythmus ist der physikalische Hintergrund für eine Reihe chemischer und biologischer Prozesse im Wasser und am Boden

(v. BODUNGEN 1986, POLLEHNE 1986). Die während der Winterzirkulation in die belichtete Oberflächenschicht verbrachten Nährstoffe, die stärkere Belichtung durch den höheren Sonnenstand und die Isolierung des Oberflächenwassers in der durchlichteten Zone durch die entstehende Sprungschicht ermöglichen im Frühjahr eine Phytoplanktonentwicklung, die den Nährsalzvorrat im Oberflächenwasser erschöpft (Frühjahrsblüte). Von jetzt an bis zur Herbstzirkulation werden tiefe Bereiche des Wassers und Sediments vom Austausch mit der Oberflächenschicht weitgehend abgeschnitten. Für das Oberflächenwasser bedeutet das eine verminderte Nährsalzrückführung aus dem Abbau sedimentierter Biomasse am Boden, im Tiefenwasser fehlt während dieser Zeit der Kontakt zur Atmosphäre. Somit kann der beim Abbau von organischer Materie verbrauchte Sauerstoff nicht mehr aus der Luft ausgeglichen werden. Im vergangenen Jahrzehnt wurde in den tiefen Bereichen der Kieler Bucht häufig vollständiger Sauerstoffschwund beobachtet (EHRHARDT und WENCK 1983, WEIGELT 1987). Auch in den beiden Jahren 1987 und 1988 kam es in tieferen Wasserschichten zu Sauerstoffmangel im Spätsommer und Herbst, der erst durch die Herbstzirkulationen wieder behoben wurde (s.u.). Diese ermöglicht durch Verbringen nährsalzreichen Tiefenwassers in das der Jahreszeit entsprechend noch genügend belichtete Oberflächenwasser eine zweite Planktonblüte. Die Zeiten der Planktonblüten sind die Perioden stärkster Zufuhr organischer Substanz zum Sediment (SMETACEK et al. 1987).

Die Temperatur hat neben der beschriebenen indirekten (über die Verhältnisse in der Wassersäule ausgeübten) Wirkung auf die Sedimente auch einen direkten Einfluß auf die dort ablaufenden biotischen Umsätze. In der folgenden Abbildung sind deshalb die Temperaturen an der Sedimentoberfläche für drei charakteristische Tiefenbereiche in der Kieler Bucht dargestellt.

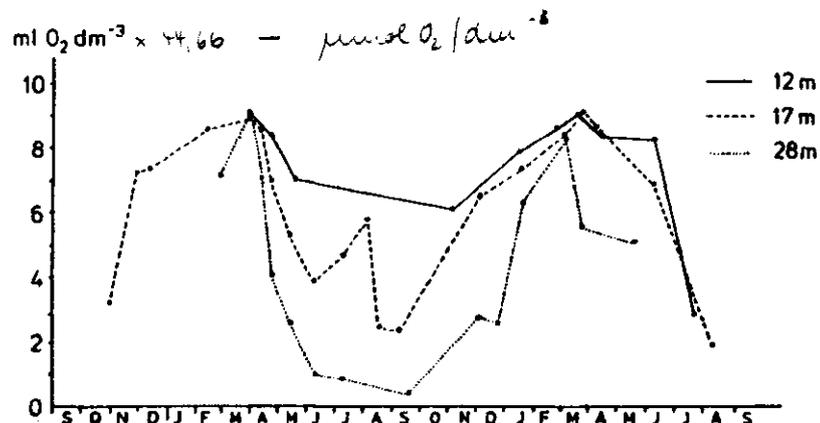


**Bild 8** Temperaturen an der Oberfläche der Sedimente in der Kieler Bucht; Sand (12m), seltiger Sand (17m) und Schlack (28m).

Die Temperaturen an der Sedimentoberfläche liegen im Bereich von  $-0.5$  bis  $15$  °C. Sie folgen dem Gang der Lufttemperatur mit einer Verzögerung, die umso größer ist, je tiefer die Sedimente liegen. Auch werden mit zunehmender Wassertiefe die maximal erreichten Temperaturen geringer.

### 3.1.2 Sauerstoffgehalte im Bodenwasser

**Bild 9** zeigt die Sauerstoffgehalte in drei Tiefen, gemessen im Bodenwasser eines Sandes (G10, G12 sehr ähnlich) und eines schlickigen Sandes (G17) des Gabelsflachs und eines Schlickes bei Boknis Eck (B28). Da auch andere Sedimente ähnlicher Zusammensetzung in vergleichbaren Wassertiefen liegen, sind sie, wie die Sedimenttemperaturen in der vorigen Abbildung, als repräsentativ für diese drei Sedimenttypen anzusehen. (Ein grundsätzlicher Unterschied in der Sauerstoffversorgung der Bokniseck-Station in 28m Tiefe, die bevorzugt mit einströmendem salzreichen Tiefenwasser versorgt wird, zeigte sich nicht: dies Wasser ist in den vergangenen Jahren im Sommer auch sauerstoffarm, vergleiche WEIGELT 1987.) Über Winter gleicht sich der Sauerstoffgehalt in allen Tiefen an den Gleichgewichtsgehalt, der sich aus dem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre ergibt ("Sättigung"), an. Noch sinkende Temperaturen lassen die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Sauerstoff bis März ansteigen. Das Maximum von etwa  $9.5$  ml  $O_2$ /l wird in beiden Jahren erst Ende März zum Ende der Vollzirkulation der Wassersäule erreicht. Über dem Schlick sinken die Sauerstoffgehalte anschließend schnell auf nahe Null im Herbst, im flacheren Wasser ist dies weniger ausgeprägt, aber auch das Kontaktwasser der Sande hat dann den niedrigsten Sauerstoffgehalt von ca.  $4$  ml/l (1987) und 1988 sogar schon im Juli von nur  $2$  ml/l.



**Bild 9** Sauerstoffgehalte im Bodenwasser für Sand (12m), schlickigen Sand (17m) und Schlick (28m) in der Kieler Bucht.

**Zusammenfassend:** Im Winter lagen die Sauerstoffgehalte in der Wassersäule bis in die größten Tiefen einheitlich nahe dem Gehalt im Gleichgewicht mit Luft, Sauerstoffmangel bildete mit zunehmender Wassertiefe und vom Frühjahr bis zum Herbst stärker aus.

Im Jahr 1987 ist im Sommer sauerstoffreichereres Wasser in eine Zwischenschicht eingedrungen, was die im Sommer zeitweise wieder steigenden Sauerstoffgehalte (Kurve für G17) belegen. Dies Wasser hatte offenbar gleiche Temperatur und Salinität wie das verdrängte sauerstoffärmere Wasser, da sich dieser Wassereinstrom weder an veränderten Temperaturen noch Salzgehalten (Bild 7) erkennen läßt. Das Tiefenwasser wurde davon nicht betroffen.

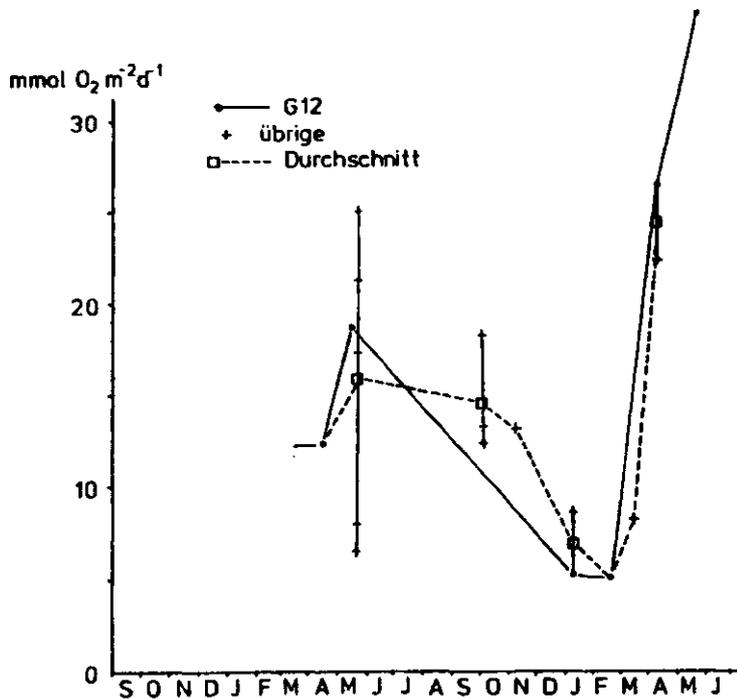
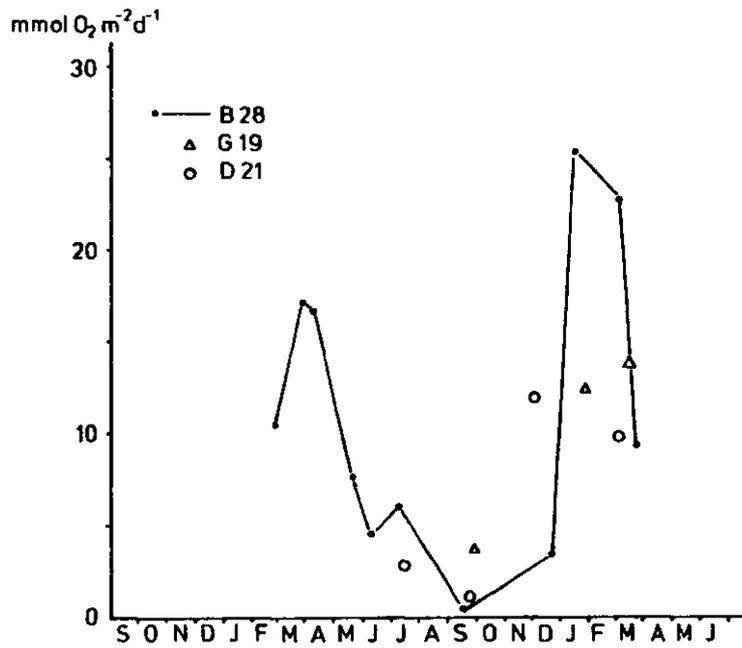
### 3.1.3 Sauerstoffzehrung der Sedimente

Die Werte für die Sauerstoffzehrung (Bild 10a,b) folgen zeitweise sehr ausgeprägt den Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser, dies ist in den tieferen Sedimenten deutlicher, denn hier sind auch die Schwankungen der Sauerstoffgehalte im Bodenwasser über das Jahr größer. Außerdem ist der Einfluß der Temperatur und des Eintrags von organischer Substanz auf die Sauerstoffzehrung der Sedimente zu erkennen (siehe Bild 7 und Bild 8 zur Sedimenttemperatur bzw. Sauerstoffgehalt des Bodenwassers).



**Bild 10a:** Sauerstoffzehrungen der Sedimente im Jahresgang für die Station G17 (schlickiger Sand). (10b nächste Seite !)

Für den schlickigen Sand bei G17 sinken die Sauerstoffzehrungsraten über Winter bis zum Frühjahr, obwohl die Verfügbarkeit des Sauerstoffs stetig steigt; hier machen sich sicher die während dieser Zeit sinkenden Temperaturen und die fehlende Zufuhr frischen organischen Materials bemerkbar. Im Frühjahr steigt dann die Sauerstoffzehrung schnell auf hohe Werte, nachdem aus der Frühjahrsblüte organisches Material sedimentiert ist. Bei steigenden Temperaturen verstärkt sich die Sauerstoffzehrung, bis sinkende Sauerstoffgehalte im Bodenwasser sie wieder drücken. Besonders deutlich wird die starke Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung vom Sauerstoffgehalt des Bodenwassers dadurch, daß das vorübergehend höhere Sauerstoffangebot im Sommer 1987 mit einer zeitgleichen Steigerung der Zehrungsraten verbunden ist. Nach der Herbstzirkulation, bei wieder höherem Sauerstoffgehalt des Bodenwassers, wird ein weiteres Maximum erreicht.



**Bild 10b:** Sauerstoffzehrung der Schlicke (oben) und der Sande (unten) in der Kieler Bucht.

Beim Schlick in 28m Wassertiefe ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Bodenwassers noch ausgeprägter (dessen Schwankungen im Jahreslauf ja auch größer sind: von Sättigung auf nahe Null), und es ist kein Einfluß anderer Parameter erkennbar. Bei dem höheren Gehalt an organischer Substanz im Sediment ist dort auch keine Stimulation der Sauerstoffzehrung zu Zeiten des Eintrags von organischer Substanz aus der Wassersäule zu beobachten: hier ist die Sauerstoffzehrung bezüglich des organischen Substrats nicht begrenzt.

Für die übrigen Schlicke, von denen die Sauerstoffzehrung seltener gemessen wurde, deutet sich gemäß ihrer höheren Lage bei 19 und 21m Wassertiefe ein Jahresgang an, der dem an der Station G17 etwas ähnlicher ist.

Auch bei den Sanden ist der Sauerstoffgehalt des Kontaktwassers sehr variabel, langfristige Sauerstoffmangelsituationen treten aber nicht auf. Leider liegen keine Messungen der Sauerstoffzehrung der Sande bei den sehr geringen Sauerstoffgehalten im Sommer 1988 vor. Da aber die kurzfristige Reaktion der Sande auf sinkende Sauerstoffgehalte dieselbe ist wie bei den anderen Sedimenten, nämlich ein linearer Abfall der Zehrungsrate mit sinkender Sauerstoffkonzentration, genauso wie in Bild 6 für schlickigen Sand dargestellt, sollten Sande auch bei sauerstoffarmem Kontaktwasser am Standort minimale Raten haben. Sauerstoffmangel tritt im Flachwasser seltener auf als im tiefen Wasser, so bleiben im Jahr 1987 die Zehrungsraten bis zum Herbst recht hoch.

Das Absinken der Sauerstoffzehrung auf niedrige Werte von Herbst bis Winter geschieht bei steigender Sauerstoffkonzentration im Bodenwasser: Sauerstoffmangel kann also nicht der Grund dafür sein. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Abnahme des Gehalts an verwertbarer organischer Materie im Sediment zurückzuführen, denn im Frühjahr - bei noch weiter sinkenden Temperaturen - wird die Sauerstoffzehrung zur Zeit der Sedimentation von Material aus der Frühjahrsblüte stark gesteigert. Daß vorher keine Steigerung erfolgte, ist übrigens ein Hinweis darauf, daß aus einer Herbstblüte 1987 kein Material in die Sandsedimente gelangte. Dies ist auch plausibel, denn auf die Herbstblüte folgen stürmische Zeiten, die Wasserbewegung in den flachen Sandgebieten wird dann dort die Sedimentation von Herbstblütenmaterial nicht ermöglichen, bzw. bereits sedimentiertes Material würde wieder suspendiert und schließlich in die tieferen Sedimente gelangen.

Umgekehrt kann darauf geschlossen werden, daß im Jahr 1987, in dem der Anstieg der Sauerstoffzehrung des Sandsediments im Frühjahr wesentlich kleiner ausfällt als 1988, auch weniger Material aus der Frühjahrsblüte in die Sandsedimente gelangte. Dies wird auch durch eine Reihe anderer Beobachtungen bestätigt, worauf in Abschnitt 4.2.4 eingegangen wird.

Die Integration unter den Kurven für die Sauerstoffzehrung (Bild 10a,b) ergibt die Gesamt-Sauerstoffzehrung für einen betrachteten Zeitabschnitt (zu dieser Vorgehensweise vergl. die Berechnung der Gesamt-Denitrifikationsraten, Abschnitt 3.2.1). Für das Jahr 1987 betragen die Sauerstoffzehrungen:

Sand	5.2 mol O <sub>2</sub> m <sup>-2</sup>
schlickiger Sand	3.7 "
Schlick	2.2 "

- das entspricht Jahresdurchschnittswerten von 14.1, 10.0 bzw 6.0 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Ganz ähnliche Werte ermittelten POLLEHNE (1986) für

entsprechende Sedimente bei Boknis Eck (Tagesleistungen von Frühjahr bis Herbst von 17.6, 19.0 bzw. 8.9 mmol pro m<sup>2</sup>) und andere Autoren, die in der Kieler Bucht gearbeitet haben, teilweise auch mit Sediment-Wasser-Einschlußsystemen (Glocken; Zusammenstellung bei BALZER (1989)).

Aus den Sauerstoffzehrungen läßt sich der oxidative Abbau von organischem Kohlenstoff und die damit zusammenhängende Nährsalzregeneration der Sedimente errechnen (BALZER 1984, POLLEHNE 1986); diese Auswertungen werden in Abschnitt 4.2.1 vorgenommen.

### 3.1.4 Redoxpotentiale der Sedimente

In den Redoxpotentialen der Sedimente drückt sich das Gleichgewicht zwischen ihrer Sauerstoffversorgung aus dem Bodenwasser und ihrem Verbrauch an Oxidationsmitteln aus. In allen hier untersuchten Sedimenten sind sie folglich im Herbst am niedrigsten und am Ende des Winters am höchsten. Die Intensität der Oxidationsmittel verbrauchenden Prozesse, die Unterschiede im Sauerstoffstatus des Kontaktwassers und die sedimentspezifische Unterschiede in Porosität, Permeabilität für Wasser und Besiedelung mit Makrofauna lassen die Redoxpotentiale der verschiedenen Sedimenttypen auf unterschiedlichem Niveau variieren.

Die Sande sind bis in die größten Tiefen oxisch, dort wurde die Null-Millivolt-Linie im Winter bei etwa 10cm gemessen, im späten Frühjahr bei 6cm und im Herbst bei 4cm. Schlicker sind während fast des ganzen Jahres schon im obersten Zentimetern anoxisch, positive Redoxpotentiale gibt es hier nur im Winter, die maximale Tiefe der Null-Millivolt-Linie liegt dann bei 3cm. In den schlickigen Sanden, ihrer Mittelstellung hinsichtlich aller gemessenen Parameter entsprechend, variiert deren Tiefenlage in den entsprechenden Zeiten zwischen 7 und 1cm. Die Messung des Redoxpotentials im Sediment liefert nur recht grobe Anhaltswerte; detailliertere Angaben sind hier deshalb nicht möglich.

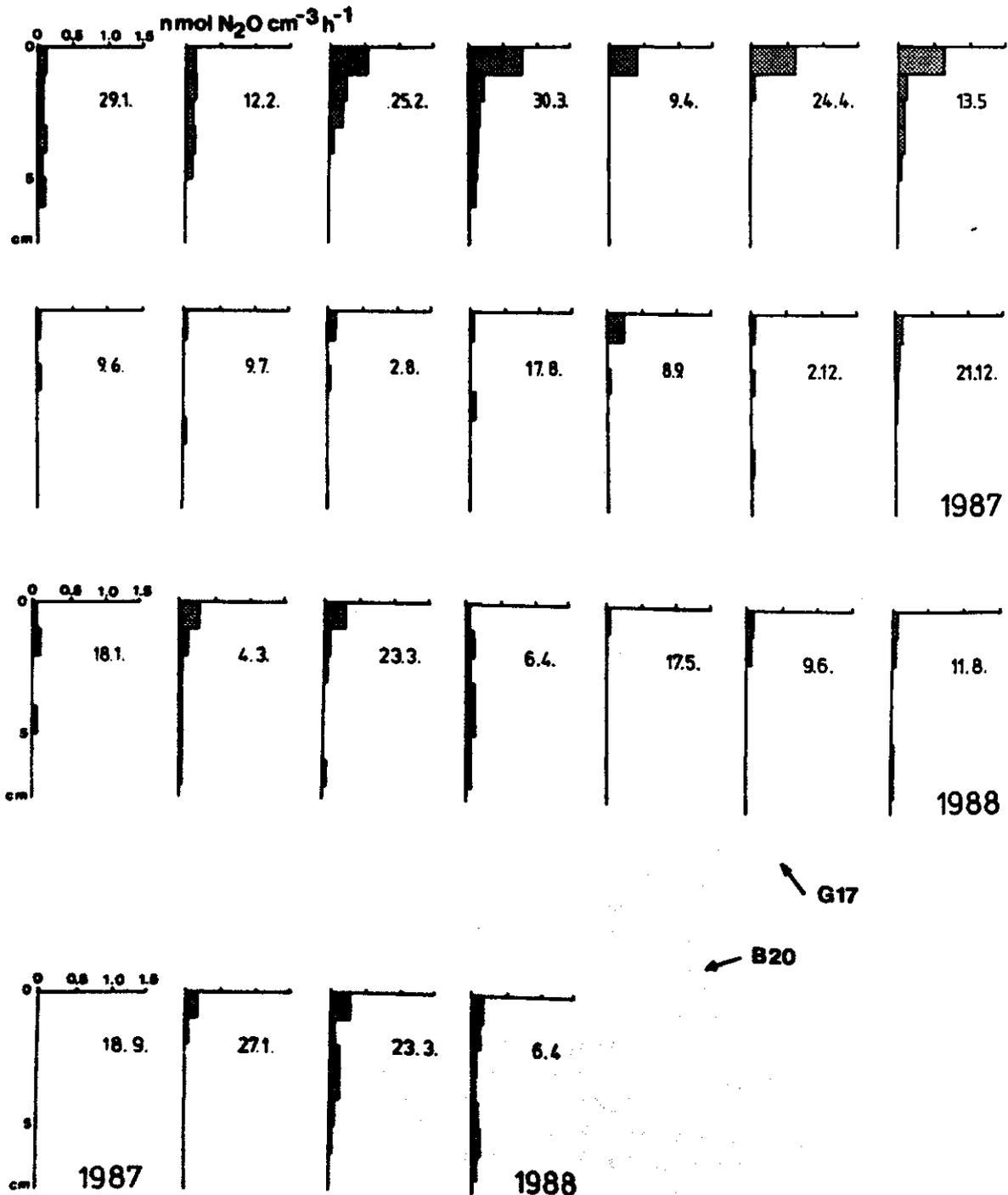
### 3.2 Denitrifikation der Sedimente

Ausgehend von der Situation der Station G17, dem schlickigen Sand, in mittlerer Wassertiefe gelegen, und auch in jeder anderen Hinsicht mittlere Verhältnisse aufweisend, sollen im folgenden die gemessenen Denitrifikationsraten der Kieler-Bucht-Sedimente unter den Aspekten Tiefenverteilung im Sediment und Saisonalität vorgestellt werden. Der Vergleich mit der Denitrifikation der anderen Sedimenttypen macht mit dem Sedimenttyp zusammenhängende Einflüsse auf die Denitrifikation deutlich, der Vergleich der Verhältnisse verschiedener Sedimente desselben Typs ist die Grundlage für die Berechnung der Gesamt-Denitrifikation der Sedimente in der ganzen Kieler Bucht.

In Bild 11 (oben) sind sämtliche in den Jahren 1987 und 1988 an der Station Gabelsflach in 17m Wassertiefe (G17) gemessenen Deni-

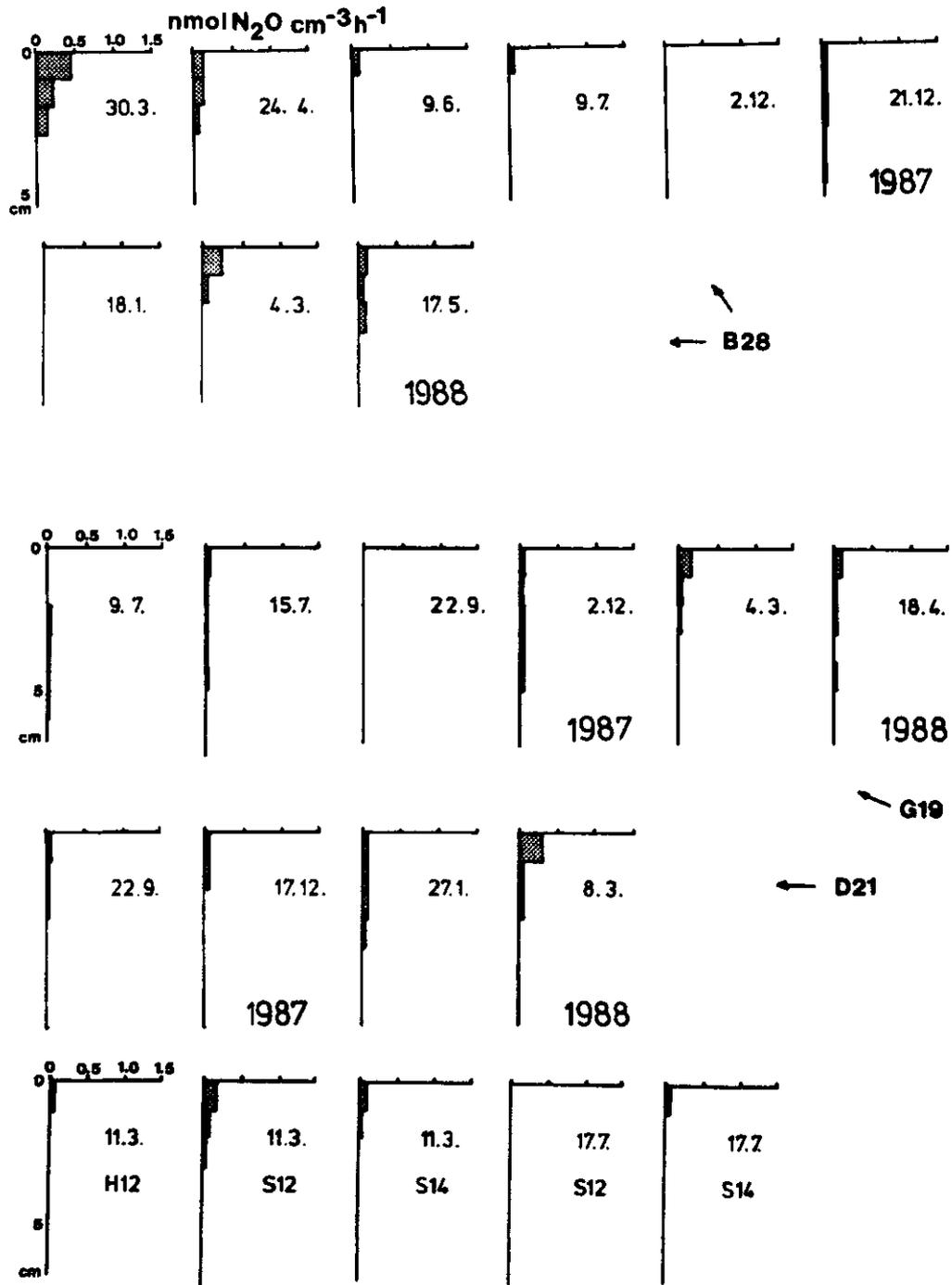
trifikationsraten in ihrer Verteilung über die Tiefe im Sediment dargestellt. Jede Einzelrate repräsentiert den Mittelwert aus 6-9 Messungen. Bei jedem Profil sind Tag und Monat der Messungen angegeben. Die Darstellung läßt das saisonale Muster der Höhe und der Tiefenverteilung der Denitrifikation erkennen:

Im Winter sind die Raten über die ganze erfaßte Tiefe von 7cm sehr niedrig. Im Frühjahr konzentrieren sich die stark erhöhten



**Bild 11:** Denitrifikationsraten von schlickigen Sand, Tiefenverteilungen zu verschiedenen Terminen.

Raten auf die obersten Zentimeter des Sediments, wobei das Maximum immer unmittelbar unter der Oberfläche liegt. Der Abfall mit der Tiefe ist steil, unterhalb einiger Zentimeter sinkt die Rate auf Null. Gegen den Sommer zu beschränkt sich die Denitrifikation bei sinkenden Raten zunehmend auf die oberflächennahe Schicht, bis nur noch der oberste Zentimeter eine geringe Rate aufweist. Im Sommer erlischt die Denitrifikation fast ganz und



**Bild 12:** Denitrifikationsraten der Schlicke, Tiefenverteilungen zu verschiedenen Terminen.

bleibt bis zum Winter bei Null oder sehr geringen Raten. Am Ende des Winters steigt sie wieder in allen Tiefen auf relativ niedrige Raten. Der jahreszeitliche Gang der Denitrifikation für 1988 (bis August für diese Station aufgenommen) entspricht demselben Schema, aber auf einem deutlich niedrigerem Niveau. Die höchsten Raten wurden in beiden Jahren im April im obersten Sedimentzentimeter gemessen, in diesem Monat lag auch die größte Tiefenausdehnung nennenswerter Denitrifikation vor und somit die höchste Rate für das gesamte Sediment.

Die Denitrifikation der Schlickstation bei Boknis Eck in 28m Wassertiefe (B28) ist mit den gemessenen Raten der Jahre 1987 und 1988 in Bild 12 (oben) dargestellt. Im Vergleich mit dem schlickigen Sand von G17 liegen die Raten generell niedriger, und die Denitrifikation ist hier auf einen kleineren oberflächlichen Bereich beschränkt. Davon abgesehen ist das Muster ähnlich dem für G17, mit maximalen Raten im Frühjahr und weitgehendem Erlöschen der Denitrifikation in Sommer und Herbst.

Während beim Schlick die Denitrifikation der des schlickigen Sandes bei starker Abschwächung der Amplitude ähnelt, tritt auf Sand die gleiche Grundtendenz dagegen mit verstärkter Amplitude auf. Bild 13 zeigt die Tiefenverteilung der Denitrifikationsaktivität in gleicher Weise wie für die beiden vorstehend behandelten Stationen für den Sand bei Gabelsfach in 10m (G10, oben) und in 12m Wassertiefe (G12, unten). Hier treten sowohl die höchsten gemessenen Raten in einer gegebenen Tiefe sowie auch die größte Tiefenausdehnung der Denitrifikationszone auf, damit auch die höchsten Gesamtraten. Bei den Sanden lag das Maximum der Denitrifikation in der Regel auch im obersten Zentimeter wie bei den anderen Sedimenten; die aus mehreren Einzelmessungen gemittelten Profile in Bild 13 zeigen das auch. Bei einzelnen Kernen lag das Maximum aber durchaus einige Zentimeter tief unter der Sedimentoberfläche. Im Sommer und Herbst haben auch die Sande des Gabelsfachs ihr Minimum der Denitrifikation.

Die weiteren in den Bildern 11-14 dargestellten Denitrifikationsraten zeigen, daß die für die bisher beschriebenen Stationen erkennbaren Muster der Denitrifikation, was Höhe und Tiefenverteilung im Jahresgang betrifft, an anderen Standorten des jeweils gleichen Sedimenttyps in der Kieler Bucht dieselben sind. So entsprechen die vier in Bild 11 gezeigten Denitrifikationsprofile des schlickigen Sandes bei Boknis Eck in 20m Wassertiefe (B20) den jeweiligen Situationen bei G17 zu entsprechenden Jahreszeiten. Die sandigen Schlicke aus der Dorschmulde, 21m tief (D21), und vom Gabelsfach, 19m tief (G19), ähneln dem Schlick von B28 in dieser Hinsicht (Bild 12), und auch die wenigen Messungen an Schlickten im Kieler Hafen in Frühjahr und Sommer 1987 passen in dies Muster. Bei den Sanden des Gabelsfachs in 10m und 12m Wassertiefe, die ähnlich häufig untersucht wurden, sind die Jahresgänge sehr ähnlich (Bild 13). Auch weiter vom Gabelsfach entfernte Sande aus der Kieler Bucht, für die weniger häufige Messungen vorliegen, zeigen die zu der jeweiligen Jahreszeit auch für die beiden Gabelsfach-Stationen typischen Denitrifikations-



**Bild 13:** Denitrifikationsraten der Sande des Gabelsflachs, Tiefenverteilungen zu verschiedenen Terminen.

profile mit hohen Raten und großer aktiver Zone im Frühjahr und minimalen Raten im Herbst (Bild 14).

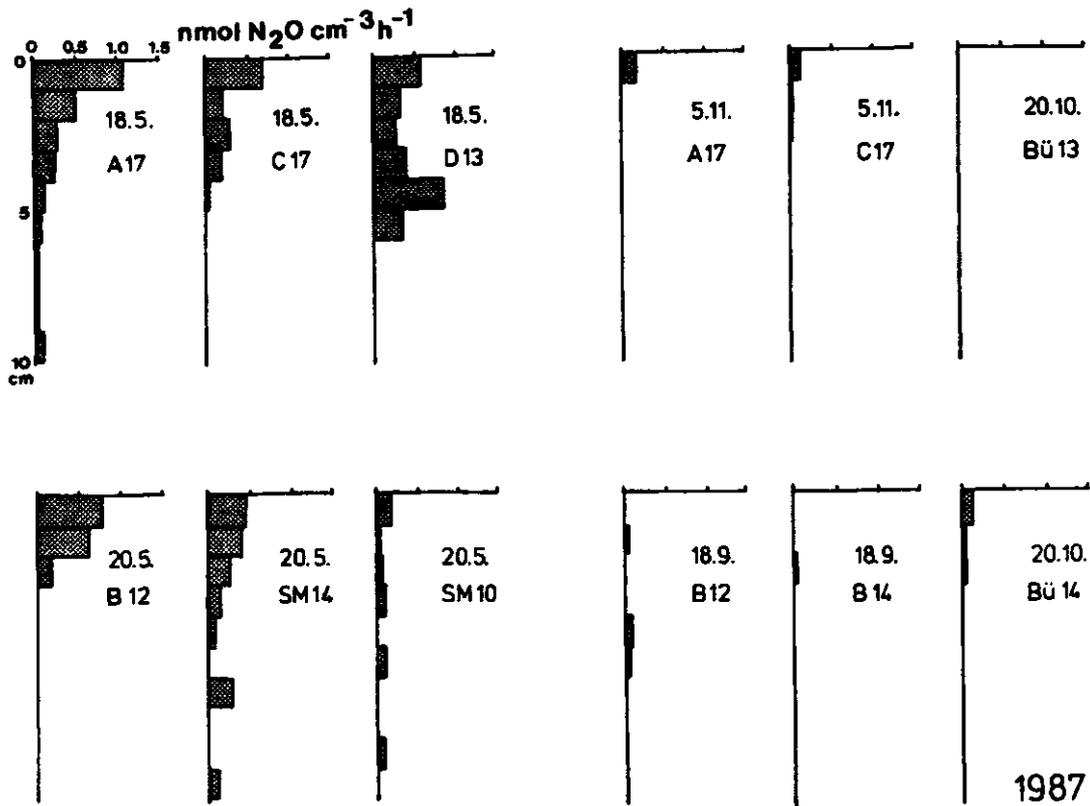
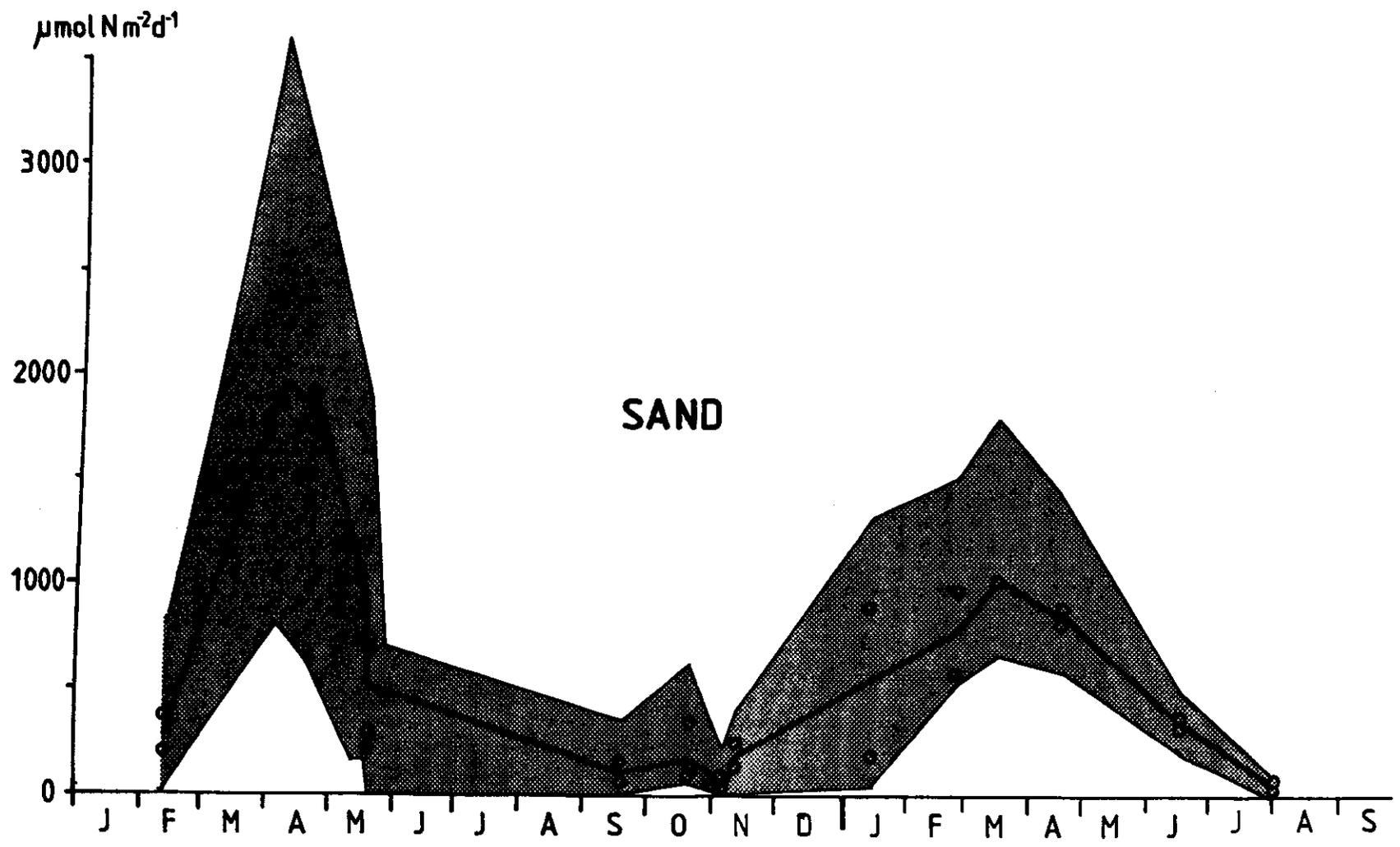


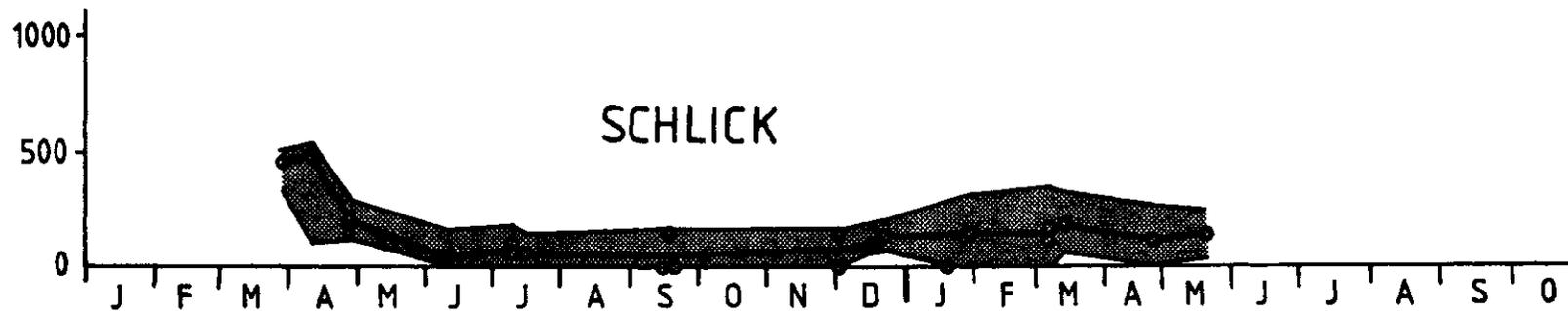
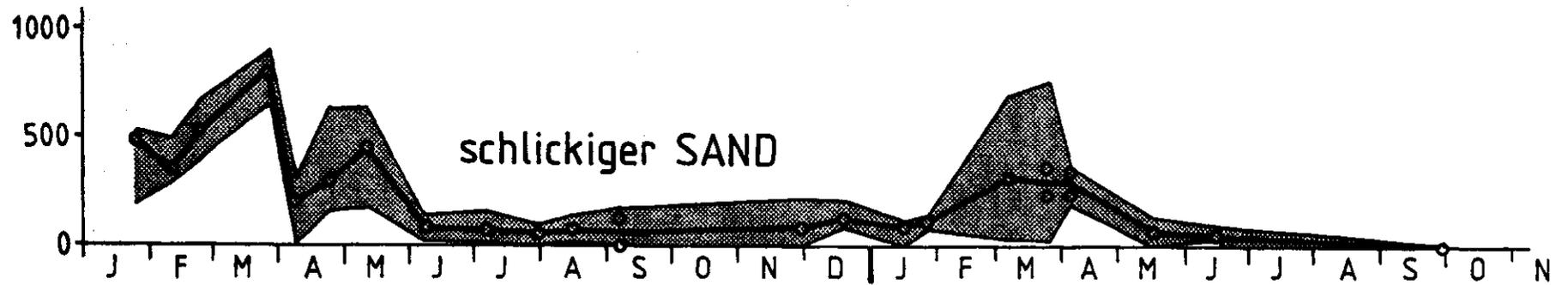
Bild 14: Denitrifikationsraten an verschiedenen Sandstandorten in der Kieler Bucht, links: im späten Frühjahr, rechts: im Herbst.

Der Vergleich der Denitrifikationsraten an verschiedenen Standorten der Kieler Bucht zeigt, daß hauptsächlich der Sedimenttyp das Ausmaß der Denitrifikation und ihre saisonale Verteilung in der Tiefe bestimmt. Küstennahe und küstenferne Standorte desselben Typs verhalten sich hier gleich, auch ist kein grundlegender Unterschied für solche Gebiete zu erkennen, die in der Nähe von Verschmutzungsquellen liegen, wie im Umkreis des Auslasses des Klärwerks Bülk, vor Schleimünde oder in der Schwentinemündung. Nur sind vor Schleimünde die Raten etwas geringer.

Erst die Tatsache, daß die Denitrifikation in den Parametern Gesamtrate, Tiefenzonierung, Saisonalität und Variabilität in verschiedenen Sedimenten gleichen Typs übereinstimmen, macht es möglich, aus Messungen an einzelnen Standorten die Denitrifikationsleistung in der Fläche abzuschätzen. Hiermit ist nämlich der Nachweis geführt, daß die Raten für größere Gebiete repräsentativ sind. In Bild 15 sind die Jahressgänge der Denitrifikation für die drei untersuchten Sedimenttypen dargestellt, hier gingen in die Mittelwerte jeweils alle auf entsprechenden Sedimenten gemessenen Raten ein.

39





**Bild 15:** Jahrgang der über die Sedimenttiefe summierten Raten der Denitrifikation für Sand, schlickigen Sand und Schlick. (Kreise: Werte für einzelne Stationen = Mittelwerte aus je 3 - 9 Einzelprofilen, Linie: Mittelwert aus allen Messungen, punktiert: maximale Schwankungsbreite der Einzelmessungen)

Beim Vergleich der saisonalen Verteilung der Denitrifikationshöhe für die drei Sedimenttypen in Bild 15 fällt noch eine weitere hinsichtlich des Sedimenttyps abgestufte Charakteristik auf: Bei Sanden ist der Zeitraum erhöhter Raten im Frühjahr länger als bei Schlickern (erkennbar an den Werten für 1988, im Jahr 1987 wurden im späten Frühjahr leider keine Proben von Sanden genommen); schlickiger Sand nimmt wieder eine Zwischenstellung ein.

In dieser Darstellung wird außerdem deutlich, daß 1988 das Frühjahrsmaximum der Denitrifikation geringer ausfiel als 1987, und zwar in allen Sedimenten um etwa ein Drittel.

### 3.2.1 Gesamtdenitrifikation der Sedimente in der Kieler Bucht

Da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die mittleren Denitrifikationsraten an verschiedenen Standorten des gleichen Sedimenttyps für diesen repräsentativ sind, kann die Gesamtdenitrifikationsleistung der Sedimente der Kieler Bucht durch Multiplizieren der gemittelten Raten für die einzelnen Typen mit deren jeweiliger Fläche abgeschätzt werden.

Die Flächenausdehnung der einzelnen in der Kieler Bucht auftretenden Sedimenttypen ist bei BABENERD und GERLACH (1987) angegeben. Für kleinere Gebiete sind dort die Typen "fleckig" (patchy) und "gemischt" (mixed) genannt, die hier nicht bearbeitet wurden. Nach der gegebenen Beschreibung und der Tiefenlage dieser Flächen bietet sich an, die "gemischten" Flächen den Schlickern und die "fleckigen" dem Restsediment zuzurechnen. Bei Flächenanteilen von 1.3% bzw. 0.6%, die diese Sedimente in der Kieler Bucht einnehmen, würde auch eine falsche Zuordnung dieser Flächen nicht ins Gewicht fallen.

Größere Schwierigkeiten macht es, die Flächen des Restsediments in die Berechnung einzubeziehen. Sie nehmen 530km<sup>2</sup> der Kieler Bucht ein, das ist etwa ein Fünftel. Es ist ein in sich heterogener Bereich im flachen Wasser, in dem der anstehende Geschiebemergel erodiert wird. Entsprechend treten Flächen auf, wo dieser unverändert ansteht, Flächen mit residualer Stein- und Kiesanreicherung und flachgründige wandernde Sandfelder (WERNER und ERLLENKEUSER 1987). Auf den beiden erstgenannten Flächenanteilen konnten wegen der vielen Steine keine Proben genommen werden; sie wurden deshalb hier nicht untersucht.

Aufgrund ihrer beschriebenen Eigenschaften ist auf diesen beiden Flächenanteilen des Restsediments auch keine nennenswerte Denitrifikation zu erwarten. Auf den sandigen Anteilen des Restsediments wurden einige Male Denitrifikationsraten bestimmt (die Stationen BÜ9, B5, B12). Da es sich ja um Sande handelt, wurden sie den Sanden zugeschlagen. Auch das Sediment an der Station G10 wies übrigens fleckenweise Eigenschaften auf, wie sie für den Sandbereich des Restsediments beschrieben werden: Bei einigen Probenahmen wurde schon in 5-10 cm der Geschiebemergel in

den Stechrohren erfaßt, ähnlich wie bei BÜ9 und B12. (Darin wurde keine Denitrifikation gemessen, was die oben gemachte Annahme, daß der Geschiebemergel für die Berechnung nicht ins Gewicht fällt, bestätigt).

Somit kann für die Berechnung der Denitrifikationsleistung des Restsediments hilfswiese die für die Sande errechnete Rate benutzt werden, vermindert um die den Stein- und Geschiebemergelflächen zukommenden Anteile. Über die Flächenanteile der verschiedenen Formen des Restsediments gibt es nur Aussagen für Teilbereiche der Kieler Bucht (WERNER und ERLÉNKEUSER 1987). Daraus und aus eigenen - allerdings nicht repräsentativen - Beobachtungen mit der Unterwasser-Videokamera läßt sich der Anteil der Sandflächen mit etwa einem Drittel der Fläche des Restsediments abschätzen. Seine Denitrifikation soll hier also auch mit einem Drittel der Rate für die Sande angesetzt werden.

In Tabelle 6 werden die einzelnen Rechenschritte deutlich. Die aufgeführten Werte für die einzelnen Sedimenttypen wurden durch Integration der Flächen unter den Mittelwertskurven (Bild 15) errechnet. Dieser Hochrechnung zufolge beträgt die jährliche Denitrifikationsrate in der Kieler Bucht 3530 t Stickstoff, das sind 252.1 Megamol N.

Tabelle 6: Jahresmengen der Denitrifikation 1987 für verschiedene Sedimente und Gesamtbetrag für die Kieler Bucht

Sedimenttyp	Denitrifikation mmol N m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	Fläche km <sup>2</sup>	Denitrifikation t N
Sand schlickiger	193	708	1915
Sand sandiger	86	613	741
Schlick/Schlick*)	38	686	365
Restsediment**) (Schätzung)	64	564	509
		2571	3530

\*) incl. "mixed sediments"

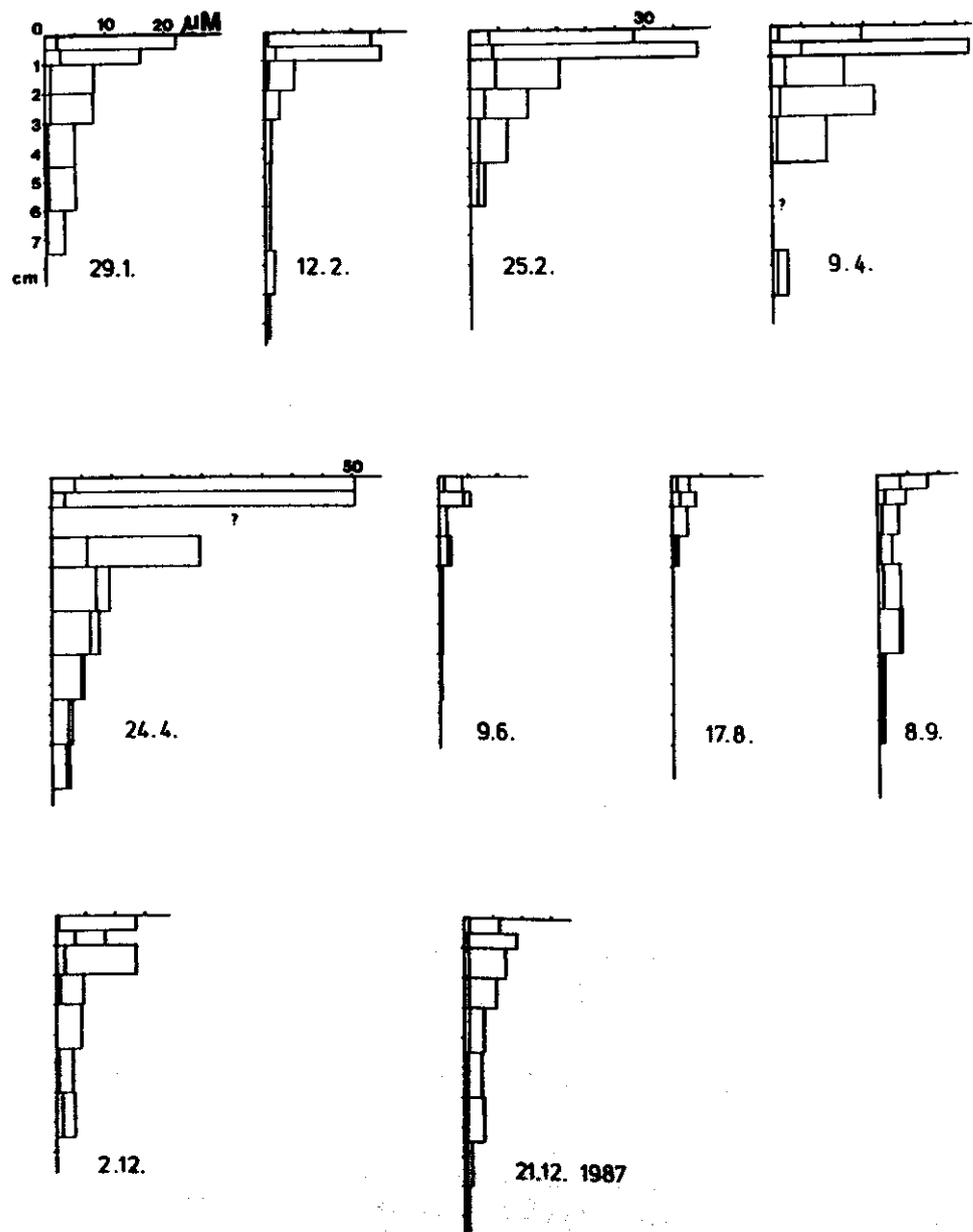
\*\*) incl. "patchy sediments"

### 3.3 Porenwassergehalte ionischer anorganischer Stickstoffverbindungen

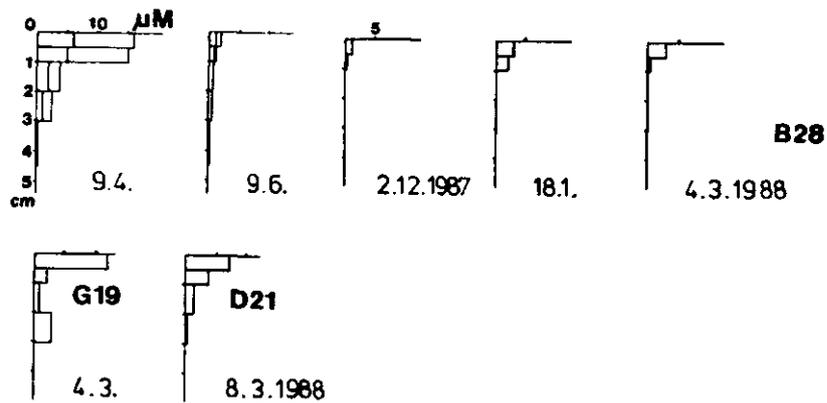
Ausgangsstoffe für die Denitrifikation sind die Stickstoffverbindungen Nitrat und Nitrit. In den folgenden Bildern (Bild 16-18) sind die Nitrat+Nitrit-Gehalte im Porenwasser der untersuchten Sedimente in ihrer Tiefenverteilung zu den einzelnen Probenahmeterminen und nach Sedimenttypen gruppiert. Konzentrationen, Tiefenverteilung, Jahresgang und Unterschiede zwischen

den Sedimenttypen lassen dasselbe Muster erkennen, wie es für die Denitrifikationsraten im vorigen Abschnitt beschrieben wurde:

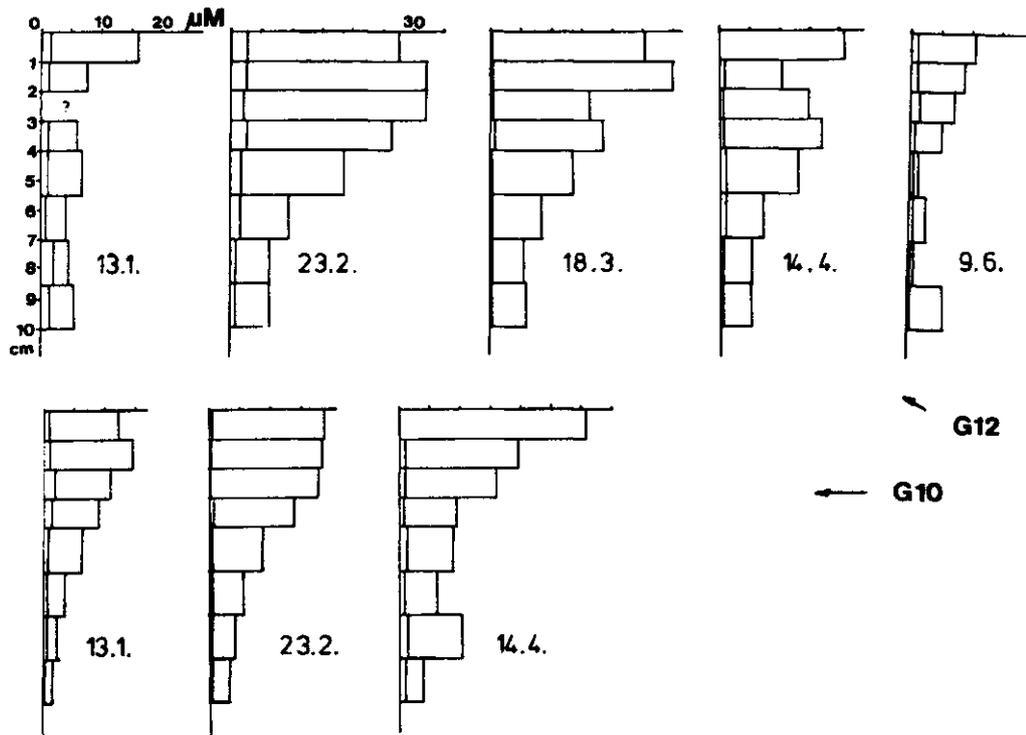
Höchste Gehalte an  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  treten bei Sanden, geringste bei Schlicken auf, sie nehmen in allen Sedimenten mit der Tiefe ab, diese Abnahme ist umso steiler, je feinkörniger die Sedimente sind. Ebenso ist eine Abnahme für alle Sedimente auf geringe Werte oder Null im Sommer und Herbst zu beobachten. Nitrit nimmt bei hohen Nitratgehalten nur einen kleinen Anteil ein, bei geringen steigt sein Anteil an. Auch hinsichtlich der Nitrat- und Nitritgehalte sind sich die Sedimente eines Typs ähnlich.



**Bild 16:** Porenwasser-Gehalte an Nitrat und Nitrit im schlickigen Sand (G17) im Tiefenprofil zu verschiedenen Zeitpunkten. Nitrit: links abgesetzter Balken, falls gesondert gemessen.

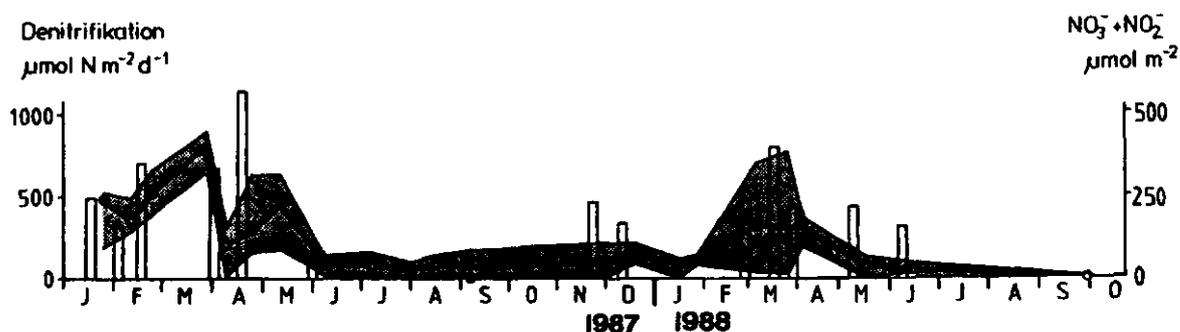


**Bild 17:** Porenwasser-Gehalte an Nitrat und Nitrit in Schlicken der Kieler Bucht im Tiefenprofil zu verschiedenen Zeitpunkten. Nitrit: links abgesetzter Balken, falls gesondert gemessen.

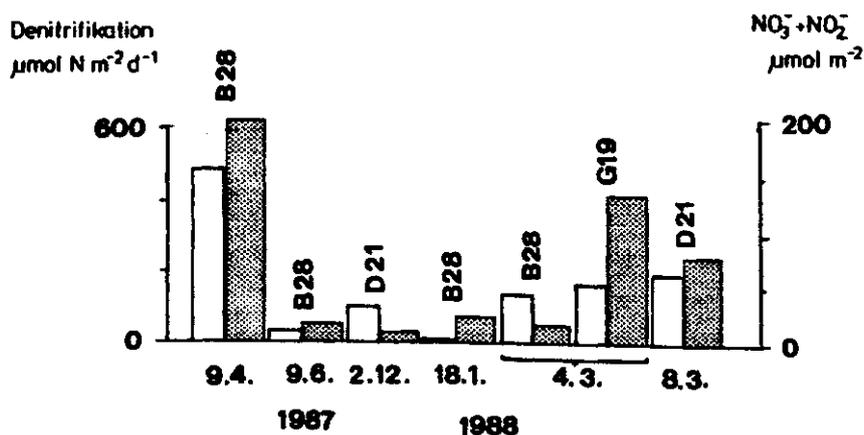


**Bild 18:** Porenwasser-Gehalte an Nitrat und Nitrit in Sanden der Kieler Bucht im Tiefenprofil zu verschiedenen Zeitpunkten. Nitrit: links abgesetzter Balken.

Der beim Vergleich der Nitratgehalte mit den Denitrifikationsraten erkennbare enge Zusammenhang legt nahe, daß in den untersuchten Sedimenten die Verfügbarkeit von Nitrat der für die Denitrifikation bestimmende Faktor ist. In den folgenden Bildern (Bild 19-21) werden jeweils für die drei untersuchten Sedimenttypen die Denitrifikationsraten den Vorräten an Nitrat und Nitrit in der denitrifizierenden Zone an der Sedimentoberfläche gegenübergestellt, für die Station G17 im Jahresgang, bei Sanden und Schlickern in Einzelvergleichen (jeweils Porenwasserkonzentrationen mal Porosität, somit zunächst auf das Sedimentvolumen bezogen und dann auf einen Quadratmeter mal Tiefe der denitrifizierenden Zone umgerechnet; also Menge pro m<sup>2</sup>).

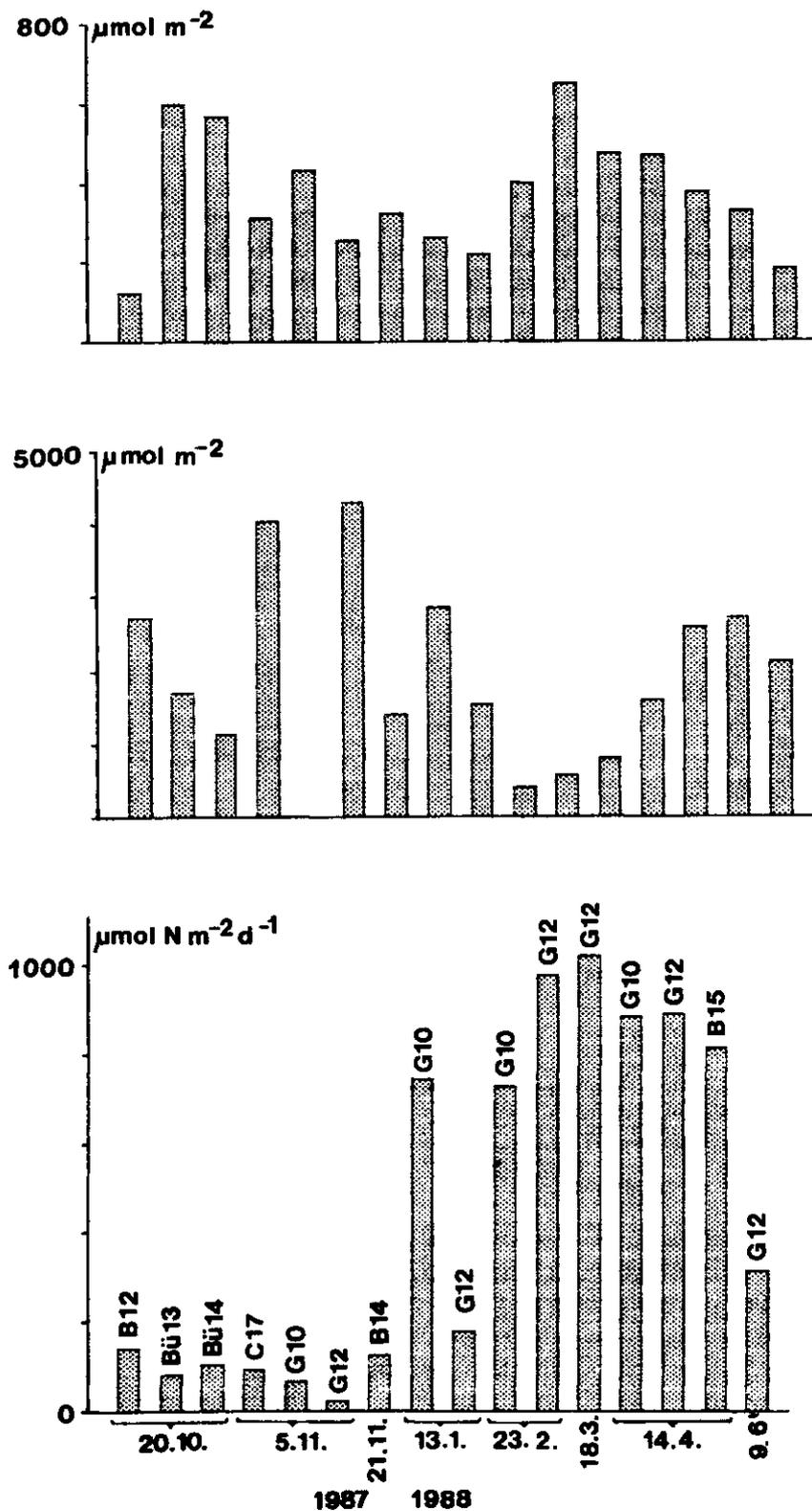


**Bild 19:** Tiefensummen der Nitrat+Nitritvorräte (Balken) und der Raten der Denitrifikation (Linie, aus Bild 15) im Jahresgang für die Station G17.



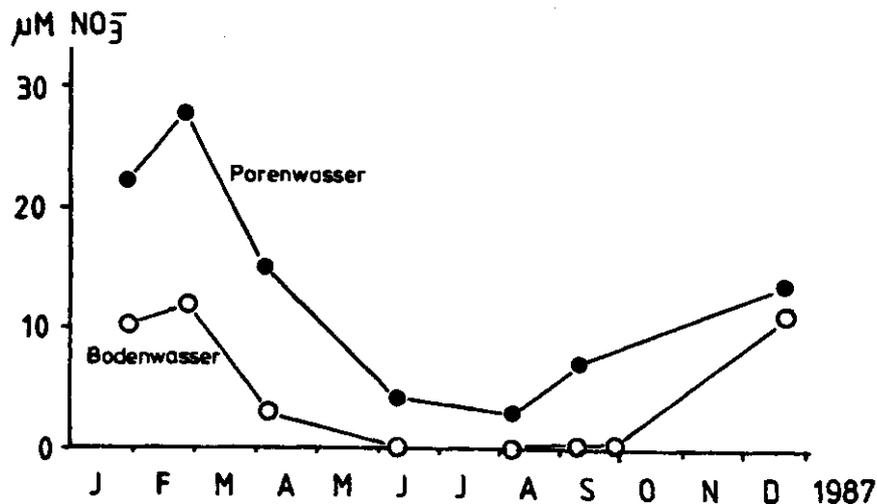
**Bild 20:** Tiefensummen der Nitrat+Nitritvorräte (graue Balken) und der Raten der Denitrifikation (weiße Balken) in Schlickern der Kieler Bucht zu verschiedenen Terminen.

In den Phasen intensiver Denitrifikation im Frühjahr fällt ihre enge Korrelation mit dem vorhandenen Nitrat auf. Im Herbst allerdings steigen die Nitratgehalte im Sediment wieder, ohne daß die Denitrifikation ansteigt. Dies ist besonders deutlich bei den Sanden, für die im Herbst bei Nitratgehalten, die denen im Frühjahr vergleichbar sind, die Denitrifikation ihr Minimum hat. Bei den Sanden wird auch eine inverse Beziehung zum Ammo-



**Bild 21:** Tiefensummen der Nitrat+Nitritvorräte (oben), der Ammoniumvorräte (Mitte) und der Raten der Denitrifikation (unten) in Sanden der Kieler Bucht zu verschiedenen Terminen.

niumvorrat der Sedimente im Frühjahr deutlich sowie vom Winter zum Sommer eine Verschiebung des Verhältnisses von  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$  zu  $\text{NH}_4$  zugunsten des  $\text{NH}_4$ . Die Gegenüberstellung von Denitrifikationsrate und Nitratvorrat zeigt auch anschaulich, in wie kurzer Zeit der Nitratbestand der Sedimente durch die Denitrifikation umgesetzt wird. Bei G17 liegt diese Zeit über weite Teile des Jahres bei ca. 12 Stunden, bei den Schlickten ist sie noch kürzer, bei den Sanden liegt sie bei 24 Stunden. Werden weitere mögliche - hier nicht quantifizierte - Vorgänge, die das Nitrat im Sediment entfernen, einbezogen, z.B. Diffusion ins überstehende Wasser und Nitrat-Ammonifizierung, müßten die Umsatzzeiten für Nitrat im Sediment noch kürzer angesetzt werden. Damit die Denitrifikation mit den gemessenen Raten aufrechterhalten werden kann, bedarf sie also einer ständigen Nachlieferung von Nitrat.



**Bild 22:** Nitrat+Nitrit-Konzentrationen im Porenwasser der obersten 0.5cm des Sediments und im Bodenwasser für den schlickigen Sand des Gabelsflachs (G17).

**Bild 22** zeigt, daß die Wassersäule in der Kieler Bucht nicht die Quelle des Nitrats sein kann, hier sind immer (bzw. fast immer: Schlicke) die Gehalte geringer als in den obersten Sedimentschichten, die Konzentrationsgradienten, das Potential für den Stoffaustausch durch diffusive und quasi-diffusive Prozesse, sind vom Sediment ins überstehende Wasser gerichtet. Die Quelle des denitrifizierten Nitrats liegt also im Sediment selbst. Hier kann es nur durch Nitrifizierung des beim Abbau organischer Substanz freigesetzten Ammoniums produziert werden. Da dieser Vorgang sauerstoffbedürftig ist, ist er bei schlechter Sauerstoffversorgung des Sediments behindert. Die Nitratgehalte der Sedimente verlaufen auch weitgehend ihrer Sauerstoffversorgung parallel, wie ein Vergleich von z.B. **Bild 19** mit den in **Bild 9** dargestellten Sauerstoffgehalten des Sediment-Kontaktwassers deutlich macht.

Eine weitere Voraussetzung für die Nitrifizierung ist die Nachlieferung von Ammonium. Es ist vorstellbar - und für Sandsedimente der Nordsee auch gezeigt worden (BILLEN 1978, 1982) - daß das Ausmaß der Ammoniumfreisetzung die Höhe der Nitrifizierung und damit indirekt auch die der Denitrifikation bestimmt. Für die Beurteilung des Ammoniumhaushaltes der Sedimente sind die Porenwassergehalte, aber auch die Sauerstoffzehrungen geeignet; diese sind ein Maß für den heterotrophen Abbau organischer Substanz durch die Benthoslebensgemeinschaft und stehen damit in enger Beziehung zu deren Ammoniumproduktion.

Die Ammoniumgehalte der schlickigen Sande und Schlicke ändern sich über das Jahr nur geringfügig, eine Beziehung zur Höhe der Denitrifikation besteht nicht. Anders bei den Sanden, hier schwanken die Ammoniumgehalte im Zeitablauf um große Beträge, auch sind sie für verschiedene Standorte recht unterschiedlich. Da die Sande auch die an Ammonium ärmsten untersuchten Sedimente sind, ist für sie am ehesten eine Abhängigkeit der Denitrifikation von der Ammonifikation über die Kette  $N_{org} \rightarrow NH_4^+ \rightarrow NO_3^- \rightarrow N_2$  möglich. Bild 23 zeigt aber, daß die Denitrifikation an verschiedenen Sandstandorten zur selben Jahreszeit umso niedriger ist, je höher deren Sauerstoffzehrung ist; entsprechend ist auch die Beziehung zu den resultierenden Ammoniumgehalten negativ (ebenso, da Ammonium dominiert, zu den Gesamtgehalten an gelösten anorganischen Stickstoffverbindungen). Offenbar ist der Bereich einer Förderung der Denitrifikation durch den oben skizzierten Mechanismus hier schon überschritten (siehe auch Bild 21).

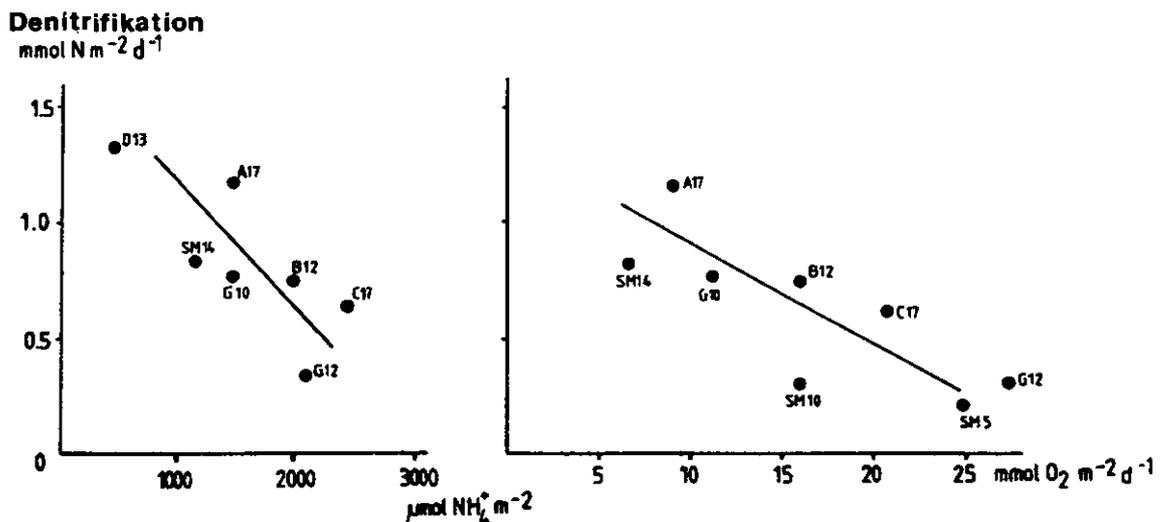


Bild 23: Beziehung zwischen Denitrifikation und Ammoniumvorrat der oberen 10cm (links) und der Sauerstoffzehrung (rechts) in Sanden der Kieler Bucht im späten Frühjahr. Aus BRETTAR und KÄHLER (1988)

#### 4. Diskussion

##### 4.1 Die Denitrifikation im Stickstoff- und Kohlenstoffhaushalt der Kieler Bucht

Die ermittelten Werte für die Denitrifikation in den einzelnen Sedimenten und der Gesamtwert für die Denitrifikation der Sedimente in der Kieler Bucht sind für sich genommen wenig anschaulich. Die Bedeutung, die die Denitrifikation in diesen Systemen hat, wird erst deutlich, wenn ihre Rate zu den Raten anderer darin ablaufender Prozesse in Beziehung gesetzt wird.

Im folgenden soll zunächst der Anteil, zu dem die Denitrifikation im Sediment mineralisierten Stickstoff eliminiert, abgeschätzt werden sowie die Bedeutung, die sie dort für die Oxidation der organischen Substanz hat. Um die Einordnung der Stickstoff-Umsetzungen der Sedimente, insbesondere ihrer Denitrifikation, in den Stickstoffhaushalt der ganzen Kieler Bucht (Sedimente und freies Wasser) zu ermöglichen, wurde aus den eigenen Ergebnissen und aus in der Literatur verfügbaren Angaben eine Stickstoffbilanz dieses Meeresgebiets aufgestellt.

##### 4.1.1 Die Denitrifikation im C- und N-Umsatz der Sedimente

Beim Abbau organischer Materie wird der darin enthaltene Stickstoff mineralisiert, das heißt, er erscheint als Ammonium, das anschließend zu Nitrat oxidiert werden kann. Für organische Substanz verschiedener Herkunft konnte gezeigt werden, daß darin im Meer jeweils die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor in recht konstanten Verhältnissen vorkommen (z.B. "Redfield-Verhältnis" für ozeanisches Plankton mit C:N:P gleich 106:16:1, REDFIELD et al. 1963). Bei ihrem Abbau werden diese Elemente im wesentlichen in denselben Verhältnissen mineralisiert. Aus dem Umsatz einer der Komponenten kann folglich der Umsatz der anderen errechnet werden.

In einem ähnlich festen Verhältnis steht der Verbrauch an Oxidationsmittel zu den Elementen der organischen Substanz, sodaß auch aus dem Oxidationsmittelverbrauch auf die Produktion der einzelnen Mineralisationsprodukte geschlossen werden kann (FROELICH et al. 1979). Da über die Sauerstoffzehrung der Oxidationsmittelverbrauch bei der Mineralisation - auch mit anderen Oxidationsmitteln als Sauerstoff (siehe Seite 23) - erfaßt wird, kann aus ihr die Mineralisationsrate für anorganischen Stickstoff abgeschätzt werden. Der Schluß vom Sauerstoffverbrauch auf den Abbau organischer Substanz im Sediment ist nur mit einigen Einschränkungen gültig (HYLLEBERG 1983, BALZER 1989) und ist für Sedimente der Küstengewässer, insbesondere auch für die Kieler Bucht, sogar für grundsätzlich ungültig erklärt worden (GRAF 1989), bedarf also der Erläuterung.

Ein Teil des im Zuge der Sulfatatmung entstehenden Schwefelwasserstoffs wird dauerhaft im Sediment in Form von Pyrit und weiteren reduzierten Schwefelverbindungen abgelagert (akkumu-

liert), also nicht nahe der Oberfläche wieder oxidiert; der entsprechende Teil des Stoffumsatzes entgeht der Berechnung der  $C_{org}$ -Oxidation aus der Sauerstoffzehrung. Akkumulationsraten für reduzierte Schwefeläquivalente wurden von BALZER (1989) für die Sedimente der Kieler Bucht angegeben. Die Sauerstoffäquivalente akkumulierten Schwefels betragen über ein Drittel der Sauerstoffzehrung in den Schlickten (Mittelwert für sandigen Schlick und Schlick), unter fünf Prozent im schlickigen Sand (siehe Tabelle 7). Die nicht akkumulierenden Sande und Restsediment brauchen in dieser Hinsicht nicht berücksichtigt zu werden.

Bei der Denitrifikation entweicht molekularer Stickstoff aus dem Sediment, ohne oxidiert zu werden; der Anteil der Mineralisation von organischer Substanz, der durch die Denitrifikation bewirkt wird, muß ebenfalls dem aus dem Sauerstoffverbrauch berechneten hinzugefügt werden. Diese Komponente kann analog der Umrechnung aus der Sauerstoffzehrung berechnet werden. Für die Berücksichtigung des Nitrats als Oxidationsmittel der organischen Substanz ist dabei der folgende Zusammenhang wichtig: Pro Molekül denitrifizierten Nitrats ändert sich die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms um 5 (beim Sauerstoffmolekül um 4), seine Oxidationswirkung verhält sich also zum Sauerstoffmolekül wie  $O_2:N = 4:5$ .

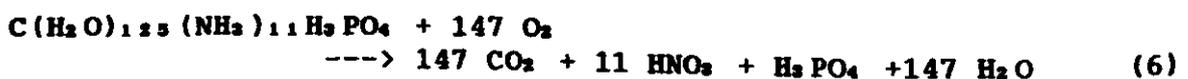
Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß auch andere reduzierte Produkte des Stoffabbaus unoxidiert aus dem Sediment in die Wassersäule entweichen und so der Oxidation mit Sauerstoff dort entgehen, zum Beispiel Produkte von Gärungen oder  $H_2S$  aus der Sulfatreduktion. Dazu folgendes:

Beim Vergleich der Rate der Sauerstoffzehrung mit der Rate des gleichzeitig aus dem Sediment abgegebenen  $CO_2$  als echtes Maß des  $C_{org}$ -Abbaus (Summe des  $CO_2$  und der gelösten Carbonationen unter Berücksichtigung von Lösung bzw. Fällung von Calcit) fanden ANDERSON et al. (1986) und MACKIN und SWIDER (1989) Verhältnisse von produziertem  $CO_2$  zu verbrauchtem  $O_2$ , die denen für Respiration entsprechen; dies bei Sedimenten mit sauerstoffhaltigem Kontaktwasser, in denen der Hauptanteil des Stoffabbaus über die Sulfatatmung lief. Erst bei stark vermindertem Sauerstoffgehalt traten Abweichungen auf. BALZER (1989) stellt die Ergebnisse ähnlicher Messungen an einem Sediment der Kieler Bucht (bei Bokniseck in 21.5 m Wassertiefe) vor; dort übertraf die  $CO_2$ -Produktion (plus die von Kohlenstoff in gelösten organischen Verbindungen) die für die Akkumulation reduzierter Schwefelverbindungen korrigierte Sauerstoffzehrung um 45%, dies in einer Phase niedriger  $O_2$ -Gehalte im Kontaktwasser und des schnellen Übergangs zu anoxischen Bedingungen. Die Sauerstoffzehrung unterschätzt den Abbau organischer Substanz also nur bei geringen Sauerstoffgehalten im Bodenwasser, sowie bei anoxischem Bodenwasser (wenn auch  $H_2S$  ans Wasser abgegeben wird). Da solche Bedingungen nur in den tiefgelegenen Sedimenten gegen Ende der Sommerstagnation der Wassersäule auftreten, sollte für die Sedimente der gesamten Kieler Bucht der darauf beruhende Fehlbetrag der Sauerstoffzehrung erheblich unter 45 Prozent liegen. Bei Re-

Oxidation des Sediments nach solchen Phasen wird außerdem ein Teil dieses Defizits wieder ausgeglichen: bei Messungen über lange Zeiträume (mindestens ein Jahr), die über die jahresrhythmischen Schwankungen des Redoxzustandes des Sediments integrieren, wird so der Fehler bei der Beziehung  $O_2$ -Zehrung/ $C_{org}$ -Mineralisation noch geringer. Von einer Unterschätzung des mit Hilfe der Sauerstoffzehrung ermittelten C-Umsatzes für Sedimente der Kieler Bucht um das 4.6- bis 12-fache je nach Sedimenttyp, wie von GRAF et al. (1988) und EVERSBERG (1990) für die Sedimente des Gabelsflachs und bei Bokniseck nahegelegt, wird in der hier vorgestellten Berechnung folglich nicht ausgegangen.

Für die Zusammensetzung des organischen Materials in der Kieler Bucht (ausführlich dazu: BALZER et al. 1987) wird hier der Wert übernommen, den BALZER (1984) für einen schlickigen Sand bei Bokniseck angibt und dessen C/N-Verhältnis abweichend vom Redfield-Verhältnis nahe C:N = 11.4 liegt. Das gilt sowohl für in Sinkstoffallen gesammeltes frisch sedimentiertes Planktonmaterial wie auch für die organische Substanz der oberen Sedimentschichten. In den Sedimenten verschiebt sich mit zunehmender Tiefe das C/N-Verhältnis der organischen Substanz wenig; daraus folgt, daß die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff auch in diesem Verhältnis mineralisiert werden.

Mit den zusätzlichen Annahmen, daß der Kohlenstoff in der organischen Substanz auf der Oxidationsstufe Null (Kohlenhydrate) vorliegt, der Stickstoff auf der Oxidationsstufe -3 (Peptide) und weitere Elemente der organischen Substanz für den Oxidationsmittelverbrauch unbedeutend sind, ergibt sich bei vollständiger Oxidation, das heißt mit Nitrifizierung des produzierten Ammoniums, ein Verhältnis des verbrauchten Sauerstoffs zu Kohlenstoff und Stickstoff von  $O_2$ :C:N wie 147:125:11 (Formel 6). Mit dem Faktor  $125/147 = 0.85$  läßt sich so aus dem (korrigierten) Sauerstoffverbrauch die Menge oxidierten Kohlenstoffs errechnen, mit  $11/147 = 0.075$  die Menge des als Nitrat mineralisierten Stickstoffs.



Ungenauigkeiten ergeben sich bei einer solchen einfachen Rechnung aus den (geringen) Anteilen des Umsatzes an organischer Substanz, die über die Sauerstoffzehrung nicht erfaßt werden, der (geringen) Variabilität der Zusammensetzung der organischen Substanz und daraus, daß nicht alles mineralisierte Ammonium tatsächlich zu Nitrat oxidiert wird.

In Tabelle 7 sind für die einzelnen Sedimenttypen die Ergebnisse der Berechnungen aufgeführt. Es wurden die über das Jahr 1987 integrierten Sauerstoff-Zehrungsraten aus Abschnitt 3.1.3 zugrundegelegt und die Denitrifikationsraten für dasselbe Jahr aus Tabelle 6 (Seite 41). Die Akkumulationsraten für Schwefel-Reduktionsäquivalente wurden der Arbeit von BALZER (1989) entnommen und auf Sauerstoffäquivalente umgerechnet.

**Tabelle 7:** Oxidationsmittelverbrauch beim Abbau organischer Substanz, N<sub>org</sub>-Mineralisierung und Denitrifikation in Sedimenten der Kieler Bucht im Jahr 1987.

- A: Sauerstoffzehrung in mol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (von Seite 32)
- B: Denitrifikationsraten in mol N m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (von Seite 41)
- C: Sauerstoffäquivalente der Denitrifikation (B \* 5/4) in mol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>
- D: Sauerstoffäquivalente akkumulierender reduzierter Schwefelverbindungen (nach BALZER 1989) in mol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>
- E: Gesamtverbrauch an Oxidationsmitteln, Sauerstoffäquivalente (A + C + D) in mol O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>
- F: Stickstoffmineralisation aus Oxidationsmittelverbrauch (E \* 0.075) in mol N m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>
- G: Anteil denitrifizierten Stickstoffs am mineralisierten Stickstoff (mol-% B von F)
- H: Anteil der Denitrifikation am Oxidationsmittelverbrauch (mol-% C von E)

Sediment	A	B	C	D	E	F	G	H
Sand	5.2	0.193	0.24	0.0	5.4	0.41	47.4	4.4
schl. Sand	3.7	0.086	0.11	0.09	3.9	0.29	30.0	2.8
Schlick	2.2	0.038	0.05	0.85	3.1	0.23	16.5	1.6
Restsediment*)	1.7	0.064	0.08	0.0	1.8	0.14	47.4	4.4

Für die gesamte Kieler Bucht:

Sediment	N-Mineralisation mol N m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	Fläche km <sup>2</sup>	N-Mineralisation 10 <sup>6</sup> mol N
Sand	0.41	708	290
schlickiger Sand	0.29	613	178
Schlick	0.23	686	158
Restsediment*)	0.14	564	79
		Summe:	705

\*) Berücksichtigung der Restsediment-Flächen: analog dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Verfahren (Seite 40)

Danach beträgt die Mineralisierung anorganischen Stickstoffs 705 Megamol, das sind 9870 Tonnen Stickstoff. Bei 3530 Tonnen denitrifizierten Stickstoffs (aus Tabelle 6) werden in der Kieler Bucht also 36% des im Sediment mineralisierten Stickstoffs dort denitrifiziert. In den Sanden liegt der Anteil mit fast der Hälfte am höchsten, in den Schlickten mit einem Siebtel am niedrigsten, für schlickigen Sand liegt er knapp unter einem Drittel. Bezogen auf den Kohlenstoffumsatz liegt der Anteil der Denitrifikation bei 1.6% (Schlick) bis 4.4% (Sand).

Diese Werte gelten nur bei der Betrachtung des ganzen Jahres. Für die kurze Periode der höchsten Denitrifikation im Frühjahr würde eine entsprechend berechnete Menge mineralisierten Stickstoffs insbesondere bei den Sanden nicht zur Deckung des

Nitratbedarfes der gemessenen Denitrifikation ausreichen, selbst wenn diese die einzige Nitrat verbrauchende Reaktion wäre. Dies zeigt, daß zumindest zeitweise die Mineralisierung der organischen Materie nicht entsprechend ihrer elementaren Zusammensetzung erfolgt oder daß dann andere Prozesse als die über die Sauerstoffzehrung erfaßte Mineralisierung den Stickstoffbedarf decken. Vorstellbar ist, daß bei frisch sedimentiertem Material zunächst stickstoffhaltige Komponenten bevorzugt abgebaut werden, wie dies von SUESS und MÖLLER (1980) beschrieben wird. Auch in der Kieler Bucht gibt es Anzeichen dafür: In einem schlickigen Sand bei Boknis Eck in 18m Wassertiefe wurden bei Untersuchungen zum enzymatischen Abbaupotential und Populationsuntersuchungen von heterotrophen Bakterien Anzeichen dafür gefunden, daß im späten Frühjahr bevorzugt Proteine (N-reich), im Spätsommer bevorzugt Kohlenhydrate (N-arm) abgebaut wurden, was der zeitlichen Abfolge der Denitrifikation hinsichtlich ihres Nitratbedarfs entgegenkommt.

Vorübergehend kann eine Quelle zusätzlichen Stickstoffs anaerob mineralisiertes Ammonium sein, das nitrifiziert wird, und dessen zugehörige weitere Reduktionsäquivalente nicht oder nicht zeitgleich oxidiert werden (s.o.). Bei dem hier verwendeten stöchiometrischen Abbaumodell beträgt der Sauerstoffbedarf für die Nitrifizierung 15% des verbrauchten Sauerstoffs. Höhere langfristige Anteile der Nitrifizierung am Gesamt-O<sub>2</sub>-Umsatz (z.B. SEITZINGER, 1987: 30-50% im Jahresdurchschnitt) würden eine deutliche Verschiebung des Abbaus zugunsten stickstoffhaltiger Verbindungen voraussetzen. Das wird in der Kieler Bucht nicht beobachtet, wo das organische Material (langfristig) entsprechend seiner stöchiometrischen Zusammensetzung abgebaut wird. Bei bedeutender Freisetzung von Stickstoff als Ammonium aus dem Sediment, die insbesondere in den Schlickten bedeutend ist (POLLEHNE 1980, BALZER et al. 1986), sind selbst die angesetzten 15% zu hoch gegriffen. In dänischen Gewässern (Übersicht bei HENRIKSEN und KEMP 1988) beträgt der Anteil 5 bis 14 Prozent.

Damit liegt der für die Sande ermittelte Anteil des denitrifizierten Stickstoffs am mineralisierten Stickstoff im Jahr 1987 mit fast 50% sicher an der oberen Grenze des Möglichen, zumal auch weitere Nitrat-verbrauchende Prozesse existieren. Im folgenden Jahr - bei wesentlich höherer Sauerstoffzehrung und verminderter Denitrifikation ist die Effizienz der Stickstoffelimination in diesen Sedimenten deutlich geringer, nach Berechnungen wie oben liegt sie im ersten Halbjahr 1988 bei nur der Hälfte des Wertes für das erste Halbjahr 1987.

BALZER (1989) kommt bei seinen Berechnungen der Beteiligung der Denitrifikation am C- und N- Umsatz in der Kieler Bucht zu einer ähnlichen Bewertung der relativen Bedeutung des Nitrats als Oxidationsmittel; für die Denitrifikation benutzt er die Daten der vorliegenden Arbeit, gründet seine Berechnungen aber weiterhin auf Sauerstoffzehrungsraten aus mehreren Jahren und gemessene Raten der Freisetzung von Ammonium und Nitrat aus dem Sediment. Bei den dortigen Berechnungen deckt auch die in der

vorliegenden Arbeit ermittelte Menge denitrifizierten Stickstoffs die Lücke zwischen Mineralisation und Freisetzung aus dem Sediment recht gut ab.

#### 4.1.2 Stickstoffbilanz für die Kieler Bucht

Um die Bedeutung der Entfernung gebundenen Stickstoffs durch Denitrifikation in den Sedimenten für den Stickstoffhaushalt der gesamten Kieler Bucht zu bewerten, soll im folgenden eine Massenbilanz des Stickstoffs in der Kieler Bucht aufgestellt werden. Eine Reihe Stickstoffflüsse wurde dafür aus der Literatur erschlossen. Angesichts der wenigen vorhandenen Angaben und der Kompliziertheit eines offenen Systems wie der Kieler Bucht müssen das Gesamtergebnis ebenso wie die berechneten Teilflüsse als erste Näherung angesehen werden. Grundlage der folgenden Zusammenstellung ist die Studie von BALZER und KAHLER (1988).

Die Massenbilanz betrachtet als Zufuhr in die Kieler Bucht

- a) den Eintrag aus der Atmosphäre
- b) den Eintrag mit dem Abfluß von Land
- c) die Fixierung von Luftstickstoff durch Organismen
- d) den Wasseraustausch von Nord- und Ostsee durch die Kieler Bucht.

und als Ausfuhr aus der Kieler Bucht

- e) die Entfernung von Stickstoff durch Vergrabung im Sediment
- f) die Entfernung von Stickstoff durch Denitrifikation und
- g) den Wasseraustausch von Nord- und Ostsee.

Die Flüsse mit d) und g) sollen hier nur als Differenz aus dem Ergebnis der Massenbilanz errechnet werden.

##### a) Der Eintrag durch die Atmosphäre

Die atmosphärische Zufuhr von Stickstoff beträgt im Ostseegebiet nach LARSSON et al. (1985)  $1\text{g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ . Nach Berechnungen von BABENERD und ZEITZSCHEL (1985) auf der Basis von Messungen der Naßdeposition in Dänemark beträgt die atmosphärische Zufuhr zur Kieler Bucht in der hier verwendeten Definition 5271 t N/a. Messungen der Naß- und Trockendeposition von Nitrat, Nitrit und Ammonium (PRADO-FIEDLER 1988) ergeben fast denselben Eintrag von Gesamtstickstoff in die Kieler Bucht.

##### b) Der Eintrag mit dem Wasserabfluß von Land

Nach Daten des Landesamts für Wasserhaushalt und Küsten (BRANDT 1977) betrug in den Jahren 1972 - 1974 der landseitige Eintrag aus Schleswig-Holstein in die Kieler Bucht in der hier verwendeten Definition 12733 t N/a; unter Hinzuziehung der Einträge in

die Flensburger Förde und bei angemessener Berücksichtigung dänischer Gebiete würde sich die Gesamtzufuhr auf ca. 18000 t N/a vergrößern. Wesentlich niedrigere Einträge - vor allem bei der durch Landwirtschaft bedingten Komponente - werden von HOFFMANN (1979) für das Einzugsgebiet berichtet. Diese Erhebungen beziehen sich auf die trockeneren Jahre 1975 und 1976. In Jahren mit warmen niederschlagsreichen Wintern wird besonders viel Stickstoff von Land her eingetragen (hohe N-Mineralisation und hohe Abflüsse bei gleichzeitig geringer winterlicher N-Aufnahme durch Pflanzen, siehe auch GERLACH 1990). Der Winter 1987/88 war von dieser Art, der Winter 1986/87 war dagegen sehr trocken und abflußarm. Neuere Daten zur Stickstoffzufuhr in die Kieler Bucht liegen nicht vor, lediglich eine Abschätzung der Gesamt-Einträge aus Schleswig Holstein in die Beltsee für 1984 - 1986 (BALTIC MARINE ENVIRONMENT PROTECTION COMMISSION 1987); die dort genannten Stickstoffmengen sind um ein Drittel niedriger als die nach BRANDT (1977).

Untersuchungen über den Eintrag von Nitrat über das Grundwasser in die Kieler Bucht gibt es nicht. Einerseits ist mit einem hohen Beitrag über diesen Weg zu rechnen, da die Austrittsstellen für Grundwasser vom obersten Grundwasserstockwerk, also mit Nitrat-kontaminierten Grundwasser (durch Auswaschung von landwirtschaftlich genutzten Flächen), gespeist wird. Da die Verhältnisse an solchen Austrittsstellen in der Eckernförder Bucht (Pockmarks, KHANDRICHE 1990) aber den Ablauf sogar von Methanogenese nahelegen, kann davon ausgegangen werden, daß dort auch das Nitrat reduziert wird, wenigstens teilweise durch Denitrifikation. SLATER und CAPONE (1987) beobachteten in küstennahen Sedimenten, durch die nitratreiches Grundwasser ins Meer austritt, daß dort die Denitrifikation fast 50% des zwischen 40 und 14cm gemessenen Abfalls der Nitratkonzentration erklärt. Die restlichen 50% müßten dann als Zufuhr von Stickstoff (möglicherweise als Ammonium: Nitrat-Ammonifizierung) berücksichtigt werden. Für die Kieler Bucht ist auf diesem Weg mit einer erheblichen, zur Zeit nicht quantifizierbaren Stickstoffzufuhr zu rechnen.

#### c) Stickstoff-Fixierung durch Blaualgen und heterotrophe Mikroorganismen

Auch über diesen Weg der Stickstoffzufuhr gibt es im Bereich der Kieler Bucht keine Untersuchungen. Allerdings wurde die Stickstofffixierung durch Blaualgen und heterotrophe im Sediment lebende Organismen von HÖBEL (1984, auch HÖBEL und HÖBEL 1974, 1976) in Küstengewässern der DDR intensiv untersucht, sodaß aus seinen Ergebnissen versucht werden kann, die Bedeutung der Stickstofffixierung in der Kieler Bucht abzuschätzen. Für die östliche Beltsee errechnet er eine pelagische N-Fixierung durch Blaualgen (bei einer Vegetationsperiode von 22 Tagen im Spätsommer) von 1.7kg pro Quadratkilometer. An den östlichsten Stationen, die er untersuchte (bis in die Lübecker Bucht), wurde aber nur ca. 1/9 dieses Wertes erreicht, wie überhaupt das Ausmaß der

N-Fixierung am Südrand der Ostsee von Osten nach Westen stetig abnimmt. Legt man die geringen Werte auch für die Kieler Bucht zugrunde, wären für ihre 2571 km<sup>2</sup> mit 114 t N aus der Fixierung durch Blaualgen im Pelagial zu rechnen. Bei mikroskopischen Untersuchungen zeigte sich auch, daß Blaualgen in der Kieler Bucht in vernachlässigbaren Zahlen auftraten (SMETACEK 1975); ihr Beitrag zur Stickstofffixierung ist äußerst gering.

Die benthische N-Fixierung durch Blaualgen, die auf Hartsubstraten wachsen, kann nach HÜBEL (1984) erheblich sein: Er gibt 6 - 9 gm<sup>-2</sup> (= 6 - 9 t/km<sup>-2</sup>) für bewachsene Flächen an. Hartsubstrate und geeignete Lichtverhältnisse existieren in der Kieler Bucht nur auf dem Restsediment, schätzt man (großzügig), daß von dessen Fläche 1/100 bis 1/50 von Blaualgen bewachsen sind, ergibt sich mit HÜBELS Zahlen eine möglicher N-Eintrag von 40 - 80 Tonnen in die Kieler Bucht auf diesem Weg.

In Sandsedimenten der Arkonasee stellte HÜBEL eine vernachlässigbare N-Fixierung durch heterotrophe Organismen fest. "Schlickige" Sedimente (schlickiger Sand und feiner) hatten dort eine recht einheitliche Fixierung von 0.41 mg N m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> über das Jahr. Für die 1299 km<sup>2</sup> solcher Sedimente in der Kieler Bucht errechnet sich bei Übernahme dieses Wertes eine jährliche N-Fixierung von 195 t.

Mit den geschätzten 114t + 80t + 195t = 389t ist der Beitrag der Stickstofffixierung gegenüber den anderen Zufuhren unbedeutend.

#### e) Die Entfernung von Stickstoff durch Vergrabung im Sediment

Zur Berechnung der Akkumulationsrate von Stickstoff unterhalb der bioturbaten Zone (ca.10cm), innerhalb derer die wesentlichen Abbauleistungen - verbunden mit Rückführung der Produkte an die Wassersäule - erbracht werden, benötigt man für die drei wesentlich akkumulierenden Sedimenttypen der Kieler Bucht (Schlick, sandiger Schlick und schlickiger Sand) den Massenfluß (aus Sedimentationsrate, Porosität und Dichte), die flächenmäßige Ausdehnung des Sedimenttyps sowie den Stickstoffgehalt der jeweiligen Sedimente (siehe dazu BALZER 1989). Auf Grund des verwendeten Analysenverfahrens (CHN-Analyser) wird hier mit dem Gesamtstickstoff gerechnet und keine Unterteilung in organische und verschiedene anorganische Fraktionen vorgenommen.

Bei BALZER et al. (1987) sind für verschiedene Schlick akkumulierende Gebiete der Kieler Bucht Massenflüsse zusammengestellt, deren Mittelwert (n=10) von 523 g m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup> hier zugrunde gelegt wird. Beim Vergleich mit Sedimentbudgets (z.B. HEALY und WERNER 1987), die sich auf die gesamte Sedimentationsgeschichte (ca.6000 Jahre) der Kieler Bucht beziehen, muß berücksichtigt werden, daß die Akkumulationsraten in den letzten ca. 50 Jahren höher sind als zuvor. Da die Raten im Bereich der Eckernförder Bucht, die für die Akkumulationsprofile von organischem Kohlenstoff (BALZER et al. 1986) bzw. Gesamtphosphor (BALZER 1986)

verwendet worden sind, generell höher als in anderen Gebieten der Kieler Bucht liegen, wurde für die Bilanzierung der gesamten Kieler Bucht der genannte Mittelwert vorgezogen, der recht gut mit dem nach Daten von MADSEN und LARSEN (1986) abgeschätzten Wert von ca.  $589 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  übereinstimmt. Da für sandigen Schlick und schlickigen Sand keine Messungen von Akkumulationsraten außerhalb der Eckernförder Bucht vorliegen, wurden die dort ermittelten Massenflüsse für die Extrapolation auf die gesamte Kieler Bucht in demselben Verhältnis erniedrigt wie beim Schlick.

Die Gesamtmenge des unterhalb der Sedimenttiefe von 10cm akkumulierenden Stickstoffs beträgt nach diesen Berechnungen 1443 Tonnen pro Jahr. Bei Annahme einer geringen Akkumulationsrate für Sand- und Restsediment würde sich der Betrag geringfügig erhöhen. Ein hier nicht zu berücksichtigender erheblicher zusätzlicher Beitrag zur Vergrabung würde durch die Förden Flensburgs und Kiels bei deren Einbeziehung geleistet.

#### f) Entfernung von Stickstoff durch Denitrifikation

Die Denitrifikation der Sedimente entfernt 3530 t N (diese Arbeit, Wert für 1987). Eine nennenswerte Denitrifikation in der Wassersäule ist nach Beobachtungen mehrerer Autoren (Übersicht bei HATTORI 1983) nur unterhalb extrem niedriger Sauerstoffgehalten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrat möglich. Eine solche Faktorenkonstellation ist im Wasser der Kieler Bucht weder häufig noch verbreitet: Bei Sauerstoffmangel im Tiefenwasser fehlt dort das Nitrat, auch gibt es wegen der Stickstoffaufnahme durch Phytoplankton in der belichteten Zone keinen Kontaktbereich sauerstoffarmen Tiefenwassers mit nitratreichem Oberflächenwasser. Selbst in der zentralen Ostsee mit ausgedehnten suboxischen Tiefenzonen, die Nitrat enthalten, und mit einer Kontaktzone anoxischen und nitrathaltigen Wassers liegt der Anteil der Wassersäule an der gesamten Denitrifikation pro  $\text{m}^2$  nach Schätzungen von SHAFFER und RÖNNER (1984) und RÖNNER (1985) nur etwa 10, höchstens 20 Prozent. Diese Komponente ist mithin für die Kieler Bucht nicht von Bedeutung.

Zusammenfassend kann folgende Bilanz aufgestellt werden:

	<u>Tonnen Stickstoff pro Jahr</u>
<u>Zufuhr</u>	
aus der Atmosphäre	+ 5271
von Land (Oberfläche)	+ 12733 (18000)
mit Grundwasser	+ ?
N-Fixierung	+ 389
	Zwischensumme: > + 18939
<u>Entfernung</u>	
durch Denitrifikation	- 3530
durch Vergrabung	- 1443
	Zwischensumme: - 4973
	<u>Gesamtsumme: &gt; + 13966</u>

#### d u. g) Wasseraustausch von Nord und Ostsee

Beim Vergleich der summierten Einträge mit den summierten Austrägen durch Vergrabung und Denitrifikation fällt sofort das unkompenzierte Übergewicht der Einträge in die Kieler Bucht auf (das noch größer ausfiele, wenn Zufuhr über Grundwasser und die geschätzten 18000 t N von Land berücksichtigt würden). Wenn davon ausgegangen wird, daß der fehlende Betrag nicht in (jährlich um diesen Betrag steigender) Organismen-Biomasse angelegt worden ist, müßten pro Jahr ca. 14000 t N mit dem durch die Kieler Bucht fließenden Tiefenwasser in Richtung Ostsee bzw. mit dem Oberflächen-Ausstrom der Ostsee in Richtung Kattegat und Nordsee verfrachtet werden. Dies kann gegenwärtig nicht überprüft werden, da verlässliche Daten über Strömungen mit ihrer Stickstoff-Belastung für Ein- und Ausgänge der Kieler Bucht nicht vorliegen. Es erscheint aber plausibel, daß die Kieler Bucht als Teil der Beltsee Stickstoff in andere Meeresteile exportiert: Die hauptsächlichen Stickstoffquellen liegen an Land, und in der Beltsee ist der Landanteil besonders hoch.

In jüngster Zeit wurde in Arbeiten von GRAF et al. (1988) und EVERSBERG (1990) nahegelegt, eine zusätzliche Stickstoffmenge von jährlich ca. 12000 Tonnen, was etwa der oben abgeschätzten Bilanzdifferenz entspricht, würde der Kieler Bucht durch zunehmende Akkumulation von organischer Substanz in den Schlickern entzogen; danach stünden Austräge und Einträge in der Kieler Bucht (vorübergehend) im Gleichgewicht. Diese "Verschlickung" der Sedimente während der zurückliegenden Jahre mit Sauerstoffmangel im Bodenwasser wurde aus der Zunahme einer schwer definierbaren stickstoffhaltigen Komponente, Folin-positive Substanzen, abgeleitet, dies auch an Standorten, wo nach den genannten Arbeiten gleichzeitig eine Abnahme oder Konstanz des Gehalts an organischer Substanz (Glühverlust) gemessen wurde. Den Stickstoff betreffend fehlt in dieser Bilanz auch die Überprüfung, ob die Zunahme der Folin-positiven Substanzen ohne weiteres als eine absolute Zunahme des Stickstoffvorrats im Sediment zu deuten ist, das heißt, zu welchem Grad es sich hierbei nur um eine Verschiebung auf Kosten anderer Stickstoffverbindungen handelt. Nach Aussage der genannten Autoren wäre aber die fragliche Menge an Stickstoff möglicherweise ohnehin nicht als aus dem System entfernt zu betrachten, da sie sich noch in Sedimenttiefen (bis 4cm) befindet, von wo aus sie leicht wieder mobilisiert werden kann (vergleiche auch GRAF 1989).

Von Bedeutung für das System Kieler Bucht ist, daß die Austräge von Stickstoff hauptsächlich an verschiedenen Stellen wirken: während die Vergrabung des Stickstoffs in erster Linie in den tiefliegenden Schlicksedimenten der Kieler Bucht erfolgt, findet die Entfernung von Stickstoff durch Denitrifikation in den sandigen Sedimenten mittlerer und niedriger Wassertiefen statt. Beide Wege des Austrags zusammengenommen kompensieren in etwa nur den (weitgehend vom Menschen verursachten) Eintrag aus der Atmosphäre.

## 4.2 Die Denitrifikation steuernde Faktoren und Prozesse

In der Einleitung wurden als die drei wesentlichen Voraussetzungen für den Ablauf der Denitrifikation genannt: die Verfügbarkeit von Nitrat und organischer Substanz, verbunden mit Sauerstoffarmut. Diese Faktoren bestimmen nicht nur, ob eine Denitrifikation überhaupt möglich ist; sie sind auch die wesentlichen Faktoren, deren Intensität die Höhe der Denitrifikationsrate steuert (CODISPOTI 1988).

Über diese drei Faktoren hinaus gibt es weitere, die das Ausmaß der Denitrifikation beeinflussen können, z.B. die Temperatur, die auf alle Lebensvorgänge wirkt oder die Konzentration toxischer Verbindungen, wie z.B. von Schwefelwasserstoff, der Teilschritte der Denitrifikation hemmen kann. Die für die Denitrifikation bedeutenden Faktoren beeinflussen am Standort aber nicht nur die Denitrifikation, sondern auch das Ausmaß anderer biotischer Umsetzungen. Das wirkt wiederum indirekt auch auf die Denitrifikation, wenn es sich dabei um Prozesse handelt, die mit ihr konkurrieren, wie z.B. die Nitrat-Ammonifikation um Nitrat, oder solche, die Voraussetzungen für sie schaffen, wie z.B. die Nitrifikation, die Nitrat liefert, und die Ammonifikation, durch die die Nitrifikation mit Ammonium gespeist wird.

### 4.2.1 Temperatur

Die Untersuchung von Korrelationen zwischen der Intensität möglicher einzelner Steuerfaktoren und den Meßwerten der Denitrifikationsrate reicht allein nicht hin, kausale Zusammenhänge nachzuweisen. So ist z.B. die Beziehung zwischen den Denitrifikationsraten und der Temperatur im Jahresablauf eindeutig negativ (vergleiche Bild 8 mit Bild 15): Hohe Temperaturen gehen mit niedrigen Raten der Denitrifikation einher, das Maximum der Denitrifikation fällt in allen Sedimenten etwa mit dem Temperaturminimum zusammen. Daraus darf nicht der Schluß gezogen werden, die Denitrifikation reagiere in dem beobachteten Temperaturbereich negativ auf steigende Temperaturen. Das Gegenteil ist der Fall, die Denitrifikation reagiert physiologisch positiv auf steigende Temperaturen, und das weit über die in der Kieler Bucht auftretende höchste Temperatur hinaus, wie vielfach gezeigt werden konnte (KNOWLES 1982). Die Umkehrung der Temperaturbeziehung in den Sedimenten der Kieler Bucht ist ein besonders krasses Beispiel für den Unterschied zwischen physiologischer und ökologischer Reaktion (siehe z.B. LARCHER 1973). Die physiologische Reaktion auf die Intensität eines Faktors gilt für den untersuchten Prozeß unter Ausschluß von Konkurrenzprozessen (etwa in bakteriellen Reinkulturen), bei der ökologischen Reaktion (also unter Konkurrenzbedingungen im Ökosystem) kommt dieser Faktor auch anderen Organismen zugute. So ist wahrscheinlich, daß in den Sedimenten der Kieler Bucht andere, gegen die Denitrifizierung wirkende Prozesse, stärker als diese durch erhöhte Temperaturen gefördert werden.

Auch zu den im folgenden beschriebenen Faktoren steht die Denitrifikation nicht immer in einer direkt ihren unmittelbaren Bedürfnissen entsprechenden Beziehung. Teilweise sind diese Beziehungen auch anders als in der Literatur für Sedimente in anderen küstennahen Meeresgebieten berichtet. Im einzelnen:

#### 4.2.2 Nitrat

Die Nitratgehalte im Porenwasser der Sedimente und deren Denitrifikationsraten verlaufen weitgehend parallel. Dies gilt sowohl mit der Sedimenttiefe für einen gegebenen Standort und Untersuchungstermin, im Jahreslauf für jedes untersuchte Sediment und ergibt sich auch im Vergleich der verschiedenen Sedimenttypen miteinander. Diese Befunde weisen das Nitratangebot in den Sedimenten der Kieler Bucht als die wesentliche Steuergröße für die Höhe der Denitrifikation aus, ein Umstand, der für Sedimente die Regel ist (HATTORI 1983).

Die bestimmende Rolle der Nitratkonzentration in Sedimenten für die Höhe der Denitrifikation dort zeigen auch Versuche, die an den verschiedensten Sedimenten immer wieder zu dem selben Ergebnis führten: Durch Zugabe von Nitrat kann die Denitrifikation erheblich gesteigert werden (SØRENSEN 1978a, KASPAR 1982, JØRGENSEN 1989). Dies wurde an den hier untersuchten Sedimenten nicht versucht, doch ist die Beobachtung so allgemein, daß sie auch in der Kieler Bucht gelten dürfte.

Die Umschlagzeiten für das Nitrat im Porenwasser sind recht kurz: 6 bis 24 Stunden, wenn allein die Denitrifikation als Nitrat verbrauchender Prozeß betrachtet wird (siehe Seite 46). Da noch weitere Prozesse existieren, die Nitrat verbrauchen, sollten dessen Umschlagzeiten noch kürzer sein. Zur Erhaltung des Nitratspiegels in den Sedimenten bei Speisung der Nitrat verbrauchenden Prozesse ist eine ständige Ergänzung des Nitrats nötig. Es konnte gezeigt werden, daß die Wassersäule für die Sedimente der Kieler Bucht nicht eine wesentliche Quelle des Nitrats ist, denn in den obersten Sedimentschichten sind die Nitratgehalte fast stets höher als die Gehalte im Bodenwasser. Die Konzentrationsgradienten ermöglichen nur einen Nettotransport von Nitrat aus dem Sediment heraus. Damit muß die Herkunft des Nitrats im Sediment selbst liegen, es kommt dafür nur die Nitrifizierung dort in Frage (HENRIKSEN und KEMP 1988). Die Faktoren, die die Nitrifikation im Sediment steuern, sind damit auch Haupteinflußgrößen für die Denitrifikation. Dies ist den Sauerstoff betreffend problematisch, denn die Nitrifikation ist sauerstoffbedürftig, hat hier also einen der Denitrifikation entgegengesetzten Bedarf.

#### 4.2.3 Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt der Porenlösung innerhalb der Sedimente wurde in dieser Arbeit nicht gemessen. Er kann aber doch

indirekt aus verschiedenen anderen Ergebnissen erschlossen werden, und zwar aus dem Sauerstoffgehalt des Bodenwassers und allgemeinen Sedimenteigenschaften, die für den Sauerstoffeintrag bedeutend sind: der Sauerstoffzehrungsrate der Sedimente und schließlich dem Redoxpotential im Sediment, das eine von der Sauerstoffdynamik im Sediment abhängige Größe ist. Zwar ist aus diesen Größen keine Konzentration des Sauerstoffs im Einzelfall erschließbar, doch erlauben sie eine relative Abstufung der Sauerstoffgehalte in den verschiedenen Sedimenten und die Beurteilung ihrer relativen Sauerstoffversorgung im Jahresgang.

Die überragende Bedeutung der Sande für die Denitrifikation in der Kieler Bucht ist wohl das wichtigste und auf den ersten Blick hinsichtlich ihrer Sauerstoffdynamik auch überraschendste Ergebnis dieser Arbeit. Sie denitrifizieren pro Flächeneinheit über das Jahr 1987 gesehen doppelt soviel wie der schlickige Sand und mehr als fünfmal soviel wie der Schlick. Dabei sind sie die Sedimente, die wegen ihrer flachen Lage mit dem sauerstoffreichsten und am intensivsten bewegten Wasser in Kontakt stehen und wo darüber hinaus benthische Photosynthese Sauerstoff produzieren kann. Außerdem sind die Sande von allen auftretenden Sedimenten am besten durchlässig für Wasser. All dies führt dazu, daß sie die am besten mit Sauerstoff versorgten Sedimente des Gebiets sind, die folglich auch die mächtigste Oberflächenschicht mit positiven Redoxpotentialen haben.

Ein entsprechender Zusammenhang ergibt sich beim Vergleich der Sauerstoffgehalte im Bodenwasser mit den zugehörigen Denitrifikationsraten in allen untersuchten Sedimenten: Die Sauerstoffgehalte gehen mit der Denitrifizierung weitgehend parallel; die Maxima der Denitrifikation fallen überall mit den Zeiten der höchsten Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser zusammen, und wenn das Bodenwasser sauerstoffarm ist, erlischt auch die Denitrifikation in den Sedimenten fast ganz oder ganz.

BILLEN (1978, 1982) gibt an, daß in den von ihm untersuchten Sandsedimenten der Nordsee Denitrifikation erst unterhalb eines Redoxpotentials von 210 mV auftritt. In den Sandsedimenten der Kieler Bucht liegen die Redoxpotentiale in den am aktivsten denitrifizierenden oberflächennahen Schichten meistens über diesem Wert und auch wesentlich höher als in den weniger stark denitrifizierenden. Eine Hemmung der Denitrifikation durch hohe Redoxpotentiale bzw. hohe Sauerstoffgehalte kommt in den Sedimenten der Kieler Bucht demnach nicht zur Wirkung.

Mit Blick auf Sauerstoff als steuernden Faktor der Denitrifikation ist also die zunächst paradox erscheinende Situation gegeben, daß eine gute Versorgung mit Sauerstoff einen anaeroben Prozeß fördert. Daraus kann gefolgert werden, daß unter den in der Kieler Bucht herrschenden Bedingungen die fördernde Wirkung des Sauerstoffs auf die Nitrifikation - und damit auf die Bereitstellung von Nitrat für die Denitrifikation - die direkte (nämlich hemmende) Wirkung des Sauerstoffs auf die Denitrifikation überwiegt. (Neben der Beziehung zur Temperatur ein weiterer

Zusammenhang, wo physiologische und ökologische Reaktion der Denitrifikation grundverschieden sind).

#### 4.2.4 Organische Substanz

Die organische Substanz steht mit der Denitrifikation in einem mindestens dreifachen Zusammenhang: erstens dient sie direkt als Kohlenstoffquelle, zweitens wird bei ihrem Abbau das Ammonium freigesetzt, das Grundlage der Nitrifizierung ist; so liegt auch die Quelle des in der Denitrifikation benötigten Nitrats indirekt in der organischen Substanz. Drittens verbraucht der Abbau der organischen Substanz Sauerstoff.

Zur möglichen Begrenzung der Denitrifikation durch das Angebot an organischem Kohlenstoff sei auf ihren in Abschnitt 4.1 errechneten Anteil in der Kieler Bucht von höchstens 4.6% am berechneten Abbau der organischen Substanz verwiesen. Damit wäre die Frage einer Kohlenstofflimitierung keine des Vorhandenseins organischer Substanz (denn die restlichen 95% Oxidationsmittel reagieren ja auch mit organischer Substanz, diese ist also weit über den direkten Bedarf der Denitrifikation hinaus verfügbar), sondern hauptsächlich eine Frage der Fähigkeit der denitrifizierenden Organismen, sie in Konkurrenz mit anderen Heterotrophen für sich zu nutzen. Darüberhinaus besteht prinzipiell die Möglichkeit zur autotrophen Denitrifikation mit z.B.  $H_2S$  oder  $H_2$  als Elektronendonatoren (siehe Seite 1) auch im Sediment. Deren reduktive Wirkung rührt allerdings von der organischen Substanz her, bei deren Abbau sie entstanden sind, und kann ihr zurechnet werden. Über den Anteil dieser Form der Denitrifikation in Sedimenten gibt es keine Untersuchungen, in der Wassersäule konnte sie nach dem Acetylen-Block Verfahren gemessen werden (BRETTAR 1990) und sollte auch in den anderen Messungen der Denitrifikation enthalten sein. Limitierung durch organische Substanz als Elektronendonator wird in Sedimenten allgemein nicht beobachtet, wohl aber in der Wassersäule (HATTORI 1983).

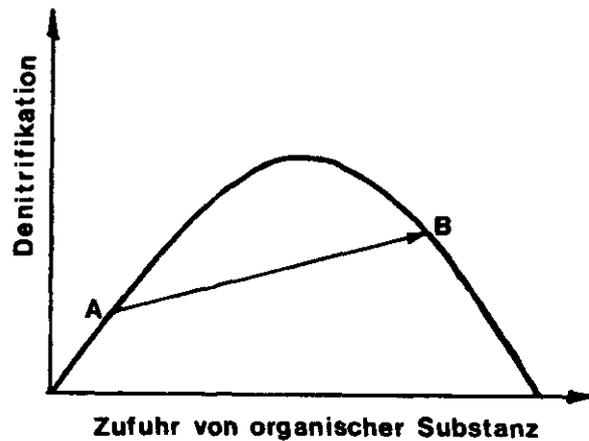
In den Sedimenten der Kieler Bucht ist die quantitative Beziehung zwischen dem Gehalt an organischer Substanz und der Denitrifikationsrate negativ: Die Schlicke mit dem höchsten  $C_{org}$ -Gehalt haben die niedrigste Denitrifikation, die Sande haben den geringsten  $C_{org}$ -Gehalt und die höchste Denitrifikation. Dennoch gibt es einen augenfälligen direkten Zusammenhang zwischen der Menge an organischer Substanz und der Höhe der Denitrifikation: Die Zeiten maximaler Denitrifikation im Frühjahr fallen in die Zeit der Sedimentation der Frühjahrsblüte (SOMMER 1990), die Zeit der größten Zufuhr frischen organischen Materials zur Sedimentoberfläche (GRAF et al. 1983, SMETACEK et al. 1987). Möglicherweise ist auch nicht der Gehalt der Sedimente an organischer Substanz schlechthin für die Denitrifikation bedeutend (deren Variation über die Zeit ist gering und hat kein jahreszeitliches Muster; EVERSBERG 1990), sondern Komponenten der organischen Substanz, die vorzugsweise mit frischem Material angeliefert werden.

Die Sande sind die an organischer Substanz ärmsten Sedimente und sollten auf eine Zufuhr davon am stärksten reagieren. Ihre Armut an organischer Substanz ist aber im wesentlichen gerade darin begründet, daß Feinmaterial in dem flachen bewegten Wasser, in dem sie liegen, nicht abgelagert wird. Plankton kann dort nur zu besonders windarmen Zeiten mit ruhigem Wasser sedimentieren. Für das Jahr 1987 liegen Meßwerte von Chlorophyll-a an der Sedimentoberfläche (oberster Zentimeter) für die auch in dieser Arbeit untersuchten Sedimente des Gabelsflachs vor (EVERSBERG 1990). Chlorophyll-a ist eine labile Komponente des Phytoplanktons und damit als Analog-Meßgröße für frisch sedimentiertes Plankton geeignet. Zwar ist so an der 17 m tief liegenden Station die Sedimentation der Phytoplanktonblüte Ende April 1987 deutlich an einer starken Erhöhung des Chlorophyllgehalts erkennbar, an der Sandstation des Gabelsflachs in 12 m Wassertiefe aber ist die Erhöhung nur gering. Wasserbewegung im Flachwasser hat dafür gesorgt, daß der größere Teil der Planktonblüte im tieferen, ruhigeren Wasser sedimentiert ist.

Das Frühjahr 1988 war windärmer als das des Jahres 1987 (GERLACH 1990). Auch war die Phytoplanktonblüte im Frühjahr 1988 intensiver (ANONYM 1988): beides Voraussetzungen für eine stärkere Zufuhr organischen Materials zu den Sandstandorten. Leider liegen für 1988 keine Chlorophyll-a Meßwerte an der Sedimentoberfläche vor, aber die eigenen Werte der Sauerstoffzehrung, die im Frühjahr 1988 viel stärker ansteigen als im Frühjahr 1987, belegen indirekt die 1988 höhere Zufuhr von organischer Substanz zu den Sanden. Die Denitrifikationsraten sind dort allerdings in diesem Frühjahr erheblich niedriger als 1987 - hier folgt also auf eine Steigerung der Zufuhr organischer Substanz eine Verminderung der Denitrifikation.

In ihrer Wirkung über die Stickstoffmineralisation und auf den Sauerstoffhaushalt im Sediment ist es weniger die Anlieferung, sondern der Abbau der organischen Substanz, der ihre Wirkung auf die Denitrifikation ausmacht (beide sind allerdings ihrerseits korreliert). An den Sandstandorten konnte anhand des Vergleiches zwischen der Denitrifikation und der Sauerstoffzehrung (siehe Bild 23) gezeigt werden, daß ein erhöhter Abbau organischer Substanz nicht mit einer erhöhten Denitrifikation einhergeht, im Gegenteil, die beiden Prozesse korrelieren deutlich negativ im Vergleich verschiedener Sandstandorte, gerade zur Zeit der maximalen Denitrifikation im Frühjahr.

Bild 24 zeigt, wie, trotz dieses beobachteten dämpfenden Effekts steigender Mengen organischer Materie, ihre Zufuhr doch die Denitrifikation fördern kann. Ausgehend von einem  $C_{org}$ -armen Substrat wird die Denitrifikation gesteigert, bis bei weiterer Zufuhr die beschriebene Dämpfung eintritt. Die Sandsedimente der Kieler Bucht repräsentieren den absteigenden Teil der Kurve; dort korreliert die Denitrifikation zwar negativ mit der Rate der Zufuhr (und des Abbaus) organischer Substanz, liegt aber höher (bei B) als wenn keine Erhöhung des  $C_{org}$ -Gehaltes stattgefunden hätte (bei A).



**Bild 24:** Hypothetischer Zusammenhang der Denitrifikationsrate mit der Rate der Zufuhr organischer Substanz, siehe Text.

In der Kieler Bucht ist also nur vorübergehend am Ende des Winters eine Begrenzung der Sediment-Denitrifikation über den Gehalt oder den Umsatz der organischen Substanz gegeben, und diese Begrenzung wird schon durch geringere Zufuhren an sedimentiertem Plankton aus der Frühjahrsblüte ausgeglichen, als in den Jahren 1987 und 1988 aufgetreten sind. Auch bei der vergleichsweise geringen Sedimentation im Frühjahr 1987 auf den Sandstandorten hat der erhöhte Sauerstoffverbrauch beim Abbau der angelieferten organischen Materie schon dazu geführt, daß die Produktion von Nitrat wieder gedrosselt und so die Beziehung zur Denitrifikation umgekehrt wurde. Zwar bewirkt der erhöhte Abbau der organischen Substanz auch eine bessere Versorgung der Nitrifikation mit Ammonium - aber offenbar wurde sie dadurch nicht gefördert. Es ist an der Zeit, sich etwas genauer mit den Ansprüchen der Nitrifikation auseinanderzusetzen:

#### 4.2.5 Tätigkeit von Organismen

##### 4.2.5.1 Nitrifikation

In der bisherigen Diskussion der Steuerung der Denitrifikation durch Milieufaktoren wurde deutlich, wie eng sie von der gleichzeitig und am selben Ort (den oberen Sediment-Zentimetern) ablaufenden Nitrifikation abhängt. Wie die Denitrifikation auf die Faktorenkonstellation reagiert, ließ sich eher aus den Ansprüchen der Nitrifikation als aus denen der Denitrifikation selbst verstehen.

In den Sedimenten küstennaher borealer Meere, in denen bisher die Saisonalität der Nitrifikation mit unterschiedlicher Methodik untersucht wurde (Zusammenstellung bei HENRIKSEN und KEMP 1988) ergab sich, daß je ein Maximum in Frühjahr und Herbst typisch sind. Die in der Kieler Bucht im Wasser wie im Sediment gemessenen Nitratwerte (siehe Bild 22) bestätigen eine entspre-

chende Verteilung der Nitrifikationsaktivität über das Jahr auch hier. Im Sommer bis zum Ende der Wasserstagnation im Spätherbst behindert Sauerstoffmangel diesen aeroben Prozeß, wie die Sommerminima der Nitratgehalte in den Sedimenten der Kieler Bucht, die mit den Sauerstoffminima im Bodenwasser zusammenfallen, zeigen. Auch in der einzigen Untersuchung zur Nitrifikation in Sedimenten der Kieler Bucht beobachtete SZWERINSKI (1981) im Sommer ein geringeres Potential der Nitrifikation (gemessen als Nitratbildung in Nitrit-angereicherten Sedimentsuspensionen) als im Winter, in dänischen Küstengewässern wurde ein ähnlicher Gang der Nitrifikation über das Jahr beobachtet (HANSEN et al. 1981). Die Untersuchungen von SZWERINSKI (1981) machten auch wahrscheinlich, daß in der Kieler Bucht eine Hauptquelle für Nitrat in den oberen Zentimetern des Sediments liegt. Das wurde auch im Zuge des Monitoring in der Kieler Bucht bestätigt (ANONYM 1988); nitrifizierende Bakterien konnten in großer Zahl im Sediment nachgewiesen werden, nicht aber im sauerstoffreichen Oberflächenwasser und nur in geringer Zahl im Tiefenwasser.

Zwar ist auch eine Nitrifikation durch heterotrophe Organismen möglich, doch hat das in erster Linie an sauren Standorten Bedeutung (KILLHAM 1986); also nicht in marinen Lebensräumen. Da sich außerdem die Nitrifikation in marinen Sedimenten unter der Annahme, sie sei ausschließlich autotroph, hinreichend beschreiben läßt (BILLEN 1975, HENRIKSEN und KEMP 1988), wird hier auch davon ausgegangen. Nitrifizierer gewinnen die zur CO<sub>2</sub>-Fixierung notwendige Energie durch Oxidation von Ammonium zu Nitrit bzw. anschließend von Nitrit zu Nitrat (Nitritation und Nitratation, RHEINHEIMER 1981).

Als autotropher Prozeß ist die Nitrifikation physiologisch unabhängig von der Verfügbarkeit organischer Substanzen, doch gibt es im Ökosystem durchaus Wirkungen der organischen Substanz auf die Nitrifizierung. Einerseits liefert ihr Abbau das benötigte Ammonium, und andererseits können heterotrophe Organismen durch ein erhöhtes Angebot an organischen Substraten soweit gefördert werden, daß sie mit den Nitrifikanten um Wachstumsfaktoren konkurrieren; dabei ist die Konkurrenz um Sauerstoff oft kritisch. Bei der Nutzung von geringen Sauerstoffkonzentrationen sind nämlich die heterotrophen Bakterien den Nitrifikanten überlegen (SUGAHARA et al. 1974); in Perioden starker Sauerstoffzehrung bzw. geringen Sauerstoffeintrags in das Sediment ist also auch dann mit sinkender Nitrifikation zu rechnen, wenn noch Sauerstoff vorhanden ist - er wird bevorzugt von heterotrophen Bakterien verbraucht und der Anteil der Nitrifizierung an der Sauerstoffzehrung zurückgedrängt. Dieser Umstand ist in der Kieler Bucht schon bei den Sanden bedeutend, die die noch am besten mit Sauerstoff versorgten Sedimente des Untersuchungsgebiets sind. Die steigende Abbaurate von organischer Substanz führten zwar zu einem höheren Angebot von Ammonium im Sediment (Bild 21 und Bild 23), das Angebot von Nitrat ging aber zur selben Zeit zurück, womit auch die Denitrifikation geringer wurde.

Über die Abhängigkeit der Nitrifikationsrate von der Ammoniumkonzentration gibt es uneinheitliche Befunde. In Reinkulturen Ammonium oxidierender Bakterien förderten  $\text{NH}_4$ -Gehalte bis zu mehreren hundert Millimol pro Liter noch den Substratumsatz, für natürliche Populationen des Meerwassers wird die Abhängigkeit der Nitrifikationsrate von der Ammoniumkonzentrationen von verschiedenen Autoren in dem viel niedrigeren Bereich von 0-4 $\mu\text{M}$  diskutiert (Übersicht bei WARD 1986). In Sedimenten liegt dieser Bereich höher (Zusammenstellung bei HENRIKSEN und KEMP 1988): in der Nähe von einigen 10 bis 100 Mikromol pro Liter.

Offenbar sind in dieser Hinsicht die Bakterienbestände an die jeweils in ihrer Umgebung vorzufindenden Ammoniumkonzentrationen adaptiert, bzw. bestimmen andere begrenzende Faktoren das Niveau, auf dem die Ammoniumkonzentrationen wirksam werden. Anoxische Sedimente sind ja durch hohe Ammoniumgehalte charakterisiert, wegen der Abwesenheit von Sauerstoff hat das allerdings keinen fördernden Effekt auf die Nitrifikation.

In der Kieler Bucht liegen die  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen in den Sedimentporenwässern im Bereich über 20 $\mu\text{M}$  in Sanden bis zu meistens weit über 150 $\mu\text{M}$  in Schlickten. Da in den Schlickten und sandigen Schlickten die Ammoniumgehalte sich über das Jahr kaum ändern, dürften sie dort auch keinen Einfluß auf den Jahresgang der Nitrifikation haben. Für die Sande wurde gezeigt, daß die Wirkung der Ammoniumkonzentration schon in deren unterem Bereich von der Konkurrenz um Sauerstoff übersteuert wird. Bei dem viel stärkeren Sauerstoffmangel, dem die tiefergelegenen Sedimente ausgesetzt sind, ist dort eine solche die Behinderung der Nitrifikation noch eher gegeben.

#### 4.2.5.2 Nitrat-Ammonifikation und Denitrifikation

Bei der Betrachtung bakteriell vermittelter Reaktionen in der Natur kann davon ausgegangen werden, daß, sofern eine bestimmte Konstellation von Einflußgrößen gegeben ist, sich die ihr entsprechenden Organismen am Standort durchsetzen (SCHLEGEL 1981 BILLEN 1982). Dies entspricht der Flexibilität der Bakterienpopulationen, sich mittels verschiedener Regelmechanismen auf gegebene Bedingungen einzustellen. Solche Regelmechanismen sind die schnelle Vermehrung angepaßter Arten, Induktion und Produktion geeigneter Enzyme und die verschiedenen Möglichkeiten zur Regulation der Enzymaktivität (STANIER et al. 1986). Der bakterielle Stoffwechselprozeß kann dann anhand des Zusammenwirkens der ihn bestimmenden Faktoren erklärt werden, wie dies auch in den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels versucht wurde. Die Änderungen in der Zahl und dem Zustand der die Reaktion vermittelnden Organismen wurden dabei nicht betrachtet.

Diese Herangehensweise ist auch deshalb sinnvoll, weil es nur für wenige bakterielle Aktivitäten Verfahren gibt, freilebende Bakterien an ihrem Standort nach ihrer physiologischen Leistung

zu differenzieren, in der Regel ist es dazu nötig, die Bakterien in Kultur zu nehmen. Gerade bei den Denitrifikanten, mit ihrem Doppelleben als aerobe oder denitrifizierende Organismen, ist es unmöglich, in der Kultur zu erkennen, auf welche Weise sie am Standort gelebt haben. Diese Schwierigkeit kommt zu der hinzu, daß ohnehin nur ein äußerst geringer Teil von freilebenden Bakterien mit Kulturmethoden erfaßt wird (JANNASCH und JONES 1959).

Im Herbst reagiert in der Kieler Bucht die Denitrifikation auf wieder steigende Nitratgehalte im Sediment erst mit einer Zeitverzögerung, und eine in vieler Hinsicht der Frühjahrssituation ähnliche Faktorenkonstellation führt jetzt nicht zu einem zweiten Maximum der Denitrifikation. Auch SÖRENSEN (1984), JÖRGENSEN und SÖRENSEN (1985) und JENSEN et al. (1988) registrierten vergleichbare Jahresgänge der Denitrifikation in Sedimenten dänischer Küstengewässer mit nur einem Maximum im Frühjahr, obwohl auch dort die Nitratgehalte nach einem Minimum im Sommer schon im Herbst wieder ansteigen. Nur in dem stark mit allochthonem Nitrat belasteten Norsminde-Fjord beobachtete JÖRGENSEN (1988) ein etwa dem Frühjahrsmaximum entsprechendes Herbstmaximum der Denitrifikation. Hier hängen beide Maxima direkt von der Höhe der großen über die Wassersäule zugeführten Nitratmengen ab.

Der Unterschied in den Denitrifikationsraten zwischen Frühjahr und Herbst, mit jeweils hohen Sauerstoffgehalten im Bodenwasser vergleichbaren Nitratgehalten im Sediment und der Sedimentation von Material aus Planktonblüten, zeigt, daß die bisher betrachteten Faktoren nicht ausreichen, um die Denitrifikationsleistung der Sedimente zu erklären. Möglicherweise existieren weitere, noch nicht berücksichtigte bzw. erkannte Steuerungsfaktoren.

Ein grundsätzlicher Unterschied der Situationen im Frühjahr und Herbst liegt darin, daß im Herbst zuvor anoxische Sedimente aufoxidiert werden, im Frühjahr dagegen die Sedimente schon eine längere Phase hoher Redoxpotentiale hinter sich haben. Es ist möglich, daß eine anaerobe Mikroflora sich langsamer auf Denitrifikation umstellt als eine aerobe Mikroflora. So können im Herbst die Nitrat-Ammonifikanten eine größere Rolle spielen, die in der vorherigen Phase niedriger Redoxpotentiale begünstigt wurden und gegen die sich die Denitrifikanten nur langsam durchsetzen. Die Lebensweisen der bekannten denitrifizierenden bzw. Nitrat ammonifizierenden Bakterien machen diese Interpretation wahrscheinlich:

An Standorten, die Bedingungen für die Denitrifikation bieten, ist auch die dissimilative Nitrat-Ammonifikation möglich, da diese ganz ähnliche Grundbedürfnisse hat (nämlich Nitrat,  $C_{org}$  und anoxische Verhältnisse). Ammonifizierer reduzieren das Nitrat, um reduzierte Coenzyme aus ihrem Gärungsstoffwechsel (wie NADH usw.) zu regenerieren (DELWICHE 1978, SCHLEGEL 1981). Nur der erste Schritt, die Reduktion zum Nitrit, soll auch mit einem für den Organismus nutzbaren Energiegewinn gekoppelt sein.

Nitrat-ammonifizierende Bakterien werden bei hoher Verfügbarkeit organischer Substanz begünstigt, weil ihre energetisch ineffizientere Nutzung der Kohlenstoffquelle bei deren Überangebot keinen Selektionsnachteil bedeutet. Als ständig anaerobe Organismen werden sie durch stabil anaerobe Verhältnisse (z.B. herbeigeführt durch hohe organische Belastung und, wie in der Kieler Bucht: durch den Sauerstoffmangel im Bodenwasser über Sommer) begünstigt, während wechselnde Redoxverhältnisse und aerobe Bedingungen die Denitrifizierer fördern, die ja auch mit Sauerstoff atmen können (TIEDJE et al. 1982).

Organismen, von denen die Fähigkeit zu denitrifizieren bekannt ist, sind ohne Ausnahme Bakterien. BETLACH (1982) nennt 25 Bakteriengattungen, von denen Vertreter in der Literatur als Denitrifikanten beschrieben wurden. Darunter seien allerdings 15 Gattungen, für die die Hinweise auf Denitrifikation nicht einwandfrei sind. Die "sicheren" Denitrifizierer aus den verbleibenden 10 Gattungen sind alle aerobe Organismen, die unter anaeroben Bedingungen denitrifizieren und nicht zu Gärungsstoffwechsel in der Lage sind (darum nach FOCHT und VERSTRAETE 1977 nicht als fakultativ anaerob bezeichnet werden sollten). In der Mehrzahl sind die beschriebenen Denitrifizierer heterotroph. TIEDJE et al. (1982) berichten von einem Experiment, in dem sich zur Denitrifikation fähige Bakterien gegenüber anderen heterotrophen Bakterien in einer Mischkultur aerob wachsend besser behaupteten als unter anaeroben, die Denitrifikation ermöglichenden Bedingungen. Aus dem folgt, daß sinkende Redoxpotentiale die Denitrifikation eher fördern als steigende.

Die dissimilativ Nitrat ammonifizierenden Bakterien sind dagegen ausnahmslos anaerobe Bakterien mit Gärungsstoffwechsel, die nicht alternativ mit Sauerstoff atmen können (COLE 1988). Wo in Sedimenten sowohl die Denitrifikation als auch die Nitratreduktion zu Ammonium untersucht wurde, sind beide Vorgänge gleichzeitig, aber mit verschiedenen Anteilen von vergleichbarer Höhe am Nitratumsatz nachgewiesen worden (SÖRENSEN 1978a, KOIKE et al. 1984, GOEYENS et al. 1987, JÖRGENSEN 1989). Je stärker reduziert die Sedimente waren und je geringer ihr Nitratgehalt, umso stärker war auch das Gewicht der Nitrat-Ammonifikation. Auch wenn in stark reduzierten Sedimenten ein hohes Potential für die Denitrifikation besteht, kann bei geringem Nitratangebot die Nitratreduktion vollständig den Weg der Ammonifikation nehmen (JENKINS und KEMP 1984).

#### 4.2.5.3 Makrofauna

Das auffällige Zusammentreffen der Sedimentation von Planktonmaterial und den Maxima der Denitrifikation im Frühjahr ist bereits unter dem Aspekt des Einflusses der organischen Substanz auf die Denitrifikation für die Sande diskutiert worden. Beim schlickigen Sand ist wahrscheinlich, daß die Stimulation der Denitrifikation zu dieser Zeit ein indirekter Effekt der Zufuhr organischer Substanz ist: BALZER (1989) beobachtete an Sediment-

kernen der Station G17, wo im Frühjahr 1987 erhebliche Mengen an Planktonmaterial sedimentierten (EVERSBERG 1990; siehe Seite 62), gerade zu dieser Zeit einen gegenüber unmittelbar vorher bzw. nachher ca. vierfach verstärkten Porenwasseraustausch durch Bioturbation.

Der fördernde Einfluß von im Sediment lebenden Makrofaunaorganismen auf die Denitrifikation ist in einer Reihe von Arbeiten nachgewiesen worden (Übersichten bei ALLER 1988 und KRISTENSEN 1988). Würmer, die sauerstoffreiches Wasser ins Sediment eintragen, vergrößern die Kontaktfläche aerober und anaerober Zonen und die Diffusion von dort gebildetem Nitrat in anaerobe Zonen, was für die gekoppelte Nitrifikation/Denitrifikation so wichtig ist, erheblich.

Makrofaunaorganismen waren nicht Gegenstand der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit. Für die Kieler Bucht wurde die Makrofauna der Sedimente unterhalb von 20 m Wassertiefe von WEIGELT (1987), die der flacher gelegenen von BREY (1989) beschrieben. In beiden Bereichen haben Muscheln den höchsten Anteil an der Biomasse. Über ihren Einfluß auf die Denitrifikation existieren keine Untersuchungen. Da aber Muscheln durch ihre Schalen vom Sediment isoliert sind und sie Wasser durch ihren Körper, nicht durchs Sediment pumpen, haben sie sicher keinen den Röhrenbewohnern vergleichbaren Effekt. Daß Sedimentkerne mit großen Muscheln in dieser Arbeit nicht untersucht wurden, ist von daher kein Fehler. Häufige und für eine Förderung der Denitrifikation geeignete Tiere, Pygospio elegans (im flacheren Wasser) und Pectinaria koreni (im tieferen Wasser) waren in den Kernen zur Messung der Denitrifikation in wechselnder Anzahl vorhanden, sodaß ihre Wirkung mit erfaßt wurde. Dasselbe gilt für die auf den Schlickten häufigen Polydora spec., nicht aber für den in den Sanden des Gabelsflachs stellenweise häufigen Röhrenbewohner Arenicola marina.

In der Arbeit von WEIGELT (1987) wird beschrieben, daß während der in der Kieler Bucht in der jüngsten Vergangenheit gehäuft auftretenden Sauerstoffmangelsituationen im Tiefenwasser auf großen Flächen Makrofaunaorganismen abstarben. Dies betraf immer diejenigen Arten, die eine Denitrifikation fördern können. Tiere, die solche Katastrophen überlebten, waren Muscheln. Auch in dieser Hinsicht behindert also Sauerstoffmangel die Denitrifikation.

#### 4.3 Die Denitrifikation in der Kieler Bucht im Vergleich mit anderen Meeresgebieten

In Tabelle 8 sind veröffentlichte Denitrifikationsraten aus verschiedenen Sedimenten küstennaher Meeresgebiete zusammen mit den eigenen Ergebnissen und wichtigen Begleitparametern aufgeführt. Die dort genannten Verfahren, mit denen die zitierten Denitrifikationsraten gemessen wurden, sind in Abschnitt 2.3 (ab Seite 9) beschrieben.

**Tabelle 8: Denitrifikationsraten in marinen Küstensedimenten.**

Ort	Sedimenttyp	Tiefe m	Monat	NO <sub>3</sub> im Wasser	NO <sub>3</sub> im Sed. 0-1cm	Denitr. -Rate <sup>2)</sup>	Verfahren	Autoren
Randers Fj. (Dk)	Sand, tief ox.		Jan	160		0.99	Acetylen-Block	Sörensen (1978)
Liafford (Dk)	Schlick	0.5	Apr	400	400	5.1	Acetylen-Block	Andersen et al. (1984)
			Jun	20	5	0.3		
Randers Fj. (Dk)	Sand	0.5	Winter	130	60	1.0	Acetylen-Block	Sörensen et al. (1979)
			Sommer	20	5	0.14		
Kysing Fj. (Dk)	Sand	0.5	Winter	150	75	3.0	Acetylen-Block	Sörensen (1984)
			Winter	110-150	50-100	1.0		
			Mai	50-100	20- 50	8.5		
			Sommer	10	0- 10	0.5		
Norsminde Fj. (Dk)			Winter	>500	>500	3.7	Acetylen-Block	Jørgensen u. Sörensen (1985)
			Mai	>500	250-500	7.5		
			Sommer	100-250	25-100	2.5		
			Herbst	>500	>500	2.5		
Tama Est. (Jap)	schlickg. Feinsand	0.5-2 (Gezeiten)	Mai	114	"sehr niedrig"	6.6	<sup>15</sup> N-Add.	Nishio et al. (1982, 1983) u. Koike und Hattori (1984)
			Jun	61		18.9		
Odawa Bucht	Feinsand	0.5-2	Mai	27		0.94		
			Jun	0.17		0.004		
Tokyo Bucht	Schlick	23	Sep	17.4		0.78		
			Sep	13.7		0.4		
Kieler Bucht	Schlick	19-28	Jahr	0-15	0-10	0.08	Acetylen-Block	diese Arbeit
	schl. Sand	18-20	Jahr	0-15	0-40	0.24		
	Sand	9-17	Jahr	0-15	0-55	0.53		
Aarhus Bucht (Dk)	schl. Sand	15	Jahr	0-15		0.26	Acetylen-Block	Jensen et al. (1988)
zentr. Ostsee	Schlick	>70	langfristig	4		1.78	Modell	Sheffer und Rönner (1984)
Maragansett (USA)	versch.					1.48	N <sub>2</sub> direkt	Seitzinger et al. (1984)
Ochlockonee (USA)		1-3	Jahr			0- 5.4	N <sub>2</sub> direkt	Seitzinger (1987)
NERL			Sep			7.2-21.3	N <sub>2</sub> direkt	Seitzinger (1985)
Patuxent (USA)			Apr			3.7- 5.8	<sup>15</sup> N-Add.	Jenkins und Keap (1984)
			Aug			0.0		
Nordsee (B)	Sand		langfristig			1.18	Modell	Billen (1978)
						2.11		

<sup>2)</sup> in:  $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , z.T. auf diese Einheit umgerechnet.

Die in der Literatur genannten Denitrifikationsraten für Sedimente in Küstengewässern umspannen einen Bereich von Null bis einige Millimol Stickstoff (N) pro Quadratmeter und Tag. Die Werte aus der Kieler Bucht liegen im unteren Bereich, sie sind vergleichbar mit denen in der Aarhus-Bucht (JENSEN et al. 1988). Hinsichtlich der weiteren Parameter ist dieses Meeresgebiet der Kieler Bucht ebenfalls ähnlich. Bemerkenswert ist, daß der Mittelwert der Jahres-Denitrifikationsrate der drei sandigen Schlicke, die JENSEN und Mitarbeiter untersucht haben, fast exakt dieselbe Höhe hat, wie der für den sandigen Schlick in der Kieler Bucht. Die Saisonalität der Denitrifikation ist in beiden Gebieten ebenfalls gleich - es ist von daher wahrscheinlich, daß

die für die Kieler Bucht beschriebenen Zusammenhänge für große Teile der Beltsee gelten.

Dagegen unterscheiden sich die anderen Raten in der Liste teils erheblich von denen in der Kieler Bucht, dies sowohl nach der Höhe, oft nach der Saisonalität und auch nach ihrer Abhängigkeit von steuernden Faktoren, wie sie in den verschiedenen Arbeiten dargestellt ist.

Deutlich fällt eine Gruppe von Sedimenten mit hohen Denitrifikationsraten und hohen Nitratkonzentrationen im Wasser auf: die Sedimente in den dänischen Gewässern Kysing Fjord, Norsminde Fjord und Limfjord und das Tama-Estuar (Japan). Dort ist auch durchgängig die Nitratkonzentration im Wasser höher als im obersten Sedimentzentimeter, die hohe Denitrifikation wird durch Zufuhr aus dem Kontaktwasser mit Nitrat gespeist. In den japanischen Sedimenten wurde auch der aus der Nitrifikation im Sediment gespeiste Anteil an der gesamten Denitrifikation bestimmt: er beträgt nur wenige Prozent. In diesen Sedimenten, die stark reduziert sind, spielt überdies die Nitrat-Ammonifikation eine große Rolle. Auch JÖRGENSEN (1989) beschreibt für das Sediment im Norsminde Fjord, daß dort im Sommer dieser Weg der Nitratreduktion sein Maximum hat, während dann die Denitrifikation stark zurücktritt; im Jahresdurchschnitt macht sie dort nur weniger als ein Drittel der Nitratreduktion aus (JÖRGENSEN und SÖRENSEN 1988; siehe auch Seite 66).

Interessant ist der Vergleich der Verhältnisse in der Kieler Bucht mit denen, die BILLEN (1978) (auch: VANDERBOURGH et al. 1977, BILLEN 1982, LANCELOT und BILLEN 1985) für sandige Sedimente der Nordsee beschreibt, weil sie mancher Hinsicht den Sanden in der Kieler Bucht ähnlich sind (auch dort läuft eine ausschließlich aus der Nitrifikation im Sediment gespeiste Denitrifikation ab), aber für dort wurden ganz andere Abhängigkeiten der Denitrifikation von steuernden Faktoren beschrieben als in der Kieler Bucht.

In den genannten Arbeiten wird der Stickstoffhaushalt von Sedimenten im Küstenbereich der Nordsee vor Belgien anhand mathematischer Modelle beschrieben. Die Höhe der Zufuhr organischer Substanz wird dort als der Faktor beschrieben, der letztlich die Höhe der Nitratreduktion (von den Autoren mit der Denitrifikation gleichgesetzt) bestimmt, und zwar über ihre Funktion als Stickstofflieferant. Ein höheres Angebot an mineralisierbarer organischer Substanz steigert die Ammonifizierung und damit auch die Raten der Nitrifikation von der wiederum die Nitratreduktion direkt abhängt.

Diese mit erhöhter Zufuhr von organischer Substanz verbundene - allerdings progressiv abnehmende - Steigerung der Nitratreduktion wird in der Nordsee vor der belgischen Küste auch noch für Sedimente mit  $C_{org}$ -Gehalten von 8% vom Trockengewicht (ein Wert, der in der Kieler Bucht nicht einmal von den Schlickern erreicht wird) beschrieben. Außerdem bleiben Nitrifikation und Nitratre-

duktion über das ganze Jahr relativ konstant. Solche Verhältnisse sind nur bei einer über das ganze Jahr guten Sauerstoffversorgung der Sedimente möglich. In der Tat ist vor der belgischen Küste das Wasser über das ganze Jahr von der Oberfläche bis zum Sediment thermisch gut durchmischt (REID et al. 1988), was für eine durchgängig gute Sauerstoffversorgung spricht. Für die Berechnungen der Nitrifikationsrate wird bei BILLEN darum der Sauerstoffgehalt im Bodenwasser nicht berücksichtigt; in den Modellen wird ihr Ausmaß nur von der Nachlieferung des Ammoni-ums, der Temperatur und Tiefe im Sediment, bis zu der Nitrifi-kation möglich ist, bestimmt.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie BILLEN kommt SEITZINGER (1985) in einer Arbeit, in der die Sedimentdenitrifikation in einem Estuar in abgestuft mit Ammonium-Stickstoff (und weiteren Nährstoffen) gedüngten Einschlußsystemen (MERL-Mesokosmen, NIXON et al. 1980) untersucht wurde. Als Folge von bis zu ca. 65-fach über die natürlichen Gehalte gesteigerten Nährstoffzufuhren wurden dem Sediment steigende Mengen an organischem Material aus der stimu-lierten Primärproduktion zugeführt. Bis zur höchsten Düngungs-stufe steigerte sich die in den Sedimenten gemessene Denitrifi-kationsrate. Allerdings wurde mit höherer Düngungsintensität ein zunehmend geringerer Anteil des zugegebenen Stickstoffs denitri-fiziert. Auch dort handelte es sich im wesentlichen um eine im Sediment mit der Nitrifikation gekoppelte Denitrifikation. Die Autorin macht hinsichtlich der Übertragbarkeit dieses Ergebnis-ses auf reale Systeme die Einschränkung, daß das über dem Sediment eingeschlossene Wasser umgewälzt wurde und der so bewirkte Sauerstoffeintrag die Nitrifikation sicher gefördert hat. Wären entsprechende Stickstoffmengen einem weniger gut durchmischten System zugeführt worden, hätte ein voraussichtlich eintretender Sauerstoffmangel über dem Boden nicht zu einer Förderung von Nitrifikation und anschließender Denitrifikation geführt, sondern beide Prozesse zum Erliegen gebracht. Daß auch die Messung der Denitrifikation durch SEITZINGER unter bestmög-licher Sauerstoffversorgung durchgeführt wurden (mit einem dem Gleichgewichtswert mit Luft entsprechenden O<sub>2</sub>-Gehalt im Kontaktwasser über mehr als 10 Tage), begünstigt allerdings wohl noch stärker die Nitrifikation, sodaß die Ergebnisse, die in der genannten Arbeit vorgestellt werden, als methodisch bedingte Artefakte zu werten sind.

SCHLUNGBAUM und NAUSCH (1988) stellen die Bedingungen für die Denitrifikation in flachen, stark eutrophierten Boddengewässern folgendermaßen dar: Sedimente mit wenig organischer Substanz denitrifizieren bei ruhigem Wasser stärker als solche mit hohem Gehalt an organischer Substanz. Bei starkem Wind, der das Sedi-ment aufwirbelt und Sauerstoff einträgt, ist es umgekehrt.

Der Schluß, in Küstensedimenten fördere eine höhere Zufuhr von organischer Substanz die Denitrifikation generell, ist nicht zulässig. Die Auswertung der eben zitierten Literatur unter Einbeziehung der Verhältnisse in der Kieler Bucht ergibt entscheidende Bedingungen für einen solchen Zusammenhang:

Bei im Sediment gekoppelter Nitrifikation/Denitrifikation fördert eine erhöhte Zufuhr die Denitrifikation nur, solange die Nitrifikation nicht durch Sauerstoffmangel begrenzt ist und ein gesteigertes Angebot von  $\text{NH}_4$  aus der Mineralisation der organischen Substanz die Nitrifikation fördern kann oder, anders ausgedrückt, solange die Nitrifikation  $\text{NH}_4$ -limitiert ist und nicht  $\text{O}_2$ -limitiert. Je besser die Sauerstoffversorgung der Sedimente, umso höher das Niveau, bei dem die Förderung durch organische Substanz in eine Hemmung umschlägt bzw. die Limitierung der Nitrifikation durch Sauerstoff beginnt. (In der Kieler Bucht ist dieser Umschlagsbereich zur Zeit der Sedimentation der Frühjahrsblüte deutlich geworden - als die Zufuhr von organischer Substanz die Denitrifikation noch förderte, aber bis in einen Bereich hinein, in dem schon eine Hemmung der Denitrifikation durch organische Substanz auftrat; siehe Bild 24.)

Außerdem darf die Erhöhung der organischen Belastung die Verhältnisse im Sediment nicht so stabil anoxisch werden lassen, daß die Nitrat-Ammonifikation die Denitrifikation zurückdrängt, wenn ein steigendes Angebot an organischer Substanz die Denitrifikation noch fördern soll. Wo die Denitrifikation nicht auf Nitrat aus der Sediment-Nitrifikation angewiesen ist, weil dem Sediment allochthones Nitrat zugeführt wird, ist diese Bedingung entscheidend. (In der Kieler Bucht ist eine vergleichbare Situation im Herbst in Sanden und schlickigen Sanden aufgetreten, als ein nach dem Sommer wieder erhöhtes Nitratangebot nicht zu einer Steigerung der Denitrifikation führte, siehe Bild 19 und Bild 21.)

Die Ergebnisse von JENKINS und KEMP (1984, siehe Tabelle 8) bestätigen beide Bedingungen: Durch Sauerstoffmangel erlosch in den von ihnen untersuchten Sedimenten im Sommer die Denitrifikation wegen fehlender Nitrifikation. Das dennoch erhaltene Potential zur Denitrifikation führte bei experimenteller Zugabe von Nitrat in geringen Mengen allerdings nicht zu dessen Denitrifikation - es wurde in den stark reduzierenden Sedimenten ammonifiziert.

Fazit: Die Reaktion der Sediment-Denitrifikation auf die Intensität ihrer wesentlichen Steuerfaktoren ist mit Optimumskurven zu beschreiben. Für jeden Faktor gibt es einen Bereich in dem er die Denitrifikation fördert und einen, in dem er sie hemmt. Für die Beziehung zur organischen Substanz ist das in Bild 24 dargestellt. BLACKBURN (1989) formuliert diesen Zusammenhang so: "Jenseits eines gewissen Punktes werden, aufgrund steigenden Sauerstoffverbrauchs durch die erhöhte Kohlenstoff-Verfügbarkeit, (die) Denitrifikationsraten geringer. Dies stimmt nicht ganz mit den (Modell-) Vorhersagen und Beobachtungen von LANCELOT und BILLEN (1985) überein." (Dort fehlt nämlich der "gewisse Punkt".) Solch einen Punkt gibt es auch für den Sauerstoff (und auf Ökosystem-Ebene für anorganisch gebundenen Stickstoff allgemein, also sogar für Nitrat, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird).

#### 4.4 Denitrifikation und Eutrophierung

Die Denitrifikation hat viele Berührungspunkte mit der Problematik der Eutrophierung von Gewässern. Erstens entfernt sie den Pflanzennährstoff Stickstoff. Wo dieser für das Pflanzenwachstum limitierend ist, wirkt sie einer Eutrophierung direkt entgegen. Weiterhin werden zwei für die Höhe der Denitrifikation wichtige Faktoren durch die Eutrophierung verändert: Das Angebot an organischer Substanz wird bei gesteigerter Primärproduktion erhöht, und das an Sauerstoff wird durch den erhöhten Bedarf beim Abbau dieser organischen Substanz verringert.

RÖNNER (1985) und LARSSON et al. (1985) erklären, daß eine zunehmende Stickstoffzufuhr in die Ostsee bisher dort die Denitrifikation (hauptsächlich Sediment-Denitrifikation, SHAFFER und RÖNNER 1984) begünstigt habe, weil mit der Eutrophierung verbundene Veränderungen den Bedürfnissen der Denitrifikation entgegengekommen seien. Damit stimmen sie (scheinbar, s.o.) mit den Autoren überein, die eine Förderung der Denitrifikation über ein erhöhtes Angebot an organischer Substanz beschreiben. RÖNNER (1985) behauptet, in der Ostsee als ganzes entferne die Denitrifikation etwa genau die Menge an Stickstoff, die ihr aus allen anthropogenen Quellen zugeführt werde. Nach Lage der Literatur war naheliegend, solche Vorstellungen auch für die Kieler Bucht zu entwickeln; GERLACH (1988, 1988a) erklärte die trotz steigender Zufuhren in die Kieler Bucht über einen langen Zeitraum stabilen Gehalte an gelöstem anorganischen Stickstoff, die im Winterwasser der Kieler Bucht bei Bokniseck gemessen wurden (siehe v. BODUNGEN 1986), mit einer zeitgleich durch Ausbreitung suboxischer Verhältnisse geförderten Denitrifikation.

Die für die Kieler Bucht ermittelten Abhängigkeiten der Denitrifikation von den Faktoren Sauerstoff und organischer Substanz lassen die Reaktion der Denitrifikation auf eine Eutrophierung nicht so optimistisch beurteilen, wie RÖNNER (1985) das für die gesamte Ostsee tut. Es fehlt bei den in der Kieler Bucht untersuchten Sedimenten auch jeder Hinweis, daß an möglicherweise stärker Stickstoff- und organisch belasteten Standorten (beim Klärwerk Bülk, vor Schleimünde, in der Schwentinemündung) höhere Denitrifikationsraten auftraten als in entsprechenden Sedimenten weiter entfernt von Verschmutzungsquellen. Im Gegenteil, die höchsten Raten wurden in küstenfernen Gebieten gemessen.

Für Sedimente in tieferen Bereichen wäre bei einer Erhöhung der Stickstofflast mit erhöhter Sedimentation aus einer geförderten planktischen Biomasseproduktion mit einer Verschärfung der dort ohnehin für die Denitrifikation ungünstigen Situation zu rechnen. Erhöhte Sauerstoffzehrung und Ausdehnung der Zone anoxischen Kontaktwassers würden in weiteren Bereichen des Sediments die Nitrifizierung und damit die an sie gekoppelte Denitrifikation verhindern. Selbst in den flachgelegenen Sanden der Kieler Bucht hemmte eine vermehrte Sedimentation von Planktonmaterial ja schon die Denitrifikation.

In anoxischen Bereichen fehlen darüberhinaus geeignete Lebensbedingungen für einen Großteil der Makrofaunaorganismen (WEIGELT 1987), mit ihrer fördernden Wirkung auf die Denitrifikation. Schon kurze Zeiträume anoxischer Bedingungen können die dafür relevante Fauna abtöten, jährlich wiederkehrende Zeiträume mit Sauerstoffmangel würden eine Wiederbesiedlung verhindern.

Aber auch in anderen Arbeiten, die den Zusammenhang der Denitrifikation mit der Eutrophierung behandeln, wird deutlich, daß bei steigender Zufuhr von Stickstoff - und in der Folge organischer Substanz - auch dort, wo die Denitrifikation noch gefördert wurde, der Anteil an Stickstoff, den sie entfernte, stetig geringer wurde. Die Untersuchungen von SEITZINGER (1985) wurden schon genannt. Jüngst erschien eine Arbeit, in der ein solcher Zusammenhang erneut, diesmal für ein Küstengebiet der Ostsee, bestätigt wurde: In den Nord-Rügenschon Boddengewässern entfernt die Denitrifikation im am stärksten eutrophierten Jasmunder Bodden nur 5% des geschätzten Stickstoffeintrags, in den geringer belasteten äußeren Bodden sind es 40% (DAHLKE 1990, auch: DAHLKE 1990a). Auch dort bestimmt hauptsächlich die Nitrifikationsrate das Ausmaß der Denitrifikation.

In den untersuchten dänischen Gewässern (Tabelle 8), wo die Wassersäule Hauptlieferant des (allochthonen)  $\text{NO}_3^-$  für die Sediment-Denitrifizierung ist, führten hohe Nitratzufuhren ebenfalls nicht zu einer entsprechend erhöhten Denitrifikation. Dort wurden bei Nitratgehalten, die bis 50-fach über den in der Kieler Bucht gemessenen Höchstgehalten liegen, maximale Denitrifikationsraten gemessen, die nur 4-fach höher liegen als die höchste in der Kieler Bucht gemessene Einzelrate. Diese (unterproportionale) Erhöhung der Denitrifikation ist eine Folge der Eutrophierung und kein Weg, auf dem diese verhindert oder kompensiert würde.

Bei den über die Wassersäule mit Nitrat versorgten Sedimenten muß nämlich beachtet werden, daß das Nitrat im Wasser in erster Linie den planktonischen Algen zur Verfügung steht; über sedimentierende Biomasse aus dem Wasser gelangt dann der Stickstoff auf der Oxidationsstufe des Ammoniums ins Sediment. Für allen Stickstoff, der nicht als Nitrat aus der Wassersäule direkt ins Sediment gelangt und dort denitrifiziert wird, besteht die Möglichkeit, denitrifiziert zu werden, auch in solchen Gewässern erst nach erneuter Nitrifikation. So ist selbst für den Faktor Nitrat, der doch die Denitrifikation nur zu fördern schien, ein Bereich erkennbar, in dem seine erhöhte Zufuhr auch hemmend auf die Denitrifikation wirkt: In der Wassersäule verbleibendes Nitrat, das dort die Primärproduktion fördert, muß über seinen Effekt auf das Angebot an organischer Substanz bewertet werden.

## 5. Zusammenfassung

Die Denitrifikation, Umwandlung von Nitrat in elementaren Stickstoff, wurde in Sedimenten der Kieler Bucht untersucht. Von Herbst 1986 bis Sommer 1988 wurden auf 46 Ausfahrten mit Forschungsschiffen ungestörte Proben (Kerne) der oberen Schichten von Sanden, schlickigen Sanden und Schlicken in Wassertiefen von 5 bis 28m gewonnen. An ihnen wurden Denitrifikationsraten nach dem Acetylen-Block-Verfahren bestimmt; dazu wurde Acetylen-gesättigtes Wasser in das Sediment injiziert. Acetylen unterdrückt den letzten Schritt der Denitrifikation, die Umwandlung von  $N_2O$  in  $N_2$ . Die Akkumulationsrate von  $N_2O$  entspricht so der Denitrifikationsrate; sie wurde nach 0.5 bis höchstens 1.5 Stunden Einwirkungszeit des Acetylens in den oberen Zentimetern des Sediments durch gaschromatographische  $N_2O$ -Messung bestimmt.

Die Denitrifikation nimmt in allen Sedimenten mit der Tiefe ab, am stärksten in Schlicken, wo sie auf die obersten Zentimeter beschränkt bleibt, bei Sanden konnten bis ca. 10cm Tiefe erhöhte Raten gemessen werden. In allen Sedimenten waren die Raten im späten Frühjahr höchsten, dann reichte auch die Zone mit Denitrifikation in die am tiefsten ins Sediment hinein. Im Sommer erreichte die Denitrifikation überall ihr Minimum; wo sie nicht auf Null gefallen war, wurde sie nur noch unmittelbar an der Sedimentoberfläche beobachtet. In den Schlicken wurde das Minimum am schnellsten nach dem Frühjahrsmaximum erreicht, bei den Sanden am spätesten (schlickiger Sand - wie auch in jeder anderen Hinsicht: mittel).

Für jeden Sedimenttyp wurden die Untersuchungen an verschiedenen Standorten durchgeführt. Sedimente desselben Typs hatten überall ähnliche Denitrifikationsraten und ähnliche Variabilität der Raten mit Jahreszeit und Tiefe im Sediment. So konnte den Sedimenttypen eine Denitrifikationsrate zugeordnet werden und über die Flächenanteile der einzelnen Sedimenttypen auf die Gesamtmenge denitrifizierten Stickstoffs in der Kieler Bucht hochgerechnet werden. Die höchsten Werte im Frühjahr ergaben sich Ende April (Sand:  $2.0$ , schlickiger Sand:  $0.7$ , Schlick:  $0.2$   $mmol\ N\ m^{-2}d^{-1}$ ), die niedrigsten über Sommer und Herbst (entspr.:  $0-0.3$ ,  $0-0.1$ ,  $0-0.1$   $mmol\ N\ m^{-2}d^{-1}$ ). Die Jahresleistung der Denitrifikation 1987 war durchschnittlich  $193$  (Sand),  $86$  (schlickiger Sand) und  $38$   $mmol\ N\ a^{-1}$  (Schlick). Die Sande in mittleren bis flachen Wassertiefen sind also die Hauptstandorte für die Sediment-Denitrifikation.

Die Flächen der Kieler Bucht, die mit Restsedimenten bedeckt sind (dort konnten keine Proben genommen werden), wurden mit einem Drittel der für die Sande bestimmten Denitrifikationsrate berücksichtigt. In der gesamten  $2751\ km^2$  großen Kieler Bucht wurden im Jahr 1987  $3530\ t$  Stickstoff im Sediment denitrifiziert. Im freien Wasser der Kieler Bucht sind in der Regel die Bedingungen für eine Denitrifikation (Sauerstoffarmut bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrat) nicht gegeben, so daß der

für die Sedimente ermittelte Wert für den ganzen Komplex der Kieler Bucht gilt.

Parallel zur Messung der Denitrifikation wurden auch die Sauerstoff-Zehrungsraten bestimmt. Aus ihnen kann über ein einfaches stöchiometrisches Modell der Abbau organischer Materie und die Mineralisationsrate von Stickstoff in den Sedimenten abgeschätzt werden. Bei einer angenommenen Zusammensetzung der sedimentären organischen Substanz von C:N wie 100:11 ergab sich für 1987 eine Stickstoff-Mineralisation in den Kieler-Bucht-Sedimenten von 9870 t N (unter Berücksichtigung auch der akkumulierenden Schwefel-Reduktionsäquivalente aus der Sulfatreduktion). In der gesamten Kieler Bucht werden also 36% des im Sediment mineralisierten Stickstoffs denitrifiziert, am höchsten ist dieser Anteil mit fast 50% bei den Sanden, am niedrigsten (16.5%) bei den Schlickten. Im Jahr 1988, für das Messungen bis in den Sommer vorliegen, war die Effizienz der Stickstoffeliminierung in allen Sedimenten deutlich geringer (höhere Sauerstoffzehrungen, also höhere Mineralisation von  $N_{org}$  bei um ca. ein Drittel niedrigeren Denitrifikationsraten im Vergleich mit dem ersten Halbjahr 1987). An der Oxidation von organischer Substanz ist die Denitrifikation nur mit ca. 1.5% (Schlicke) bis 5% (Sande) beteiligt.

In der Stickstoffbilanz der Kieler Bucht, die aus den eigenen Messungen und aus in der Literatur verfügbaren Angaben für verschiedene Jahre zusammengestellt wurde, stehen den Austrägen von 3530 t (Denitrifikation) und 1443 t (Vergrabung im Sediment) Einträge von 12733 t von der Landoberfläche, 5271 t aus der Luft, 389 t aus der Stickstofffixierung und eine unbekannte Menge aus dem Zustrom von Grundwasser gegenüber. Aus der Kieler Bucht werden also große Mengen an Stickstoff in andere Teile der Ostsee oder ins Kattegat exportiert. Die Denitrifikation kompensiert hier noch nicht einmal die (fast ausschließlich anthropogene) Stickstoffzufuhr aus der Atmosphäre; ihre (oft betonte) anti-eutrophierende Wirkung ist hier also eher gering.

Die grundlegenden Voraussetzungen für die Denitrifikation sind die Verfügbarkeit von Nitrat und organischer Substanz sowie die Abwesenheit (oder doch äußerst geringe Konzentrationen) von Sauerstoff. In den untersuchten Sedimenten besteht über die meiste Zeit eine direkte Korrelation zwischen der Nitrat-Konzentration im Porenwasser und der Höhe der Denitrifikation. Die  $NO_3^-$ -Konzentrationen im Porenwasser an der Sedimentoberfläche ist fast immer und überall höher als im Bodenwasser. Das heißt, daß nicht Zufuhr aus der Wassersäule sondern die Nitrifikation im Sediment das  $NO_3^-$  bereitstellt. Damit bestimmt die Rate der Nitrifikation dort auch die der Denitrifikation, und steuernde Faktoren der Nitrifikation im Sediment steuern also auch die Denitrifikation.

Damit ist die für einen anaeroben Vorgang wie die Denitrifikation ungewöhnliche Tatsache zu erklären, daß die Standorte mit der besten Sauerstoffversorgung (Sande) am stärksten denitrifi-

zieren, die anoxische (Schlicke, tiefe Sedimentschichten) am wenigsten. Beim Sauerstoff besteht also eine den unmittelbaren Bedürfnissen der Denitrifikation entgegengesetzte Abhängigkeit. Ähnliches gilt für die Versorgung mit organischer Substanz. Die Sedimente mit dem höchsten  $C_{org}$ -Gehalt denitrifizieren am wenigsten. Wenn auch im Jahresgang das Maximum der Denitrifikation in den Sedimenten mit dem der Sedimentation von organischen Material (Plankton-Frühjahrsblüte) zusammenfällt, so ist doch hier die quantitative Beziehung ebenfalls negativ: je stärker die Sedimentation ausfällt und je höher die Sauerstoffzehrung (als Maß des Abbaus der organischen Substanz), umso geringer die Denitrifikation.

Eine besondere Situation ist im Herbst zu beobachten: Hohe Nitratgehalte im Sediment (Sand, schlickiger Sand) führten in dieser Jahreszeit nicht zu einer erhöhten Denitrifikation. Dies wird als Effekt der Populationsdynamik der beteiligten Bakterien gedeutet: Denitrifizierer, die aerob leben können, sind bei Bedingungen, die von aerob nach anaerob wechseln (im Frühjahr) begünstigt. Im Herbst dagegen, wo in den Sedimenten der umgekehrte Wechsel abläuft, sollten die Nitrat-Ammonifizierer, die nicht aerob leben können, begünstigt sein.

Im Vergleich der eigenen Ergebnisse mit denen anderer Autoren wird eine Konzeption zur Steuerung der Denitrifikation in Küstengewässern vorgestellt. Danach schlägt die Förderung der Denitrifikation durch ein steigendes Angebot an organischer Substanz im Sediment von einem gewissen Niveau an in eine Hemmung um, und zwar an dem Punkt, an dem die Nitrifikation durch Entzug von Sauerstoff wegen verstärkter Sauerstoffzehrung durch heterotrophe Prozesse stärker behindert, als sie durch die gleichzeitige Erhöhung der Ammonifikation gefördert wird; das heißt, an dem Punkt, wo eine Ammonium-Limitierung der Nitrifikation von einer Sauerstoff-Limitierung abgelöst wird. Die Lage dieses Niveaus wird durch das Sauerstoffangebot bestimmt, je höher dies ist, umso später ist mit einer Hemmung der Nitrifikation/Denitrifikation durch Steigerung der Menge organischer Substanz zu rechnen. Unter Bedingungen der Wasserstagnation, wie sie vom Frühjahr an in der Kieler Bucht die Regel ist, liegt hier der Umschlagspunkt im Vergleich zu Küstengebieten mit hoher Wasserturbulenz sehr niedrig.

Die Ergebnisse erlauben den Schluß, daß eine Erhöhung der Stickstofflast (weitere Stickstoff-Eutrophierung) in der Kieler Bucht nicht durch eine intensivere Denitrifikation kompensiert würde, wie dies in der vorhandenen Literatur für Küstengewässer und auch für die Ostsee als ganzes beschrieben wurde. Denkbare Effekte einer Eutrophierung - Erhöhung der Biomasseproduktion/Sedimentation, zunehmender Sauerstoffmangel im Bodenwasser - entsprechen zwar vordergründig den direkten Bedürfnissen der Denitrifikation. Da sie aber hemmend auf die Nitrifikation wirken, würden sie den kombinierten Vorgang der Nitrifikation mit anschließender Denitrifikation, wie er in den Sedimenten der Kieler Bucht abläuft, ebenfalls hemmen.

## 6 Verzeichnis der zitierten Literatur

Aller R.C. (1988): Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments: The role of burrow structures. In: Nitrogen cycling in coastal marine environments (Blackburn T.H. and Sørensen J., eds.), Wiley, Chichester, pp 301-338

Andersen T.K., Jensen M.H., Sørensen J. (1984): Diurnal variation of nitrogen cycling in coastal, marine sediments. I. Denitrification. Mar.Biol. 83, 171-176

Anderson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., Rutgers van der Loeff M.M., Sundby B., Westerlund F.G. (1986): Benthic respiration measured by total carbonate production. Limnol.Oceanogr. 31, 319-329

Anonym (1988): Bericht des Instituts für Meereskunde an der Universität Kiel zum Biologischen Monitoring der Ostsee für das Jahr 1988. Manuskript

Babenerd B., Gerlach S.A. (1987): Bathymetry and sediments of Kieler Bucht. In: Seawater-Sediment interactions in Coastal Waters (Rumohr J., Walger E., Zeitzschel B. eds.), Springer, Berlin, pp 16-31

Babenerd B., Zeitzschel B. (1985): Trends für eintragsrelevante Faktoren und für Nährsalzkonzentrationen im Wasser der Kieler Bucht. Ber. Inst. Meereskd. Kiel 148, 1-45

Balderston W.L.B., Sherr B., Payne W.J. (1976): Blockage by acetylene of nitrous oxide reduction in *Pseudomonas perfectomarinus*. Appl.Environ.Microbiol. 31, 504-508

Baltic Marine Environment Protection Commission - Helsinki Commission (1987): First Baltic Sea pollution load compilation. Baltic Sea Environ.Proc. 20, 1-56

Balzer W. (1984): Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight). Limnol. Oceanogr. 29, 1231-1246

Balzer W. (1986): Forms of phosphorus and its accumulation in coastal sediments of Kieler Bucht. Ophelia 26, 19-35

Balzer W. (1989): Chemische Reaktionen und Transportprozesse in oberflächennahen Sedimenten borealer und polarer Meeresgebiete. Habilitationsschrift Univ.Kiel, 311 pp

Balzer W., Erlenkeuser H., Hartmann M., Müller P.J., Pollehne F. (1987): Diagenesis and exchange processes at the benthic boundary. In: Seawater-Sediment interactions in Coastal Waters (Rumohr J., Walger E., Zeitzschel B. eds.), Springer, Berlin, pp 111-161

- Balzer W., Kähler P. (1989): Natürliche Entfernung von Stickstoff durch Denitrifikation aus dem System Kieler Bucht. Abschlußbericht zum Umweltbundesamt-Projekt "Wasser 102 04 215", Teilvorhaben 21, 22 pp
- Balzer W., Pollehne F., Erlenkeuser H. (1986): Cycling of organic carbon in a coastal marine ecosystem. In: Sediment and Water Interactions (Sly P.G., ed.), Springer, New York, pp 325-330
- Barnes R.O., Bertine K.K., Goldberg E.D. (1975):  $N_2:Ar$ , nitrification and denitrification in southern California borderland basin sediments. Limnol.Oceanogr. 20, 962-970
- Benson B.B., Parker P.D.M. (1961): Nitrogen/Argon and Nitrogen isotope ratios in aerobic sea water. Deep-Sea Res. 7, 273-253
- Berner R.A. (1971): Principles of chemical sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 pp
- Betlach M.R. (1982): Evolution of bacterial denitrification and denitrifier diversity. Antonie van Leeuwenhoek 48, 585-607
- Billen G. (1978): A budget of nitrogen recycling in North Sea sediments off the Belgian coast. Est.Coast.Mar.Sci. 7, 127-146
- Billen G. (1982): An idealized model of nitrogen recycling in marine sediments. Am.J.Sci. 282, 512-541
- Blackburn T.H. (1989): Sediment denitrification. Marine sediment model. In: Denitrification in soil and sediment (Sørensen T., Revsbech N.P., eds.), Plenum Press, London (im Druck)
- Blackburn T.H., Sørensen J., eds. (1988): Nitrogen cycling in coastal marine environments. Wiley, Chichester, 451p.
- v.Bodungen B. (1986): Annual cycles of nutrients in a shallow inshore area, Kiel Bight - variability and trends. Ophelia 26, 91-107
- Brandt E. (1977): Belastung der Ostsee im Schleswig-Holsteinischen Küstengebiet. Vom Wasser 48, 1-16
- Brettar I. (1990): Denitrifikation und ihre regulierenden Faktoren in der Wassersäule der zentralen Ostsee. Diss.Univ.Kiel, in Vorbereitung
- Brettar I., Kähler P. (1988): Zur Denitrifikation in der Ostsee. Berichte aus dem Institut für Meereskunde Kiel 188, 77-88
- Brey T. (1989): Der Einfluß physikalischer und biologischer Faktoren auf Struktur und Dynamik der sublitoralen Macoma-Gemeinschaft der Kieler Bucht. Ber.Inst.Meereskunde Kiel 186

- Capone D.G. (1988): Benthic nitrogen fixation. In: Nitrogen cycling in coastal marine environments (Blackburn T.H. and Sørensen J., eds.), Wiley, Chichester, pp 85-123
- Carpenter E.J., Capone D.G., eds. (1983): Nitrogen in the marine environment. Academic Press, New York, 900 pp
- Cline J.D., Kaplan I.R. (1975): Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North Pacific Ocean. *Mar.Chem* 3, 271-299
- Codispoti L.A. (1989): Phosphorus vs. nitrogen limitation of new and export production. In: Productivity of the ocean. Present and Past (Berger W.H., Smetacek V.S., Wefer G., eds.), John Wiley & Sons, 377-394
- Cole J.A. (1988): Assimilatory and dissimilatory reduction of nitrate to ammonia. In: The Nitrogen and Sulfur Cycles (Cole J.A., Ferguson S.J., eds.) *Soc.Gen.Microbiol.* Cambridge University Press, Cambridge, pp 245-279
- Dahlke S. (1990): Untersuchungen zur Bestimmung der in-situ-Denitrifikation in Brackwässern unter Anwendung der Azetylen-Blockierungstechnik. *Diss.Univers.Greifswald*, 116 pp
- Dahlke S. (1990a): Denitrification in sediments of north Rugian estuaries, preliminary communication. *Limnologica* 20, 145-148
- Delwiche C.C. (1978): Biological production and utilization of  $N_2O$ . *Pure Appl.Geophys.* 116, 414-422
- Dietrich G., Kalle K., Krauss W., Siedler G. (1975): *Allgemeine Meereskunde* 3.Auflage. Borntraeger, Stuttgart, 593 pp
- Esteves J.L., Mille G., Blanc F., Bertrand J.C. (1986): Nitrate reduction activity in a continuous flow-through system in marine sediments. *Microb.Ecol.* 12, 283-290
- Eversberg U. (1990): Abbau und Akkumulation von organischer Substanz in den Sedimenten der Kieler Bucht. *Diss.Univ.Kiel und Berichte aus dem Institut für Meereskunde Kiel* 193, 98 pp
- Fenchel T., Blackburn T.H. (1979): Bacteria and mineral cycling. Academic Press, London, 223pp.
- Fenchel T., Riedl R. (1970): The sulfide system: A new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms. *Mar.Biol.* 7, 255-268
- Feodorowa R.I. (1973): Evaluation of the method of "gas metabolism" for detecting extraterrestrial life. Identification of nitrogen-fixing microorganisms. *Akad.Nauk.SSSR Ser.Biol.* 6, 797-806

- Fiedler H.J., ed. (1990): Bodennutzung und Bodenschutz. Birkhäuser, Basel, 262 pp
- Finck A. (1982): Pflanzenernährung in Stichworten, 4. Auflage. Hirt, Kiel, 200 pp
- Focht D.D., Verstraete W. (1977): Biochemical ecology of nitrification and denitrification. *Adv.Microbiol.Ecol.* 1, 135-214
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedke N.A., Heath G.R., Cull D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim.Acta* 43, 1075-1090
- Gerlach S.A. (1986): Langfristige Trends bei den Nährstoffkonzentrationen im Winterwasser und Daten für eine Bilanzierung der Nährstoffe in der Kieler Bucht. *Meeresforsch.* 31, 153-174
- Gerlach S.A. (1988): Stirbt die Ostsee? Schadstoffe und Nährstoffe in der Ostsee und die Veränderungen der Lebensbedingungen in den letzten vierzig Jahren - Teile I und II. *Wasser und Boden* Jg.1988, 406-410 und 639-644
- Gerlach S.A. (1988a): Eutrophication of Kieler Bucht. *Kieler Meeresforsch Sonderh.* 6, 54-63
- Gerlach S.A. (1990): Stickstoff, Phosphor, Plankton und Sauerstoffmangel in der Deutschen Bucht und in der Kieler Bucht. *UBA-Berichte* 4-90, Umweltbundesamt, Berlin
- Goeyens L., de Vries R.T.P., Bakker J.F., Helder W. (1987): An experiment on the relative importance of denitrification nitrate reduction and ammonification in coastal marine sediment. *Neth. J.Sea Res.* 21, 171-175
- Graf G. (1989): Die Reaktionen des Benthals auf den saisonalen Partikelfluß und die laterale Advektion sowie deren Bedeutung für Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanzen. *Habilitationsschrift Univ.Kiel und (Berichte) Sonderforschungsbereich 313 "Sedimentation im europäischen Nordmeer"*, Kiel, 77 pp
- Graf G., Eversberg U., Queisser W. (1988): Eutrophierung der Nord- und Ostsee. Bilanz der organischen Substanz in den Sedimenten der Kieler Bucht. *Abschlußbericht zum Umweltbundesamt-Projekt "Wasser 102 04 215"*, Teilvorhaben 16, 46 pp
- Graf G., Schulz R., Peinert R., Meyer-Reil L.-A. (1983): Benthic response to sedimentation during autumn to spring at a shallow-water station in the western kiel Bight I. Analysis of processes on a community level. *Mar.Biol.* 77, 235-246
- Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (1983): *Methods of Sea-water analysis*, 2. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp

Grundmanis V., Murray J.M. (1977): Nitrification and denitrification in marine sediments from Puget Sound. *Limnol.Oceanogr.* 22, 804-813

Haines J.R., Atlas R.M., Griffiths R.P., Morita R.Y. (1981): Denitrification and nitrogen fixation in Alaskan continental shelf sediments. *Appl.Environ.Microbiol.* 41, 412-421

Hansen J.I., Henriksen K., Blackburn T.H. (1981): Seasonal distribution of nitrifying bacteria and rates of nitrification in coastal marine sediments. *Microb.Ecol.* 7, 297-304

Hattori A. (1983): Denitrification and dissimilatory nitrate reduction. In: *Nitrogen in the Sea* (Carpenter E.J. und Capone D.G., eds.), Academic Press, New York, pp 191-232

Healy T., Werner F. (1987): Sediment budget for a semi-enclosed sea with a near homogeneous lithology; example of Kieler Bucht, western Baltic. *Senckenbergiana Marit.* 19, 195-222

Henriksen K., Kemp W.M. (1988): Nitrification in estuarine and coastal marine sediments. In: *Nitrogen cycling in coastal marine environments* (Blackburn T.H. and Sørensen J., eds.) Wiley, Chichester, 207-250

Hoffmann W. (1979): Phosphor- und Stickstoffzufuhr aus der Landwirtschaft in die Ostsee, insbesondere durch Schwebstoffe der Gewässer. *Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis* 16, 1-106

Hübel H. (1984): Die Bindung des molekularen Stickstoffs durch autotrophe und heterotrophe Mikroorganismen in Küstengewässern der DDR und an einigen Stationen der Ostsee. *Diss.Univ.Greifswald*, 147 pp

Hübel H., Hübel M. (1974): Stickstoff-Fixierung in Küstengewässern der mittleren Ostsee. *Z.allgem.Mikrobiol.* 14, 617-619

Hübel H. Hübel M. (1976): Die Rolle der N<sub>2</sub>-Bindung im Stickstoffhaushalt von Küstengewässern der Ostsee. *Limnologica* 10, 425-426

Hylleberg J. (1984): *Marine Environments; the fate of detritus.* Biologiske Studier 5, Akademisk Förlag, Kopenhagen, 288 pp

Hynes R.K., Knowles R. (1978): Inhibition by acetylene of ammonia oxidation in *Nitrosomas europaea*. *FEMS Microbiol.Lett.* 4, 319-321

Jagnow G. (1984) Stickstoffbindende Bakterien in der Rhizosphäre I. Bindungsraten im Freiland, Artenvielfalt und Verbreitung. *Kali-Briefe (Büntehof)* 17, 341-350

- Jannasch H.W., Jones G.E. (1959): Bacterial populations in sea water as determined by different methods of enumeration. *Limnol. Oceanogr.* 4, 128-139
- Jenkins M.C., Kemp M.W. (1984): The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 29, 609-619
- Jensen H.B., Jörgensen K.S., Sørensen J. (1984): Diurnal variation of nitrogen cycling in coastal, marine sediments. II. Nitrous oxide emission. *Mar. Biol.* 83, 177-183
- Jensen M.H., Andersen T.K., Sørensen J. (1988): Denitrification in coastal bay sediment: regional and seasonal variation in Aarhus Bight, Denmark. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 48, 155-162
- Jones G. (1979): Microbial nitrate reduction in freshwater sediments. *J. Gen. Microbiol.* 115, 27-35
- Jörgensen B.B., Sørensen J. (1985): Seasonal cycles of O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, and SO<sub>4</sub> reduction and denitrification in two estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27, 610-623
- Jörgensen K.S. (1989): Annual pattern of denitrification and nitrate ammonification in estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1841-1847
- Jörgensen K.S., Jensen H.B., Sørensen J. (1984): Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in marine sediment at low oxygen concentrations. *Can. J. Microbiol.* 30, 1073-1078
- Jörgensen K.S., Sørensen J. (1988): Two annual maxima of nitrate reduction and denitrification in estuarine sediment, Norsminde Fjord, Denmark. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 48, 147-154
- Kannenworff E., Christensen H. (1986): Benthic community respiration in relation to sedimentation of phytoplankton in the Öresund. *Ophelia* 26, 269-284
- Kaspar H.F. (1982): Denitrification in marine sediment: measurement of capacity and estimate of in situ rate. *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 522-527
- Kaspar H.F. (1983): Denitrification, nitrate reduction to ammonium, and inorganic nitrogen pools in intertidal sediments. *Mar. Biol.* 74, 133-139
- Kaspar H.F., Asher R.A., Boyer I.C. (1985): Microbial nitrogen transformations in sediments and inorganic nitrogen fluxes across the sediment-water interface on the South Island west coast, New Zealand. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 21, 245-255

- Kaspar H.F., Tiedje J.M. (1980): Response of electron-capture detector to hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and nitrous oxide. *J.Chromat.* 193, 142-147
- Kaspar H.F., Tiedje J.M., Firestone R.B. (1981): Denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in digested sludge. *Can.J.Microbiol.* 27, 878-885
- Khandriche A. (1990): Untersuchungen an Pockmarks in der Eckernförder Bucht. Diss.Univ. Kiel, in Vorbereitung
- Knowles R. (1982): Denitrification. *Microbiol.Rev.* 46, 43-70
- Koike I., Hattori A. (1978): Denitrification and ammonia formation in anaerobic coastal sediments. *Appl.Environ.Microbiol.* 35, 278-282
- Koike I., Nishio T., Hattori A. (1984): Denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments. In: *Current Perspectives in Microbial Ecology 3* (Klug M.J., Reddy C.A. eds.), *Am.Soc.Microbiol.* Washington D.C., pp 454-459
- Koike I., Sørensen J. (1988): Nitrate reduction and denitrification in marine sediments. In: *Nitrogen cycling in coastal marine environments* (Blackburn T.H. and Sørensen J., eds.), Wiley, Chichester, pp 252- 273
- Kristensen E. (1988): Benthic Fauna and biogeochemical processes in marine sediments: Microbial activities and fluxes. In: *Nitrogen cycling in coastal marine environments* (Blackburn T.H. and Sørensen J., eds.), Wiley, Chichester, pp 275-300
- Landwirtschaftskammer S.-H. (1984): Statistische Grunddaten aus der Agrarwirtschaft. Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein, Kiel, 1984, 72 pp (zitiert nach GERLACH 1990)
- Larcher W. (1973): Ökologie der Pflanzen. UTB 232, Ulmer, Stuttgart, 319 pp
- Lancelot C., Billen G. (1985): Carbon-nitrogen relationships in nutrient metabolism of coastal marine ecosystems. *Adv.Aquat.Microbiol.* 3, 263-321
- Larsson U., Elmgren R. Wulff F. (1985): Eutrophication and the Baltic Sea: Causes and consequences. *Ambio* 14, 9-14
- Mackin J.E., Swider K.T. (1989): Organic matter decomposition pathways and oxygen consumption in coastal marine sediments. *J.Mar.Res.* 47, 681-716
- Madsen P.P., Larsen B. (1986): Accumulation of mud sediments in the Kattegat and the Belt Sea. Report. Marine Pollution Laboratory, Charlottenlund, Dänemark, 54 pp

- McElroy M.B. (1980): Sources and sinks for nitrous oxide. Prod NATO Adv.Study Inst. on Atmospheric Ozone, Report No. FAA-EE-80-20, 325 (US Dept. of Transportation)
- Meyer-Reil L.-A. (1986): Measurement of hydrolytic activity and incorporation of dissolved organic substrates by microorganisms in marine sediments. Mar.Ecol.Progr.Ser. 31, 143-149
- Miller L.G., Oremland R.S., Paulsen S. (1986): Measurement of nitrous oxide reductase activity in aquatic sediments. Appl. Environ.Microbiol. 51, 18-24
- Nehring D. (1982): On the denitrification in stagnant Baltic deep waters. Proc.13 Conf.Baltic Oceanogr., 567-573
- Nishio T., Koike I., Hattori A. (1982): Denitrification, nitrate reduction, and oxygen consumption in coastal and estuarine sediments. Appl.Environ.Microbiol.43, 648-653
- Nishio T., Koike I., Hattori A. (1983): Estimates of denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments. Appl.Environ.Microbiol.45, 444-450
- Nixon S.W., Alonso D., Pilson M.E., Buckley B.A. (1980): Turbulent mixing in aquatic microcosms. In: Microcosms in Ecological Research DOE Symp.Ser. CONF 781101 NTIS, pp 818-849
- Oremland R.S., Umberger C., Culbertson C.W., Smith R.L. (1984): Denitrification in San Francisco Bay sediments. Appl.Environ. Microbiol. 47, 1106-1112
- Pollehne F. (1980): Die Sedimentation organischer Substanz, Remineralisation und Nährsalzrückführung in einem marinen Flachwasserökosystem. Diss.Univ.Kiel und Ber. Soderforschungsbereich 95 Nr. 57, 149 pp
- Pollehne F. (1986): Benthic nutrient regeneration processes in different sediment types of Kiel Bight. Ophelia 26, 359-368
- Prado-Fiedler R. (1988): Deposition and precipitation scavenging processes of atmospheric nitrogen species over the Kiel Bight. Diss.Univ.Kiel, 109pp
- Reid P.C., Taylor A.H., Stephens J.A. (1988): The hydrography and hydrographic balances of the North Sea. In: Pollution of the North Sea (Salomons W., Bayne B.L., Duursma E.K., Förstner U., eds.), Springer, Berlin, pp 3-19
- Richards F.A., Broenkow W.W. ((1971): Chemical changes, including nitrate reduction, in Darin Bay, Galapagos Archipelago, over a 2 month period, 1969. Limnol.Oceanogr. 16, 758-765
- Riley J.P., Skirrow G. (1965): Chemical Oceanography, Vol.1. Academic Press, London

Rheinheimer G. (1981): Mikrobiologie der Gewässer 3. Auflage. Gustav Fischer, Stuttgart, 250 pp

Rheinheimer G., Hegemann W., Raff J., Sekoulov I., eds. (1988): Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg, München, 394 pp

Rönner U. (1985): Nitrogen transformations in the Baltic Proper: Denitrification counteracts eutrophication. *Ambio* 14, 134-138

Rönner U., Sörensson F. (1985): Denitrification rates in the low-oxygen waters of the Baltic Proper. *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 801-806

Ruhr-Stickstoff AG (1988): Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau, 11. Auflage Landwirtschaftsverlag Münster-Hiltrup, 587 pp

Ryther J.H., Dunstan W.M. (1971): Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment. *Science* 171, 1008-1013

Scheffer F., Schachtschabel P. (1982): Lehrbuch der Bodenkunde, 11. Auflage (Schachtschabel P., Blume H.-P., Hartge K.-H., Schwertmann U., Bearb.). Enke, Stuttgart, 442 pp

Schlegel H.G. (1981): Allgemeine Mikrobiologie, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, 559 pp

Schlunbaum G., Nausch G. (1988): Nutrient turnover at the sediment/water interface in shallow eutrophic waters. *Kieler Meeresforsch. Sonderh.* 6, 184-190

Seibold E. und Mitarbeiter (1971): Marine geology of Kiel Bay. *Sedimentology of Parts of Central Europe, Guidebook*, 8<sup>th</sup> Internat. Sedimentol. Congr. Kramer, Frankfurt (M), pp 209-235

Seitzinger S.P. (1982): The importance of denitrification and nitrous oxide production in the nitrogen dynamics and ecology of Narragansett Bay, Rhode Island. *Diss. Univers. Rhode Island*

Seitzinger S.P. (1987): Nitrogen biogeochemistry in an unpolluted estuary: the importance of benthic denitrification. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 41, 177-186

Seitzinger S.P., Nixon S.W. (1985): Eutrophication and the rate of denitrification and  $N_2O$  production in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 30, 1332-1339

Seitzinger S.P., Nixon S.W., Pilson M.E.Q. (1984): Denitrification and nitrous oxide production in a coastal marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 29, 73-83

- Seitzinger S.P., Nixon S.W., Pilson M.E.Q., Burke S. (1980): Denitrification and  $N_2O$  production in near-shore marine sediments. *Geochim.Cosmochim.* 44, 1853-1860
- Shaffer G., Rönner U. (1984): Denitrification in the Baltic proper deep water. *Deep-Sea Res.* 31, 197-220
- Shimel J.P., Firestone M.K., Killham K. (1984): Identification of heterotrophic nitrification in a Sierran forest soil. *Appl. Environ.Microbiol.* 48, 802-806
- Slater J.M., Capone D.G. (1987): Denitrification in aquifer soil and nearshore marine sediments influenced by groundwater nitrate. *Appl.Environ.Microbiol.* 53, 1292-1297
- Slater J.M., Capone D.G. (1989): Nitrate requirement for acetylene inhibition of nitrous oxide reduction in marine sediments. *Microb.Ecol.* 17, 143-157
- Sly P.G., ed. (1986): *Sediment and Water Interactions.* Springer, New York, 517 pp
- Smetacek V. (1975): *Die Sukzession des Phytoplanktons in der westlichen Kieler Bucht.* Diss.Univ.Kiel, 151 pp
- Smetacek V., v.Bodungen B., Knoppers B., Peinert R., Pollehne F., Stegmann P., Zeitzschel B. (1987): Seasonality of plankton growth and sedimentation. In: *In: Seawater-Sediment interactions in Coastal Waters* (Rumohr J., Walger E., Zeitzschel B. eds.), Springer, Berlin, pp 34-56
- Söderlund R., Svensson R.H. (1976): The global nitrogen cycle. In: *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur - Global Cycles* (Svensson R.H, Söderlund R., eds.), *Ecol.Bull* 22, 23-73, Swedish Natural Science Council, Stockholm
- Sommer M. (1990): *Ruhephasen des Phytoplanktons der Kieler Bucht; Lebenszyklen, Vorkommen, räumliche Verbreitung und Bedeutung für Küstenökosysteme.* Diss.Univ.Kiel, 260 pp
- Sörensen J. (1978a): Capacity for denitrification and reduction of nitrate to ammonia in a coastal marine sediment. *Appl.Environ.Microbiol.* 35, 301-306
- Sörensen J. (1978b): Denitrification rates in a marine sediment as measured by the acetylene inhibition technique. *Appl.Environ.Microbiol.* 36, 139-143
- Sörensen J. (1978c): Occurrence of nitric and nitrous oxides in a coastal marine sediment. *Appl.Environ.Microbiol.* 36, 809-813

- Sørensen J. (1984): Seasonal variation and control of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in coastal marine sediments. In: Current Perspectives in Microbial Ecology (Klug M.S., Reddy C.A. eds.), Am.Soc.Microbiol., Washington DC, pp 447-453
- Sørensen J., Jörgensen B.B., Revsbech N.P. (1979): A comparison of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in a coastal marine sediment. Microb.Ecol. 5, 105-115
- Sørensen J., Rasmussen L.K., Koike I. (1987): Micromolar sulfide concentrations alleviate acetylene blockage of nitrous oxide reduction by denitrifying *Pseudomonas fluorescens*. Can.J.Microbiol. 33, 1987
- Sørensen J., Tiedje J.M., Firestone R.B. (1980): Inhibition by sulfide of nitric and nitrous oxide reduction by denitrifying *Pseudomonas fluorescens*. Appl.Environ.Microbiol. 39, 105-108
- Stanier R.Y., Ingraham J.L., Wheelis M.L., Painter P.R. (1986): General Microbiology, 5.Aufl., MacMillan, Houndmills, 689 pp
- Suess E., Müller P.J. (1980): Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans 2. Elemental fractionation. In: Biogeochemie de la matière organique à l'interface eau-sédiment marin. Colloq.Internat. CNRS 293, pp 17-26
- Sugahara I., Sugiyama M., Kawai A. (1974): Distribution and activity of nitrogen cycle bacteria in water-sediment systems with different concentrations of oxygen. In: Effect of the Ocean Environment on Microbial Activities (Colwell R. und Morita R.Y., eds.), University Park Press, Baltimore, pp 327-340
- Szwerinski H.(1981): Investigation on nitrification in the water and sediment of the Kiel Bight (Baltic Sea). Kieler Meeresforsch. Sonderh. 5, 396-407
- Tam T.Y., Knowles R. (1979): Effects of sulfide and acetylene on nitrous oxide reduction by soil and *Pseudomonas fluorescens*. Appl. Environ.Microbiol. 25, 1133-1138
- Taylor B.F. (1983): Assays of microbial nitrogen transformations. In: Nitrogen in the Sea (Carpenter E.J. and Capone D.G., eds.), Academic Press, New York, pp 809-837
- Tiedje J.M., Sexstone A.J., Myrold D.D., Robinson J.A. (1982): Denitrification: ecological niches, competition and survival. Antonie van Leeuwenhoek 48, 569-583
- Vanderborcht J.-P., Billen G. (1975): Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. Limnol.Oceanogr. 20, 953-961

Vanderbourght J.P., Wollast R., Billen G. (1977): Kinetic model of diagenesis in disturbed sediments. *Limnol.Oceanogr.* 22, 787-793

Ward B.B. (1986): Nitrification in marine environments. In: *Nitrification* (Prosser J.I., ed.) *Soc.Gen.Microbiol.*, pp 157-183

Weigelt M. (1987): Auswirkungen von Sauerstoffmangel auf die Bodenfauna der Kieler Bucht. *Forschungsbericht Umweltbundesamt, Berlin*, 299 pp

Weiss R.F., Price B.A. (1980): Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar.Chem.* 8, 347-359

Werner F., Erlenkeuser H. (1987): Special patterns of sediment distribution in Kiel Bight. Kapitel 5.4 in: *Seawater-Sediment interactions in Coastal Waters* (Rumohr J., Walger E., Zeitzschel B. eds.), Springer, Berlin, pp 234-248

WMO (World Meteorological Organisation 1982): The stratosphere 1981, theory and measurements. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 11, Genf

Yoshinari T., Knowles R. (1976) Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 69, 705-710