

1.	Einleitung .....	2
2.	Material & Methoden .....	7
2.1.	Analyse der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Wasserproben aus dem Gotlandbecken	7
2.1.1.	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat .....	8
2.1.2.	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium .....	10
2.1.3.	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON/ $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im POC .....	11
2.1.4.	Funktionsweise des Massenspektrometers .....	11
2.2.	Algenabbauexperimente mit Cyanobakterien .....	12
3.	Ergebnisse .....	16
3.1.	Hydrographische Parameter und Nährstoffe .....	16
3.1.1.	März 2003 .....	16
3.1.2.	Mai 2003 .....	18
3.1.3.	Juli 2003 .....	20
3.1.4.	Oktober 2003 .....	22
3.1.5.	Februar 2004 .....	23
3.1.6.	Februar 2004 - Station 284 .....	26
3.2.	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte im DIN .....	28
3.3.	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte im POM .....	32
3.4.	Abbauexperimente der Cyanobakterien .....	38
4.	Diskussion .....	49
4.1.	Abschätzung der Stickstoffixierung anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat	49
4.2.	Saisonalität in der Deckschicht .....	58
4.3.	Quantifizierung der Stickstoffixierung .....	61
4.4.	Algenabbauexperimente der Cyanobakterien .....	67
4.4.1.	Ammonifikation .....	68
4.4.2.	Nitrifikation .....	72
4.4.3.	Entwicklung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat .....	75
5.	Zusammenfassung/ Ausblick .....	80
6.	Literatur .....	83

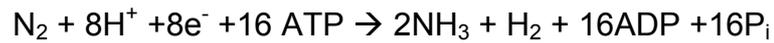
## 1. Einleitung

Die Primärproduktion in der zentralen Ostsee ist stickstofflimitiert (GRANELI et al., 1990; GUNDERSEN, 1981; LARSSON et al., 1985; WULFF et al., 1988). Ist im Frühjahr noch ausreichend Stickstoff für das Wachstum von Phytoplankton vorhanden, so verarmt das Oberflächenwasser nach der Blüte an anorganischem gelöstem Stickstoff.

In küstennahen Regionen der zentralen und östlichen Ostsee zeichnet sich ein anderes Bild ab. Der Rückgang des Phytoplanktonwachstums nach der Frühjahrsblüte ist dort durch Phosphatlimitierung bedingt (GRANELI et al., 1990; WULFF et al., 1988). Um die potentielle Primärproduktion abschätzen und bewerten zu können, ist die Verfügbarkeit der Nährstoffe von zentraler Bedeutung. Im Zuge der Diskussionen um anthropogen bedingte Eutrophierung der Ostsee ist die Bestimmung aller Nährstoffquellen und –senken besonders wichtig.

Für den Eintrag von Stickstoff in die Ostsee gibt es verschiedene Quellen (LARSSON et al., 1985; RÖNNER, 1985): Eintrag von Nitrat über Flüsse, durch Regen aus der Atmosphäre, Fixierung von molekularem Stickstoff durch Cyanobakterien sowie advektiven Einstrom von Nitrat aus der Nordsee. Bedingt durch die Hydrographie und Topographie der einzelnen Becken tragen die jeweiligen Quellen regional unterschiedlich stark zur Gesamtzufuhr von Nährstoffen in die Ostsee bei. So gelangen in den Bottnischen Meerbusen etwa 61% des insgesamt eingetragenen Stickstoffs über die Flüsse in die Ostsee, 31% über die Atmosphäre. In der zentralen Ostsee werden hingegen 50% des Stickstoffs über die Flüsse, 28% über die Atmosphäre und etwa 15% durch Stickstofffixierung eingetragen (RÖNNER, 1985).

Durch das niedrige N:P-Verhältnis wird das Nitrat, im Gegensatz zum Phosphat, während der Frühjahrsblüte komplett verbraucht. Das verbleibende Phosphat kann von Stickstofffixierern genutzt werden, so daß es in der Gotlandsee regelmäßig zu Blüten von stickstofffixierenden Cyanobakterien kommt (WASMUND, 1997). Bei der Stickstofffixierung wird molekularer Stickstoff ( $N_2$ ) von Blaualgen aufgenommen, welcher für andere Phytoplankter nicht nutzbar ist. Die Umwandlung des  $N_2$  in verwertbares  $NH_3$  ist energetisch aufwendig und erfordert die Katalyse von  $N_2$  zu  $NH_4$  durch das Enzym Nitrogenase sowie die Spurenelemente Eisen und Molybdän:



Im Zuge des bakteriellen Abbaus der Cyanobakterien wird der inkorporierte Stickstoff zunächst in Form von Ammonium freigesetzt. In Abwesenheit von autotrophen Organismen, die mit Bakterien um das Ammonium konkurrieren, wird es von Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* zu Nitrit, und anschließend durch *Nitrobacter*-Arten zu Nitrat oxidiert. Auf diese Weise steht der Stickstoff dann wieder in anorganischer Form als Nährstoff für nitratbasierte Primärproduktion zur Verfügung.

Im Gotlandbecken ist die Stickstofffixierung die zweitgrößte Stickstoffquelle. Der Flußeintrag spielt hier vermutlich für den Stickstoffhaushalt keine Rolle, so daß darüber hinaus lediglich atmosphärischer Stickstoff und der im System zirkulierende für die Primärproduktion zur Verfügung stehen (VOSS et al., *subm.*).

Ziel dieser Arbeit ist es die Menge des Stickstoffs zu berechnen, die durch Stickstofffixierung in das Gotlandbecken eingetragen wird.

Für eine genaue Quantifizierung der Stickstoffeinträge durch Fixierung und die daraus folgende Nährstoffbilanz der Ostsee, sind bisher verschiedene Methoden verfolgt worden. Wasmund et al. (2001) bestimmten die Stickstofffixierung in der zentralen Ostsee und der Mecklenburger Bucht mittels  $^{15}\text{N}_2$  markierten Wasserproben (WASMUND, N. et al., 2001) und extrapolierten die Raten über Raum Zeit.

RAHM et al. (2000) berechneten die Menge fixierten Stickstoffs an sieben Stationen in der zentralen Ostsee, aus dem Rückgang der Konzentrationen gelösten anorganischen Phosphats (DIP). Dabei legten sie die Annahme zugrunde, daß die Abnahme der Phosphatkonzentration, nachdem das Nitrat durch die Frühjahrsblüte verbraucht ist, auf Stickstofffixierung zurückzuführen sei. Mit dem klassischen Redfield-Verhältnis (N:P) des Phytoplanktons von 16:1 wurde aus der Menge des aufgenommenen Phosphats die Menge benötigten Stickstoffs berechnet und diese der Stickstofffixierung zugeschrieben.

Eine ähnliche Methode der indirekten Bestimmung verfolgten SCHNEIDER et al. (2003) in der Gotlandsee. In diesem Ansatz wurde aus dem Rückgang des Gehalts an gelöstem organischem Kohlenstoff (DIC) unter Berücksichtigung des Luft/Wasser-Austauschs von Kohlendioxid die Bildung organischen Kohlenstoffs berechnet. Das C/N-Verhältnis partikulären organischen Materials wurde bestimmt und daraus der entsprechende Bedarf an Stickstoff bestimmt.

Unter Berücksichtigung des atmosphärischen Stickstoffeintrags und dem bereits im System befindlichen Stickstoff wurde die Stickstofffixierung berechnet (SCHNEIDER et al., 2003).

LARSSON et al. (2001) bestimmten durch Probennahme an elf Stationen in der zentralen Ostsee die Stickstofffixierung aus der Zunahme des gesamten Stickstoffs in der durchmischten Schicht. Sie beobachteten dabei einen gleichzeitigen Rückgang der Phosphatkonzentrationen, was sie als Beleg für N<sub>2</sub>-basierte Primärproduktion ansahen. Der Stickstoffbedarf für die Primärproduktion wurde durch Messungen der molaren N/P-Verhältnisse von Cyanobakterien bestimmt und unter Berücksichtigung des atmosphärischen Eintrags von Stickstoff der verbleibende Stickstoffbedarf der Stickstofffixierung zugeschrieben. Darüber hinaus wurde der Verlust durch Sedimentation berücksichtigt, um die Fixierungsleistung nicht zu unterschätzen (LARSSON et al., 2001).

Daraus resultierten Abschätzungen wie in Tabelle 1 gezeigt:

Tabelle 1: Bisherige Abschätzungen der Stickstofffixierung in der zentralen Ostsee.

	Gemessene Stickstofffixierung			auf zentrale Ostsee ext- rapoliert
	[ $\mu\text{mol}/\text{m}^3/\text{d}$ ]	[ $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{d}$ ]	[ $\text{mmol}/\text{m}^2$ ]	[t/a]
Wasmund et al. (2001)		2,5	125	370 *10 <sup>3</sup>
Rahm et al. (2000)	10-130			30-260 *10 <sup>3</sup>
Schneider et al. (2003)			318±53 (März- September)	
Larsson et al. (2001)		2.3-5.9		180 -430 *10 <sup>3</sup>

Die in dieser Arbeit benutzte Methode zur Abschätzung der Fixierungsleistung basiert auf der Variabilität in der Zusammensetzung stabiler Isotope des Stickstoffs. Die isotopische Zusammensetzung der Stickstoffmoleküle im Nitrat kann Auskunft über die Quellen des Nitrats geben, da unterschiedliche Quellen über verschiedene Isotopenwerte verfügen (PETERSON et al., 1987).

Grundsätzlich kann man zwischen zwei Isotopen des Stickstoffs unterscheiden.  $^{14}\text{N}$ , das zu 99,63% in der Atmosphäre vorliegt und Stickstoff mit einem zusätzlichen Neutron,  $^{15}\text{N}$ , das 0,37% ausmacht. Dieser isotopisch schwerere Stickstoff wird in biochemischen Reaktionen gegenüber dem isotopisch leichteren diskriminiert. Da es mehr Energie erfordert Bindungen zwischen Molekülen des schwereren Isotops zu spalten, wird bevorzugt  $^{14}\text{N}$  umgesetzt. Bildet man den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) des Umsatzes von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  bei der Assimilation von Nitrat, so zeigt sich bei verschiedenen Phytoplanktonen, bedingt durch den schnelleren Umsatz des leichteren Stickstoffisotops, ein Wert größer eins. Der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) des Umsatzes von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  wird als Fraktionierungsfaktor ( $\alpha$ ) bezeichnet. Bei der Diatomeenart *Phaeodactylum tricornutum* liegt der Fraktionierungsfaktor beispielsweise zwischen 1,007 und 1,023 (WADA et al., 1978). Bei der Denitrifikation von Nitrat zu  $\text{N}_2$  wurden bei *Pseudomonas denitrificans* Fraktionierungsfaktoren zwischen 1,034 und 1,0208 beobachtet (DELWICHE et al., 1970). Eine andere Form, Fraktionierung zu beschreiben, sind Anreicherungsfaktoren ( $\varepsilon$ ). Diese sind definiert als:

$$\varepsilon [\text{‰}] = (\alpha - 1) \cdot 1000$$

Betrachtet man die chemischen Umwandlungsprozesse im Meer, so fällt auf, daß nicht bei allen Prozessen fraktioniert wird und der Grad der Fraktionierung in den einzelnen Prozessen verschieden ist.

Beim Einbau von Nitrat während der Photosynthese treten Anreicherungsfaktoren zwischen 0,7 und 23‰ auf. Bei der Assimilation von Ammonium beträgt der bisher beobachtete Anreicherungsfaktor max. 19‰. Bei der Stickstofffixierung hingegen wird kaum fraktioniert (-0,9-5,4‰). Dasselbe gilt für den Abbau organischer Materie. Bei der Oxidation des Ammoniums zu Nitrit in der Wassersäule treten Anreicherungsfaktoren zwischen 8 und 94‰ auf, bei der Denitrifikation zwischen 2 und 40‰ (MONTROYA, 1994).

Die verschiedene Intensität der Fraktionierung führt zu unterschiedlichen isotopischen Zusammensetzungen der Stickstoffspezien.

Diese werden in Form von  $\delta$ -Werten angegeben und geben Auskunft über die Abweichung in der Isotopenkomposition im Vergleich zu einem Standard. Bei

dem Standard handelt es sich um Luftstickstoff, in dem auf 272 Moleküle  $^{14}\text{N}$  ein Molekül  $^{15}\text{N}$  auftritt.

Der  $\delta$ -Wert ist definiert als:

$$\delta = \left[ \left( \frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{Probe}}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{Standard}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Ziel dieser Arbeit ist es anhand eines Jahresganges der hydrologisch/ chemischen Variablen und der Isotopenwerte des Nitrats, Ammoniums und partikulären organischen Stickstoffs die Bedeutung verschiedener Stickstoffquellen für die Primärproduktion im Gotlandbecken abzuschätzen und die Menge des jährlich durch Stickstoffixierung in die Gotlandsee eingebrachten Stickstoffs zu berechnen. Zusätzlich wird die Regeneration von Nährstoffen anhand von Abbauexperimenten simuliert.

## 2. Material & Methoden

### 2.1. *Analyse der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Wasserproben aus dem Gotlandbecken*

Die Wasserproben stammen von der Zentralstation 271 im Gotlandbecken. Die Station befindet sich auf  $57^\circ 19,2347'$  nördlicher Breite und  $20^\circ 3,1046'$  östlicher Länge (s. Abbildung 1).

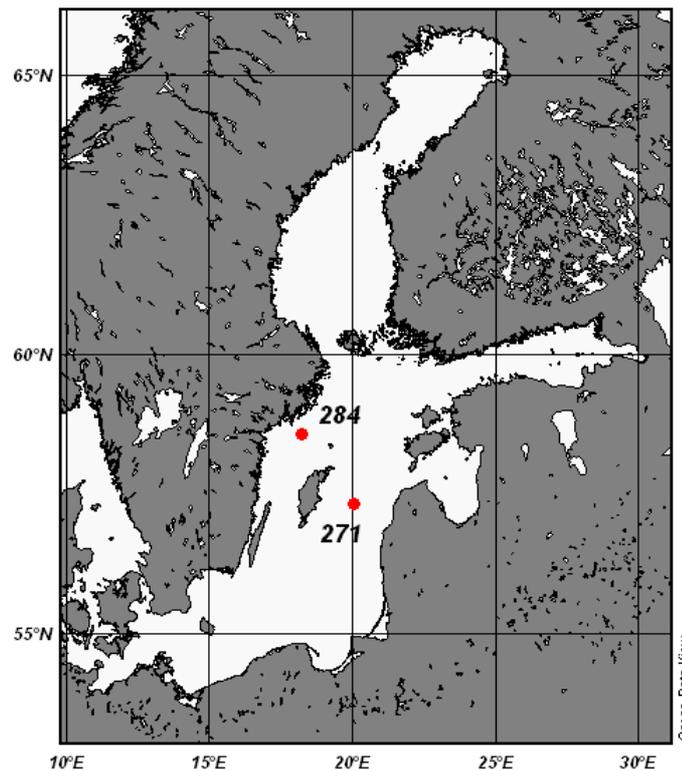


Abbildung 1: Lage der beprobten Stationen 271 und 284

In den Jahren 2003 und 2004 wurden mit einer CTD-Sonde die Temperatur und Salinität in 17 verschiedenen Tiefen bestimmt und mit dem Wasserschöpfer aus diesen Tiefen Wasserproben genommen (Tabelle 2). Außerdem wurden die Sauerstoffkonzentrationen nach Winkler und die Nährstoffe (Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat) nach GRASSHOFF et al. (1983) bestimmt. Die Ergebnisse wurden von den Sektionen Physikalische Ozeanographie/ Meßtechnik und Meereschemie des Instituts für Ostseeforschung zur Verfügung gestellt. Jeweils 1 Liter wurde über geglühte GFF-Filter filtriert. Das Filtrat sowie die POM enthaltenden Filter wurden eingefroren.

### 2.1.1. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat

Im Labor wurde der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat in allen Proben bestimmt, in denen die Nitratkonzentrationen mehr als  $1,5\mu\text{mol/l}$  betragen. Diese sind in Tabelle 2 mit einem x markiert.

beprobte Tiefen [m]	27/03-03	06/05-03	29/07-03	20/10-03	17/02-04
1	X				X
5	X				X
10	X				X
15	X				X
20	X				X
30	X				X
40	X				X
50	X				X
60	X			X	X
70	X	X	X	X	X
80	X	X	X	X	X
90	X	X	X	X	X
100		X	X	X	X
125		X	X	X	X
150		X	X	X	X
175			X	X	X
225	X	X	X	X	X

Tabelle 2: Zeitpunkt der Probennahme und Bestimmung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat in verschiedenen Tiefen

Um den  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat zu bestimmen, wurde das Nitrat in Ammonium umgewandelt und dieses mittels Nitrat-Diffusionsmethode (SIGMAN et al., 1997) auf einen GFF-Filter überführt, der anschließend im Massenspektrometer gemessen wurde. Die Nitratdiffusionsmethode kann in drei Prozesse unterteilt werden: 1. Konzentration; 2. Reduktion; 3. Diffusion (Abbildung 2).

Um die Nitratreduktion und die anschließende Diffusion zu erleichtern, sollten optimalerweise zwischen 1 und  $7\mu\text{mol}$  Nitrat in der Probe vorhanden sein. Im

ersten Schritt wird durch Einkochen der Nährstoffgehalt konzentriert. Durch vorherige Zugabe von 300mg Magnesiumoxid/100ml Probe (geglüht 3h bei 800°C) wird der pH-Wert zwischen 9,7 und 11 stabilisiert. Ggf. muß dieser durch Zugabe von 10%iger Natronlauge nach oben korrigiert werden. Um Siedeverzug zu verhindern, werden der Probe Siedesteinchen hinzugefügt und der Kolben ab und zu geschwenkt.

Ist das Volumen der Probe soweit reduziert, daß die Nährstoffkonzentration ausreichend ist, wird der Inhalt des Kolbens in 200ml Glasflaschen überführt, in denen die anschließenden Prozesse (Reduktion und Diffusion) erfolgen.

Im zweiten Prozess wird das Nitrat in Ammonium umgewandelt. Dazu werden 75mg Legierung nach Devarda pro 100ml Probe benötigt. Die Legierung sollte vorher 3h bei 500 °C geglüht worden sein.

Die Mengen der zugegebenen Chemikalien (Magnesiumoxid und Devardasche Legierung) werden so gewählt, daß die Reduktion möglichst vollständig abläuft, dabei jedoch keine labilen organischen Stickstoffverbindungen aufgebrochen werden und der Blindwert möglichst niedrig bleibt.

Der dritte Prozess beinhaltet die Diffusion des Ammoniums auf einen mit 30µl 2molarer Schwefelsäure gesäuerten GFF-Filter (geglüht 3h bei 500°C). Der Filter wird zwischen zwei gereinigte Teflonmembranen (mit 10%iger HCl und MilliQ gespült, bei 65°C im Trockenschrank aufbewahrt) gelegt und die Membranen durch Zusammenpressen der Ränder, mithilfe eines Metallzylinders, verschlossen. Um ein Aufplatzen des Diffusionspacks zu verhindern, sollte der Salzgehalt der Probe mit NaCl (geglüht 3h bei 500°C) auf 30‰ eingestellt werden. Nachdem der pH-Wert bestimmt und, falls nötig, in einen Bereich zwischen 9,7 und 11 korrigiert wurde, wird die abgewogene Menge Legierung nach Devarda und das Diffusionspack zur Probe gegeben und die Glasflasche sofort mit einem gasdichten Septum und Deckel verschlossen.

Die Reduktion des Nitrats erfolgt innerhalb von fünf Tagen während der Lagerung der Proben bei 60°C im Trockenschrank. Anschließend werden die Flaschen für weitere fünf Tage in ein 40°C warmes Schüttelwasserbad überführt, um die Diffusion des Ammoniums auf den Filter zu gewährleisten. Die Diffusionspacks werden dann mit 10%iger Salzsäure und MilliQ gespült und 2 Tage zusammen mit einem offenen Becherglas konzentrierter Schwefelsäure zum Trocknen in einen Exsikkator gestellt. Für die Messung werden die Filter aus

dem Diffusionspack entfernt und in Silberschiffchen verpackt, gepreßt und im Massenspektrometer gemessen.

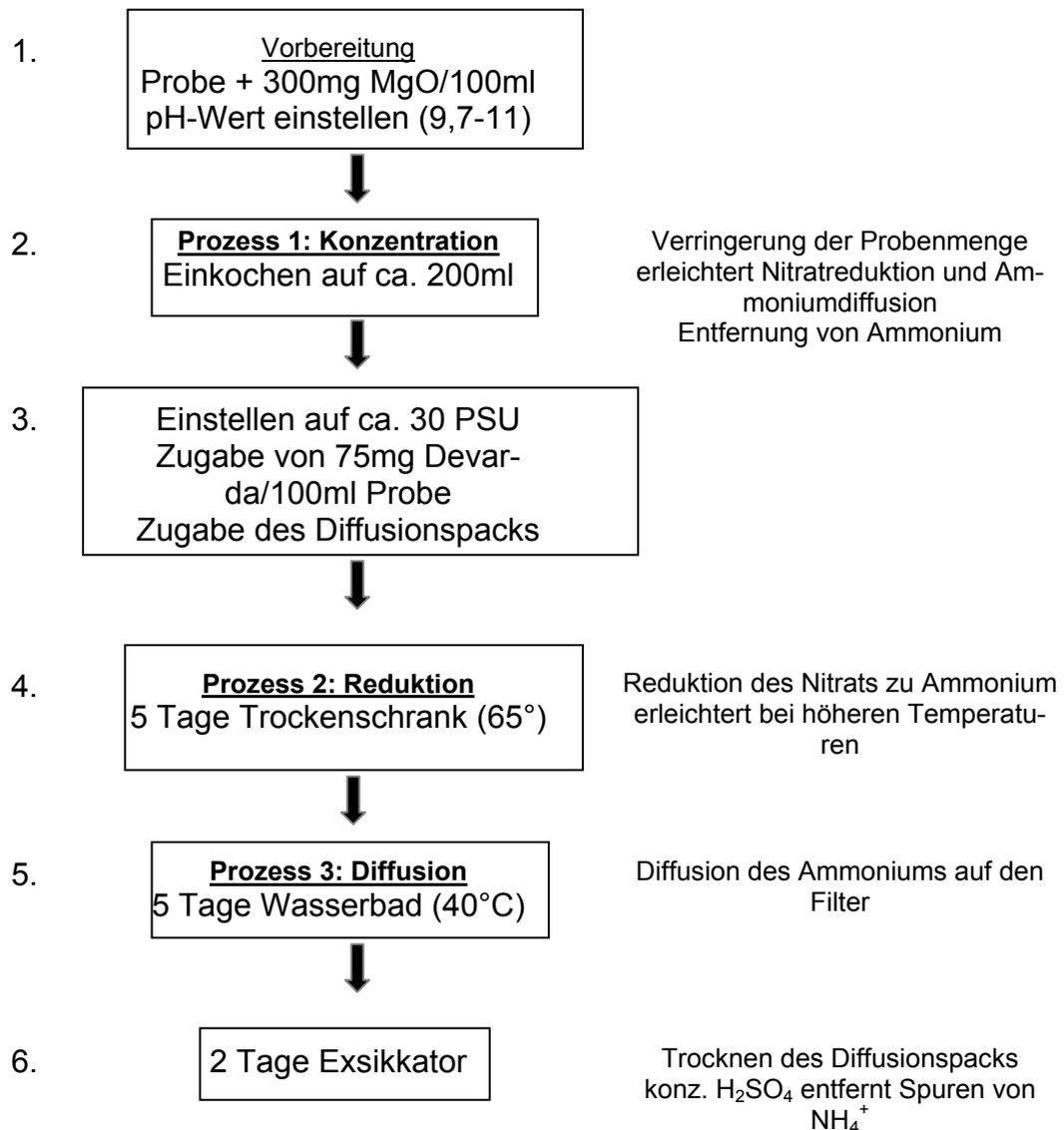


Abbildung 2: Übersicht der Nitratdiffusionsmethode nach SIGMAN et al. (1997)

### 2.1.2. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium

Zur Bestimmung des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes im Ammonium wurde die Ammoniumdestillationsmethode (VELINSKY et al., 1989) angewendet. Das Prinzip dieser Methode beruht auf Adsorption des Ammoniums an einem Ionensieb, das getrocknet und dessen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Massenspektrometer analysiert wird.

Die Ammoniumdestillationsmethode kann in zwei Abschnitte unterteilt werden: Destillation und Vakuumfiltration.

Zunächst werden die Proben wie in Schritt 1. der Nitratdiffusionsmethode (vgl. Abbildung 2) vorbehandelt. Auf den Kolben wird dann ein Durchflußkühler aufgesetzt. Beim Kochen verdampft das Ammonium, steigt in den Durchflußkühler, wo es kondensiert. Das Destillat wird in einem 500ml- Standzylinder aufgefangen, wobei es durch ein Glasrohr in eine Vorlage von 20ml 0,00025N Salzsäure geleitet wird, um das Ammonium in der reduzierten Form zu halten. Der Zylinder ist mit einem durchbohrten Plastikstopfen verschlossen. Zylinder und Plastikstopfen sind mit Parafilm abgedichtet.

Nachdem etwa 300ml Destillat aufgefangen worden sind, wird der Einkochvorgang abgebrochen, da alles enthaltene Ammonium verdampft ist. Das Destillat wird in einen Glaskolben mit 50mg des Ionensiebs (geglüht 2h bei 200°C) gegeben und dieser verschlossen. Die Bindung des Ammoniiums an das Ionensieb dauert etwa 30 min wobei der Kolben ab und zu geschwenkt wird.

Anschließend wird die Probe über einen geglühten GFF-Filter filtriert und dieser über Nacht getrocknet. Das Ionensieb wird vollständig vom Filter abgekratzt und in ein Zinnschiffchen überführt. Der Isotopenwert wird im Massenspektrometer gemessen.

In Proben, in denen sowohl Ammonium als auch Nitrat vorhanden war, wurde das Ammonium durch Destillation extrahiert, die im Kolben zurückbleibende Probenmenge für die Analyse der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat weiter bearbeitet.

### 2.1.3. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON/ $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im POC

Die POM-Filter wurden im Labor aufgetaut, in einen Exsikkator über rauchende Salzsäure gelegt, um das Carbonat zu entfernen. Nachdem sie über Kieselgel getrocknet wurden, konnten die Filter in Zinnschiffchen eingepackt und am Massenspektrometer gemessen werden.

### 2.1.4. Funktionsweise des Massenspektrometers

Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der Probe erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die verpackte Probe bei 1020°C in einem Verbrennungsofen des Elementaranalysers (Carlo Erba CE 1108) verbrannt. Dabei entstehen Kohlendioxid, Stickstoff, Stickoxide, Schwefeldioxid und Wasser. Mit Hilfe eines Trägergases (Helium) werden diese Gase in einen Reduktionsofen transportiert, wo die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

Anschließend wird der Wasserdampf durch eine Wasserfalle entfernt und die verbliebenen Gase (Stickstoff, Kohlendioxid) gaschromatographisch getrennt. Ein Teil der Gase wird mit dem Heliumstrom über ein Splitinterface (Finnigan Conflo) in das Massenspektrometer (Finnigan Delta S) transportiert.

Durch eine Ionenquelle werden die Gase dort ionisiert, fokussiert und beschleunigt. Ein Magnetfeld lenkt die Ionen entsprechend ihrer Masse unterschiedlich stark ab, so daß sie getrennt voneinander aufgefangen werden können.

Ferner werden Referenzgase, die gegen einen internationalen Standard kalibriert worden sind, mitgemessen. Bei dem Standard handelt es sich um Luftstickstoff, der definitionsgemäß einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 0‰ aufweist.

Zusätzlich zur isotopischen Zusammensetzung des Stickstoffs, wird der Stickstoffgehalt der Probe bestimmt werden. Dazu wird Acetanilid, das einen konstanten Stickstoffgehalt (10,36%) aufweist, mitgenommen.

Zur Gewährleistung einer konstanten Meßgenauigkeit wird nach jeweils fünf Proben ein laborinterner Standard (Pepton) gemessen und die Ergebnisse der Proben ggf. damit korrigiert.

## 2.2. Algenabbauexperimente mit Cyanobakterien

Für die Abbauexperimente der Cyanobakterien wurden zwei Arten von Blaualgen angezogen. Kulturen von *Anabaena torulosa* und *Nodularia harveyana* wurden in F/2-Medium mit einer Salinität von 10 PSU unter kultiviert. Um zu gewährleisten, daß die Cyanobakterien Stickstoff fixieren enthielt das Medium keine Quelle kombinierten Stickstoffs. Unter kombiniertem Stickstoff sind gelöste anorganische Stickstoffverbindungen wie Nitrat, Nitrit, Ammonium zu verstehen, die dem molekularen Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) gegenübergestellt werden.

Das Medium wurde wie folgt hergestellt:

Zu künstlichem Seewasser werden pro Liter 1ml Phosphatstammlösung, 2ml Silikatstammlösung und 1ml Metallmix (vgl. Abbildung 3) gegeben. Die Nährstoffkonzentrationen betragen somit 35µmol/l Phosphat und 106 µmol/l Silikat. Der pH-Wert wurde mit NaOH, bzw. HCl auf einen Wert zwischen 7,0 und 7,5 eingestellt und das Medium autoklaviert.

Die Algenkulturen wurden vom 22.10.2003 bis 26.02.2004 gezüchtet, um sicherzustellen, daß genügend Material für die Abbauxperimente zur Verfügung steht.

Stammlösung Phosphat:	0,5g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen
Stammlösung Silikat:	1,0g Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> in 80 ml Aqua dest. lösen, mit 1N HCl pH 3,1 einstellen und mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen
Metallmix:	<p>a) 0,15g ZnSO<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O und  0,10g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und  0,12g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O und  2,00g MnSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen</p> <p>b) 5,0g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen</p> <p>c) 0,065g Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen</p> <p>d) 5,00g Na<sub>2</sub>EDTA·2H<sub>2</sub>O mit Aqua dest. auf 100ml auffüllen</p> <p>50ml Lösung d)  + 5ml Lösung a)  + 5ml Lösung b)  + 5ml Lösung c)</p>
	mit Aqua dest. auf 400ml auffüllen, mit 2N NaOH pH auf 7,5 einstellen, dann auf 500ml auffüllen.

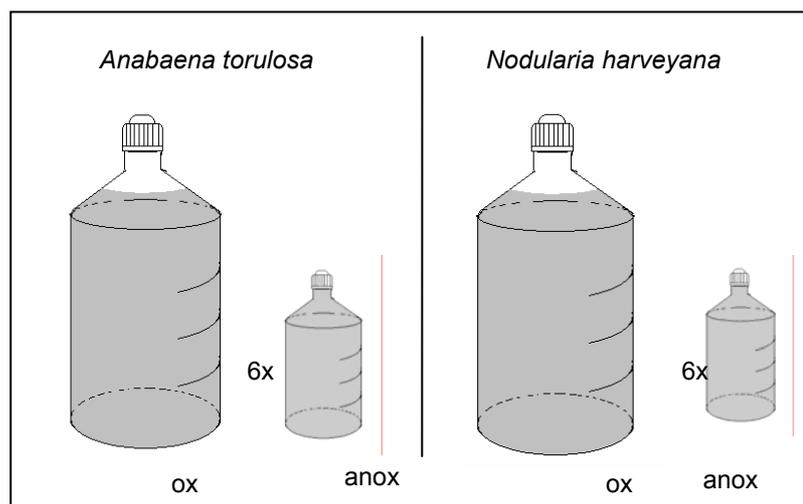
Abbildung 3: Stammlösungen für die Algenkulturen

Der Abbau der Blaualgen sollte in natürlichem Seewasser in zwei Ansätzen stattfinden. Zum einen sollte die Veränderung im  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats unter oxidischen, zum anderen unter sauerstofffreien Bedingungen beobachtet werden. Dazu wurden am 17. und 18. Februar 2003 an zwei verschiedenen Stationen in der Gotlandsee je etwa 40l Wasser genommen. Für den oxidischen Ansatz wurden an der Station 271 Wasser aus 30m Tiefe entnommen. Aufgrund des Salzwassereinstroms im Januar 2003 war das Tiefenwasser an dieser Station, anders als in den Jahren zuvor, nicht anoxisch. Daher wurde das sauerstofffreie Wasser an der Station 284 (Landsorttief) aus 300 m Tiefe entnommen. Das Wasser aus dem oxidischen Bereich wurde in zwei 20l-Nalgene-Ballonflaschen abgefüllt, das aus dem anoxischen Bereich möglichst luftblasen-

frei in zwölf Ballonflaschen deren Volumen je 4,55l umfaßte. Das Wasser wurde bis zum Ende der Fahrt dunkel und bei etwa 4°C gelagert.

Am 26.02.04 wurden die Algen, wie in

**Abbildung 4** gezeigt, auf die Ballonflaschen verteilt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Abbauplanung der Cyanobakterien. Der Abbau unter oxischen Bedingungen (ox) erfolgte in 20l-Flaschen, der unter anoxischen (anox) in je sechs 4,55l-Flaschen.

Dabei wurden je 10ml Algensuspension pro Liter Wasser in die Flaschen gegeben. Daraus ergab sich ein Gehalt an PON von etwa 5µmol/l. Im oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* betrug der PON-Gehalt 20µmol/l.

Die Tanks wurden mit lichtundurchlässiger Plastikfolie abgedunkelt und die oxischen Ansätze auf einen Rolltisch gelegt, um Sedimentation zu verhindern. Aus Mangel an weiteren Rolltischen wurden die anoxischen Ansätze zum gleichen Zweck regelmäßig geschüttelt. Die Inkubationstemperatur betrug 10°C.

In regelmäßigen Abständen (vgl. Tabelle 3) wurden Unterproben genommen. Diese wurden über gegläute GFF-Filter filtriert, die Konzentrationen von Nitrat und Ammonium sowie der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat und ggf. Ammonium bestimmt. Die filtrierten Volumina sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die erste Beprobung erfolgte direkt nach dem Ansetzen der Experimente, um die Ausgangskonzentrationen der Nährstoffe zu bestimmen. Zu Beginn des Versuchs betrug die Abstände zwischen zwei Probennahmen noch 3-4 Tage, mit fortschreitender Dauer des Experiments wurden die Abstände größer gewählt, um eine möglichst lange Versuchsdauer sicherzustellen.

Zur Bestimmung des C/N-Verhältnisses und den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des PON wurden die GFF-Filter massenspektrometrisch analysiert. Die Laufzeit des Experiments betrug 63 Tage im Fall der oxischen Ansätze, 47 Tage bei den anoxischen. Der zeitlich begrenzende Faktor war dabei die Menge des verfügbaren Wassers.

Tabelle 3: Filtriertes Volumen [ml]

Versuchs-Dauer [Tage]	Zeitraum zwischen den Probennahmen [Tage]	<i>Anabaena torulosa</i>		<i>Nodularia harveyana</i>	
		oxisch	anoxisch	oxisch	anoxisch
0	0	600	1000	700	700
4	4	1000	900	1000	900
7	3	1000	1000	1000	1000
11	4	1000	900	1000	900
15	4	1000	1000	1000	1000
18	3	1000	850	885	850
21	3	2x750	1000	2x750	1000
27	6	2x750	850	2x750	850
33	6	1000	1000	1000	1000
36	3	1000	830	1000	830
41	5	1000	1000	1000	1000
47	8	1000	1000	1000	1000
55	8	1000	x	1000	x
63	8	1000	x	1000	x

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. *Hydrographische Parameter und Nährstoffe*

##### 3.1.1. *März 2003*

Im März ist eine deutliche Schichtung des Wasserkörpers an der Station 271 zu erkennen (Abbildung 5). Die oberen 60m sind charakterisiert durch Temperaturen von etwa 0,9°C und Salinitäten zwischen 6,97 und 7,28PSU. In der durchmischten Schicht sind Sauerstoffgehalte zwischen 9,63 und 8,48 ml/l zu finden. Dies entspricht einer Sauerstoffsättigung von 100,8% direkt an der Wasseroberfläche und einer Sättigung von 91,5% in 60m Tiefe.

In 60m Tiefe bildet sich eine stabile Dichtesprungschicht aus, unterhalb derer Temperaturen und Salzgehalte ansteigen. Der Sauerstoffgehalt des Wassers nimmt dort rapide ab. Ab einer Tiefe von 125m ist kein Sauerstoff mehr vorhanden. Erst in 225m Tiefe treten wieder kleine Mengen Sauerstoffs (0,46ml/l) auf. Die Nitratkonzentrationen liegen zwischen 3,1µmol/l an der Wasseroberfläche und 6,37µmol/l in 100m Tiefe. In den oberen 60m ändern sich die Nitratkonzentrationen, verglichen mit den Änderungen über die gesamte Wassersäule, nur geringfügig (3,1-4,1µmol/l). Unterhalb der Sprungschicht steigt der Nitratgehalt des Wassers an. Das Nitratmaximum (7,27µmol/l) befindet sich unterhalb der Sprungschicht in 80m Tiefe. Mit fortschreitender Tiefe folgt der Nitratverlauf dem der Sauerstoffkonzentration. In den anoxischen Tiefen ist das Nitrat komplett aufgebraucht, erst in 225m Tiefe (O<sub>2</sub>-Konzentration: 0,46ml/l) ist wieder Nitrat vorhanden (5,67µmol/l). In der anoxischen Schicht ist Ammonium zu finden. Die Konzentrationen bewegen sich in einem Bereich von fast 6µmol/l am oberen Ende der anoxischen Schicht, erreichen ein Maximum in 175m Tiefe (17,27µmol/l), um in 225m Tiefe wieder auf 2,24µmol/l zurückzugehen. Oberhalb des anoxischen Bereichs ist bis zur Oberfläche nahezu kein Ammonium (~0,2µmol/l) vorhanden.

Einem ähnlichen Muster folgen die Phosphatkonzentrationen. Auch hier ist ein starker Anstieg des Phosphatgehalts in Wassertiefen ab 125m, in denen kein Sauerstoff vorhanden ist, zu beobachten. Liegen die Phosphatkonzentrationen in der durchmischten Schicht bei etwa 0,6µmol/l, so steigen sie zunächst unterhalb der Sprungschicht auf 2,74µmol/l in 100m Tiefe an, um unterhalb der Oxikline in 150m Tiefe ein Maximum von 5,63µmol/l zu erreichen.

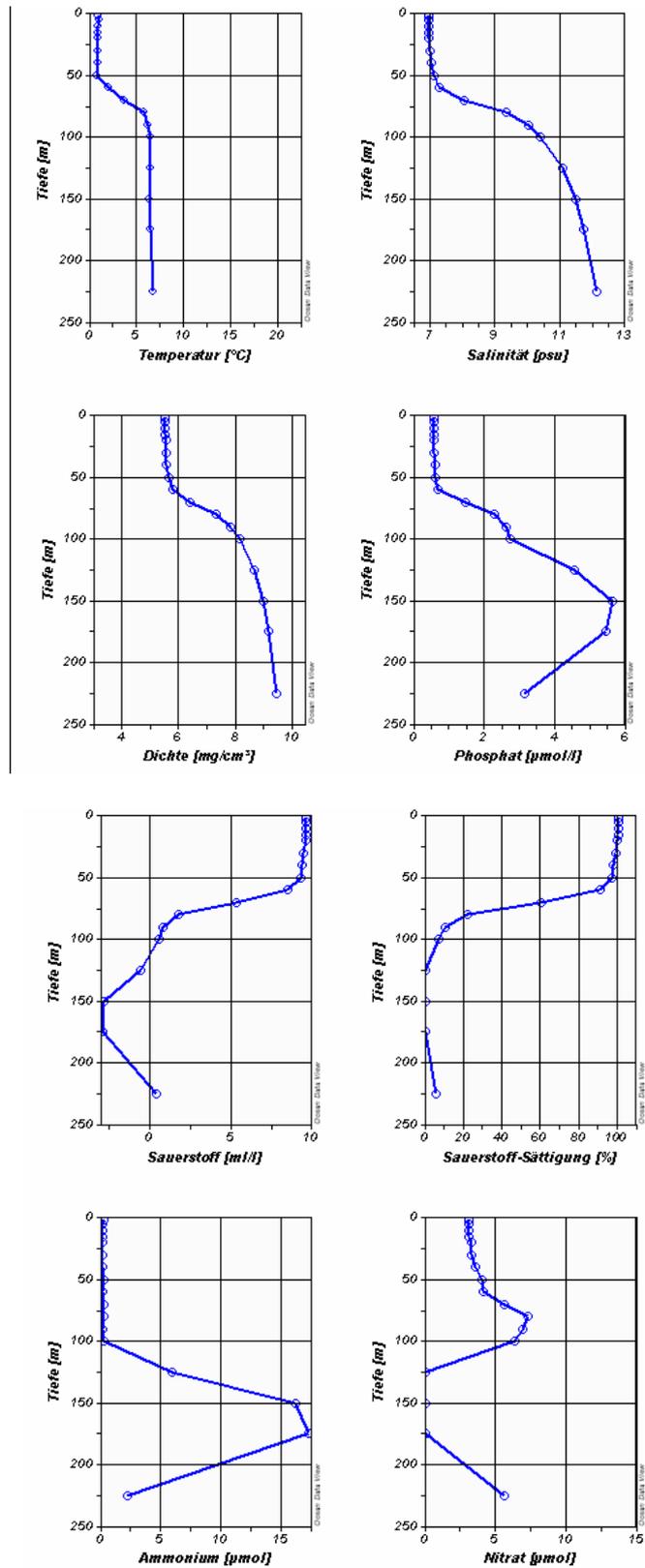


Abbildung 5: Hydrographie und Nährstoffe März 2003 an der Station 271

### 3.1.2. Mai 2003

Im Mai hat sich die Pyknokline um etwa 10m in die Tiefe verlagert (Abbildung 6). Die Temperatur der durchmischten Schicht beträgt bis zu einer Tiefe von 60m etwa 2,5°C, die Salinität bis in 70m Tiefe zwischen 7,06 und 7,28PSU. Durch das Absinken der Pyknokline, wird auch die Sauerstoffsprungschicht um 10m abgesenkt. Im Gegensatz zum März sinken die Sauerstoffkonzentrationen allerdings unterhalb der Oxikline bis auf minimal 0,06ml/l (175m) ab.

Die oberen 60m des Wassers sind an Nitrat verarmt. Die Konzentrationen übersteigen 0,12µmol/l nicht. Unterhalb der Sprungschicht sind Nitratkonzentrationen zwischen 2,65µmol/l (70m) und 7,96µmol/l (90m) zu finden. Das Nitratminimum (0,14µmol/l) befindet sich mit dem Sauerstoffminimum (0,06ml/l) und dem Ammoniummaximum (7,07µmol/l) in 175m Tiefe.

Der gesamte Wasserkörper oberhalb von 150m Tiefe ist durch Ammoniumkonzentrationen unter 0,35µmol/l charakterisiert. Erst in 150m Tiefe tritt Ammonium in Konzentrationen über 1µmol/l auf.

Entsprechend den verringerten Nitratkonzentrationen in der durchmischten Schicht, haben, verglichen mit März, auch die Phosphatkonzentrationen abgenommen. Dabei sind jedoch in der gesamten Wassersäule oberhalb 70m noch immer Phosphatgehalte von etwa 0,4µmol/l zu finden. Unterhalb der durchmischten Schicht steigen die Phosphatkonzentrationen weiter an, bis auf ein Maximum von 3,55µmol/l in 175m Tiefe (vgl. Sauerstoffminimum).

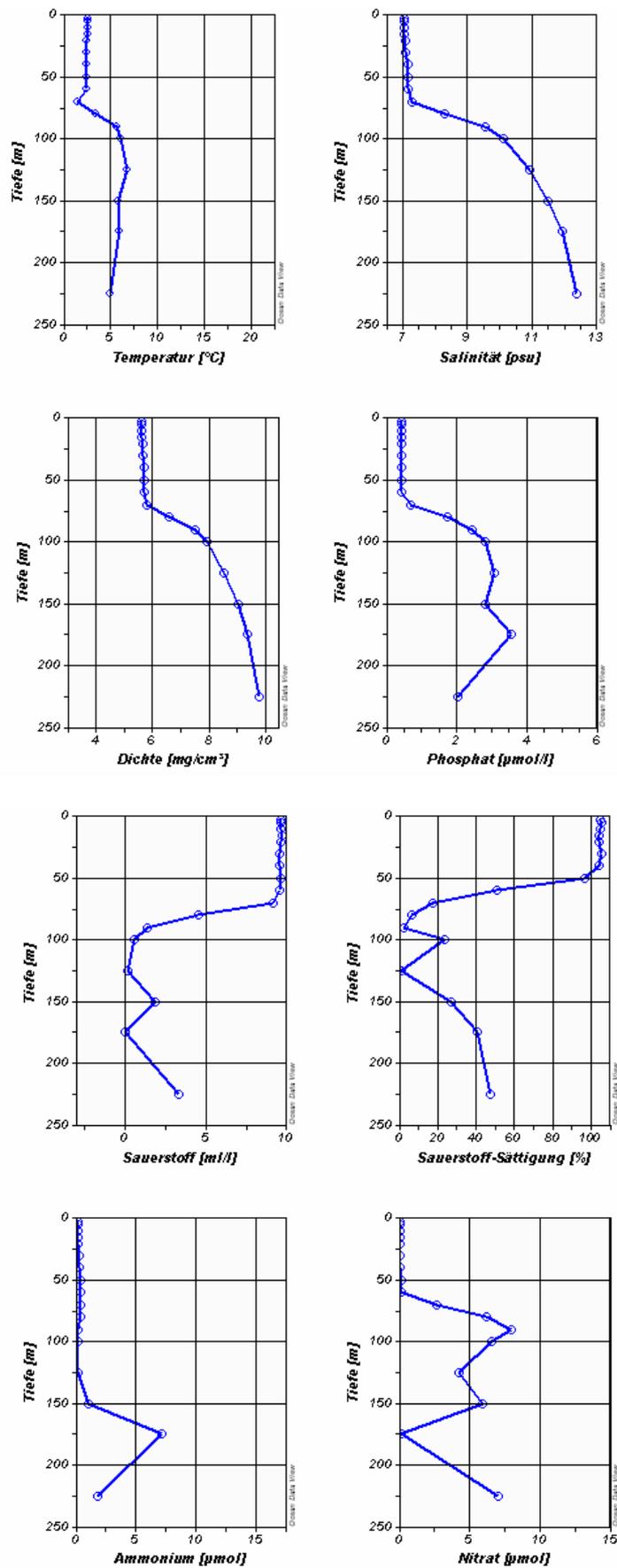


Abbildung 6: Hydrographie und Nährstoffe Mai 2003 an der Station 271

### 3.1.3. Juli 2003

Im Juli hat sich, zusätzlich zur permanenten Sprungschicht in 70m Tiefe, in 30m Tiefe eine saisonale Sprungschicht ausgebildet (Abbildung 7). Die Temperaturen sinken von knapp 21°C an der Oberfläche bis auf 3,4°C an der Sprungschicht ab. Die Salinität sank um 0,26PSU auf 6,8 PSU. Wie schon im Mai ist der Wasserkörper oberhalb 60m nitratfrei. Verglichen mit den Werten vom Mai, liegen die Nitratkonzentrationen unterhalb von 60m, mit Ausnahme von 90 und 100m Wassertiefe, höher (Maximum 12,69µmol/l; 225m).

Bis zu einer Tiefe von 15m haben auch die Phosphatkonzentrationen auf einen Wert unter 0,05µmol/l abgenommen. Zwischen 20 und 60m steigt der Phosphatgehalt des Wassers zunächst auf 0,8µmol/l (60m), unterhalb der permanenten Sprungschicht bis auf 3,09µmol/l (125m).

Auch die Ammoniumkonzentrationen zeigen niedrige Werte in der Oberflächenschicht (0-15m; ~0,4µmol/l). Unterhalb der saisonalen Sprungschicht betragen die Konzentrationen etwa 1,25µmol/l (30-90m). Das Ammoniummaximum befindet sich in 125m Tiefe (4,76µmol/l), das von einer geringeren Nitratkonzentration (4,56µmol/l), verglichen mit den Horizonten darüber und darunter, begleitet wird.

Das Vertikalprofil der Sauerstoffsättigung zeigt eine leichte Übersättigung in den ersten 10m. Zwischen 10 und 50 m Tiefe liegt die Sauerstoffsättigung noch immer bei ungefähr 95% mit geringeren Werten in 15 und 20m Tiefe (85%). Unterhalb von 50m nimmt der Sauerstoffgehalt signifikant ab. In Tiefen zwischen 80 und 150m beträgt die Sauerstoffsättigung nunmehr etwa 10%. In den letzten 50m über dem Boden sind Werte um die 30% zu finden.

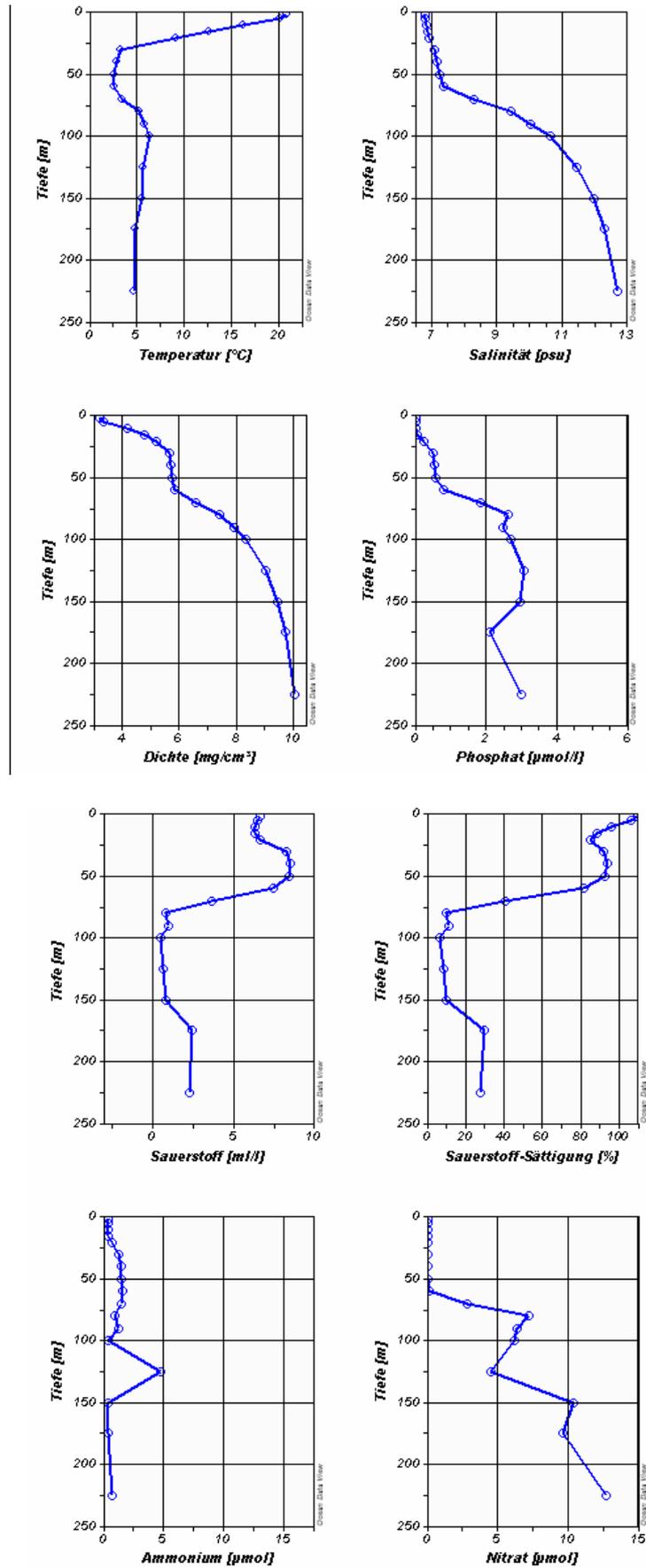


Abbildung 7: Hydrographie und Nährstoffe Juli 2003 an der Station 271

### 3.1.4. Oktober 2003

Im Oktober hat sich die Oberflächenschicht des Wassers um fast 10°C abgekühlt (11,66°C). Trotz des gestiegenen Salzgehalt (7,03PSU) reichen diese 12°C aus, einen 30m mächtigen Wasserkörper geringerer Dichte zu bilden, der wie schon im Juli den darunterliegenden Wasserkörper überschichtet (Abbildung 8). Die Nährstoffkonzentrationen sind auch im Oktober sehr gering. Die Nitratkonzentrationen sind oberflächennah kaum gestiegen (~0,2µmol/l; 0-30m), unterhalb der permanenten Sprungschicht bewegen sie sich zwischen 1,58µmol/l (60m) und 13,1µmol/l (225m). Wie auch im Juli befindet sich in mittleren Tiefen ein Punkt niedrigerer Nitratkonzentration. War dieser im Juli noch in 125m Tiefe (4,56µmol/l) lokalisiert, so befindet er sich im Oktober in 100m Tiefe (4,62µmol/l). Betrachtet man die Ammonium- und Phosphatkonzentrationen zeigt sich auch hier das bereits im Juli beobachtete Muster: in der Wassertiefe der niedrigeren Nitratkonzentration finden sich hohe Ammoniumkonzentrationen (0,88µmol/l) und das Phosphatmaximum (3,25µmol/l). Aber auch in den ersten 60m der Wassersäule ist Ammonium enthalten. Die Werte reichen von 0,43µmol/l an der Oberfläche bis zu 1,59µmol/l in 30m und 1,50µmol/l in 60m Tiefe.

Waren im Juli die ersten 15m des Wasserkörpers an Phosphat verarmt, so reicht die phosphatarme Schicht nun bis in eine Tiefe von 30m. Darunter folgt der Verlauf der Phosphatkonzentrationen der des Juli. Die einzige Ausnahme bildet die Verlagerung des Phosphatmaximums (3,25µmol/l) von 125 in 100m Tiefe.

Die Deckschicht ist nahezu sauerstoffgesättigt (97,1-99,2%). Unterhalb der saisonalen Sprungschicht nimmt die Sauerstoffsättigung stark ab. Bereits in 100m Tiefe ist das Wasser nur noch zu 4,2% mit Sauerstoff gesättigt. Unterhalb von 100m nimmt die Sauerstoffsättigung des Wassers dann wieder zu (27,4% in 175m).

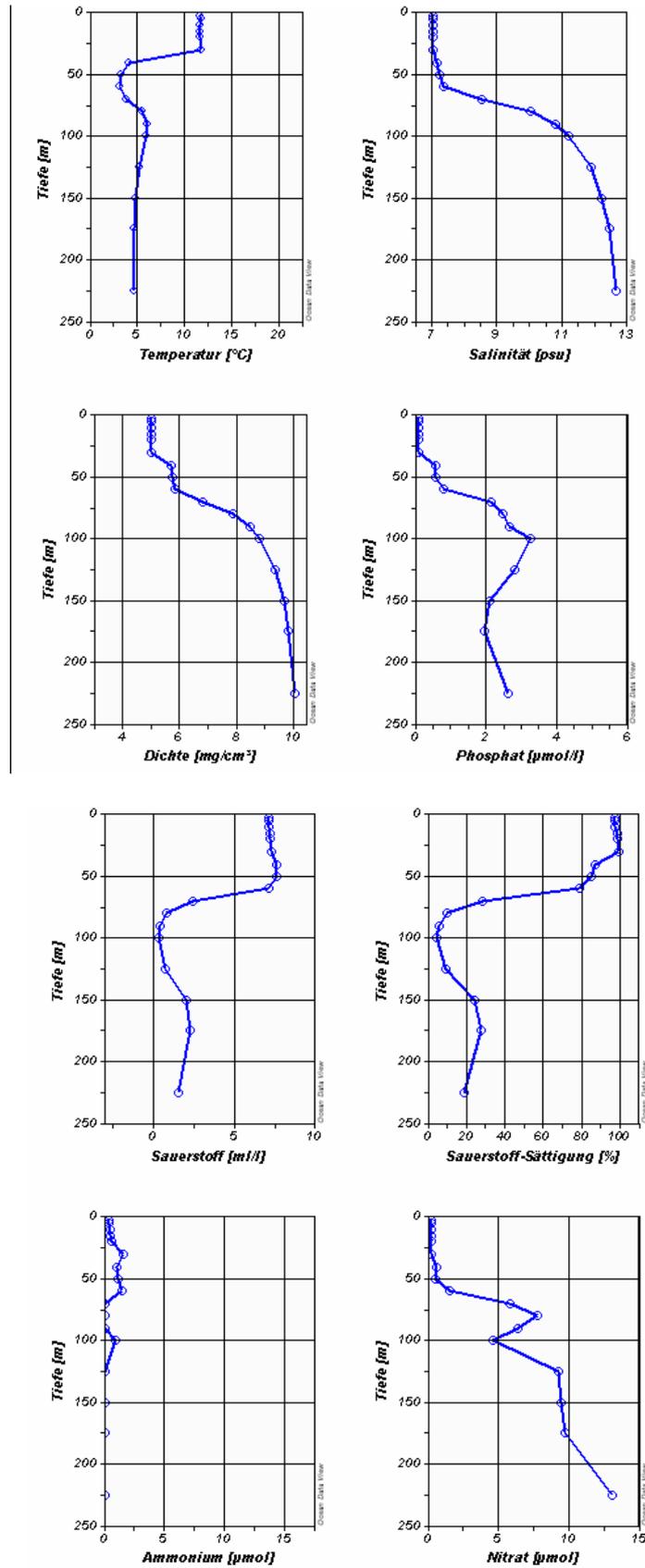


Abbildung 8: Hydrographie und Nährstoffe Oktober 2003 an der Station 271

Im Februar zeigt sich wieder das typische Frühjahrsbild, das auch 2003 gefunden wurde. Die durchmischte Schicht erstreckt sich über die oberen 60m der Wassersäule (Abbildung 9). Die Oberflächenkonzentrationen von Nitrat und Phosphat liegen bei  $2,63\mu\text{mol/l}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) bzw.  $0,68\mu\text{mol/l}$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Im Gegensatz zum Frühjahr des Vorjahres (vgl. März 2003) gehen die Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Oxikline nicht unter  $0,6\text{ml/l}$  zurück. Die minimale Sauerstoffsättigung liegt bei  $7,5\%$  in  $80\text{m}$  Tiefe. Dies wirkt sich auf die Verfügbarkeit der Nährstoffe in der Tiefe aus. Anders als im März 2003, als die Tiefen von  $125\text{-}175\text{m}$  anoxisch waren und das Nitrat dort komplett abgebaut worden war, steigen die Nitratkonzentrationen im Februar 2004 mit zunehmender Tiefe kontinuierlich an. In der gesamten Wassersäule steigt der Ammoniumgehalt nicht über Werte von  $0,26\mu\text{mol/l}$  ( $30\text{m}$ ). Auch der massive Anstieg von Phosphat, der im März 2003 in der anoxischen Schicht beobachtet werden konnte, erfolgt im Februar 2004 nicht. Stattdessen sinkt der Phosphatgehalt in Tiefen, in denen die Sauerstoffsättigung steigt ( $125\text{-}150\text{m}$ ). Das Phosphatmaximum ( $2,76\mu\text{mol/l}$ ) befindet sich somit auch in der Tiefe der geringsten Sauerstoffsättigung ( $80\text{m}$ ;  $7,5\text{ml/l}$ ).

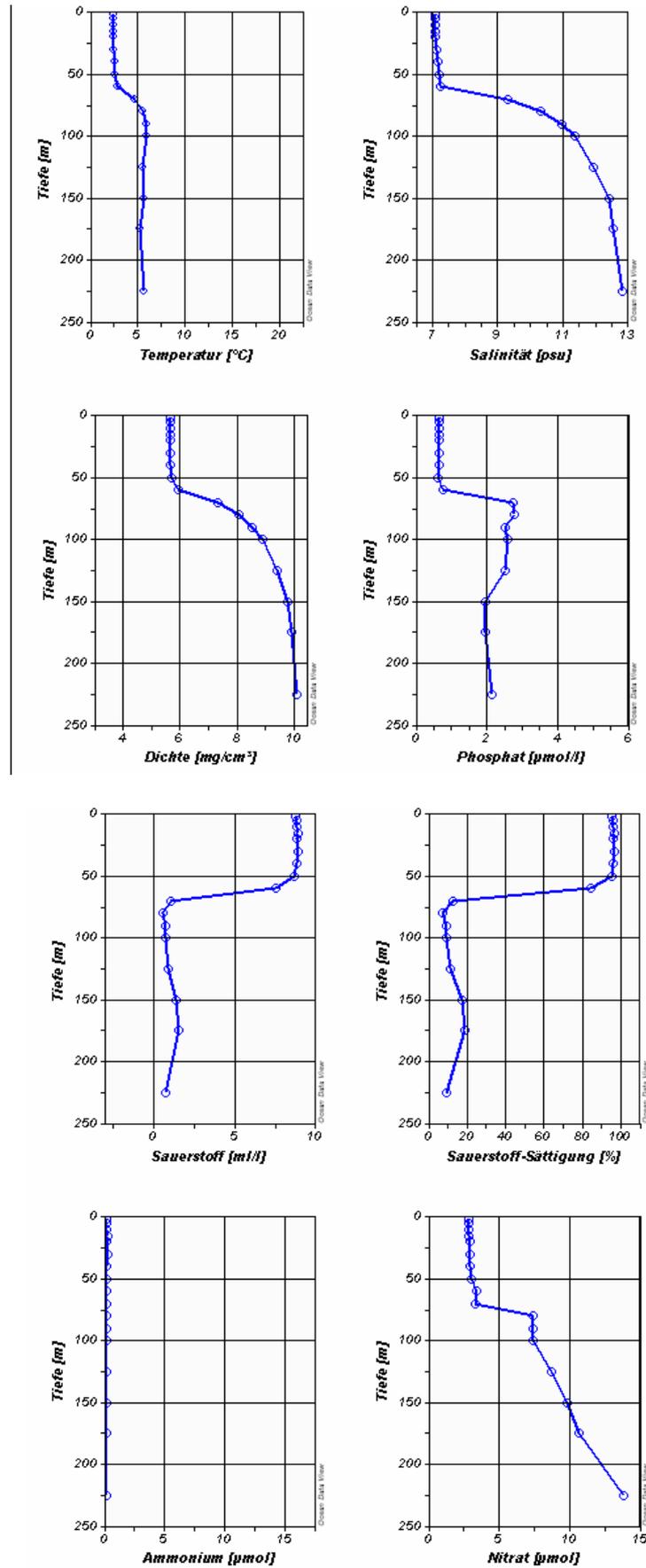


Abbildung 9: Hydrographie und Nährstoffe Februar 2004 an der Station 271

### 3.1.6. Februar 2004 - Station 284

An der Station 284 (Abbildung 10) interessierte hauptsächlich das Vertikalprofil des Sauerstoffs, da hier das anoxische Wasser für die Abbauxperimente der Cyanobakterien entnommen werden sollte.

Der Wasserkörper zeigte dieselbe Schichtung, wie auch an Station 271 im Februar 2004, mit einer durchmischten Schicht niedriger Temperatur (1,69-1,9°C) und geringerem Salzgehalt (6,86-7,23PSU). Dies führte zur Ausbildung einer Dichtesprungschicht in 60m Tiefe. Unterhalb von 60m steigen sowohl Temperatur (5,64°C; 437m) als auch Salinität (10,58PSU; 437m) an.

Während in den oberen 50m der durchmischten Schicht die Sauerstoffkonzentrationen bei etwa 9ml/l liegen, was einer Sättigung von etwa 97% entspricht, sinken die Sauerstoffkonzentrationen in Höhe der Dichtesprungschicht ab und erreichen in 125m Tiefe, bedingt durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, negative Werte (-0,26ml/l). Dem reduzierten Sauerstoffgehalt folgt die Nährstoffverteilung. Mit sinkender Verfügbarkeit des Sauerstoffs nimmt der Nitratgehalt ab und die Ammonium- und Phosphatkonzentrationen steigen an.

Sind in den oberen 50m noch Nitratkonzentrationen von etwa 3µmol/l zu finden, so ist in 100m Tiefe das Nitrat vollständig aufgebraucht. Beginnend an der Oxikline in 50m Tiefe steigt der Nitratgehalt des Wassers auf ein Maximum von 4,1µmol/l in 70m Tiefe an.

Entsprechend der Abnahme des Nitrats steigen die Ammoniumkonzentrationen von ca. 0,2µmol/l an der Oberfläche, über 3,53µmol/l unterhalb des Nitratmaximums, auf Tiefenwerte von 6,93µmol/l am Boden an.

Die Phosphatkonzentrationen verhalten sich exakt komplementär zu denen des Sauerstoffs. Mit sinkender Sauerstoffsättigung steigt der Phosphatgehalt des Wassers an. In der oxischen Schicht herrschen Phosphatgehalte von 0,8µmol/l, die ab einer Tiefe von 60m ansteigen und ihr Maximum von 3,83µmol/l in 200-300m Tiefe erreichen. Zum Boden hin nehmen die Konzentrationen dann nur noch geringfügig wieder ab (3,7µmol/l; 437m).

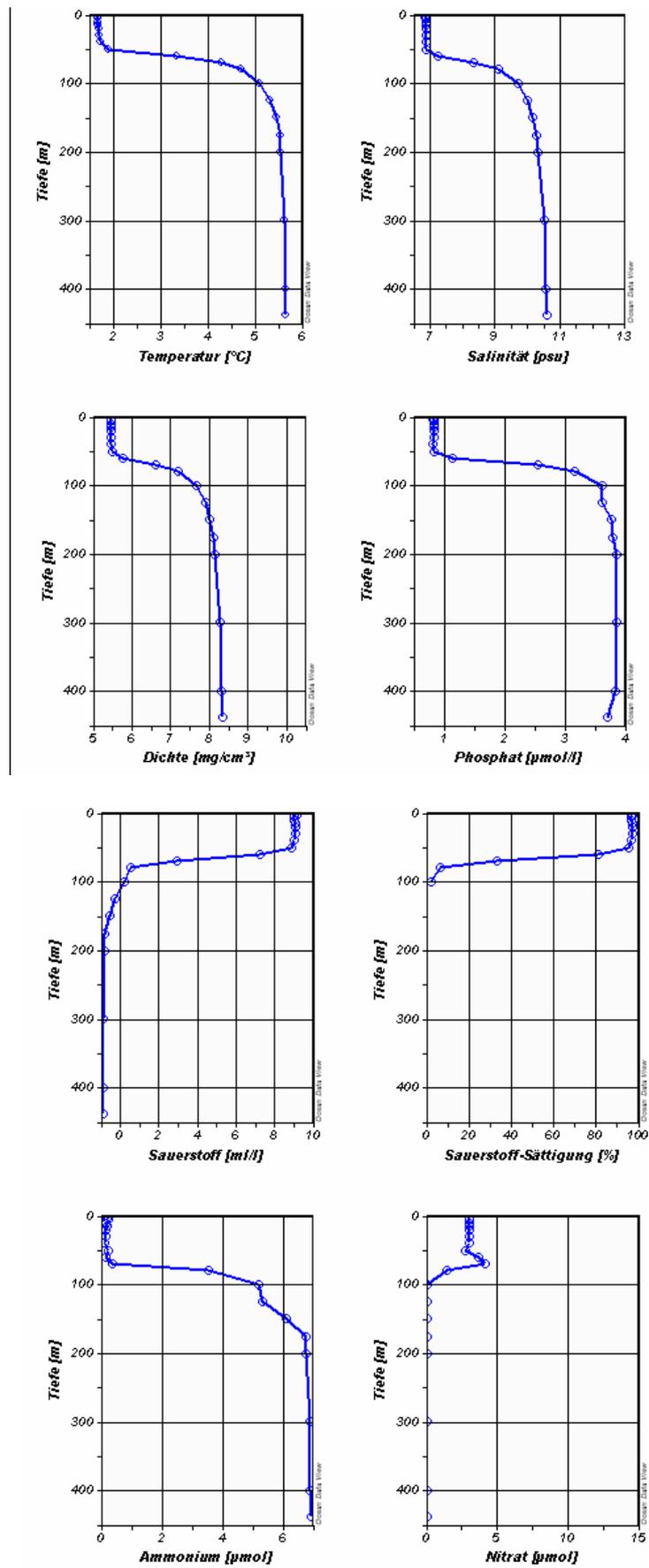


Abbildung 10: Hydrographie und Nährstoffe Februar 2004 - Station 284

### 3.2. $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im DIN

Abbildung 11 zeigt die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN im März 2003.

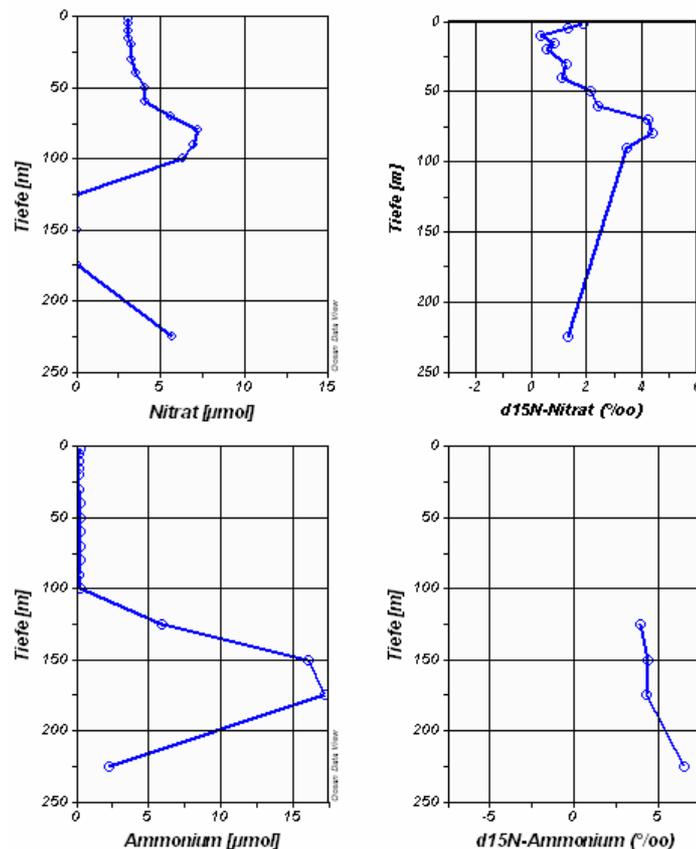


Abbildung 11: Konzentrationen des  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  sowie deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im März 2003

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats liegen in der durchmischten Deckschicht zwischen 0,4‰ in 10m Tiefe und 2,4‰ direkt an der Sprungschicht (60m). Mit der sinkenden Sauerstoffversorgung unterhalb der Pyknokline steigen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat auf 4,4‰ in 80m Tiefe, wo sich auch das Nitratmaximum (7,27 $\mu\text{mol/l}$ ) befindet. Unterhalb von 80m sinken die Nitratkonzentrationen und die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats auf 3,5‰ in 90m Tiefe. Der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in 100m Tiefe wurde nicht bestimmt. In den Tiefen zwischen 100 und 200m war aufgrund der Anoxie des Wassers das Nitrat auf Null zurückgegangen. In 225m Tiefe hat das Nitrat bei einer Konzentration von 5,7 $\mu\text{mol/l}$  einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 1,4‰. Das in Abbildung 11 die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat zwischen 90 und 225m trotz fehlender Meßwerte in den dazwischenliegenden Tiefen durch eine Linie verbunden sind, liegt an dem Programm mit dem die Graphik erstellt wurde (Ocean Data View; Version 1.4-2003; Schlitzer).

In den anoxischen Tiefen wurden die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium gemessen. Ammonium tritt erstmals in einer Tiefe von 125m auf ( $5,93\mu\text{mol/l}$ ). Der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert beträgt dort  $3,9\text{‰}$  und steigt mit zunehmender Tiefe an ( $6,3\text{‰}$ ; 225m). Bei der maximalen Ammoniumkonzentration ( $17,27\mu\text{mol/l}$ ) in 175m Tiefe beträgt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert  $4,1\text{‰}$ .

Im Mai 2003 sind die oberen 60m der Wassersäule nitratfrei, so daß erst ab einer Tiefe von 70m die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat bestimmt werden konnten (Abbildung 12). Diese lagen zwischen  $4\text{‰}$  (100m) und  $1\text{‰}$  (150m). Abgesehen von diesen beiden Extremwerten bewegten sich die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den übrigen Tiefen in einem engeren Bereich von  $2\text{‰}$  bis  $3,3\text{‰}$ . In 175m Tiefe trat anstelle von Nitrat Ammonium auf. Dessen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert lag bei  $5,1\text{‰}$ .

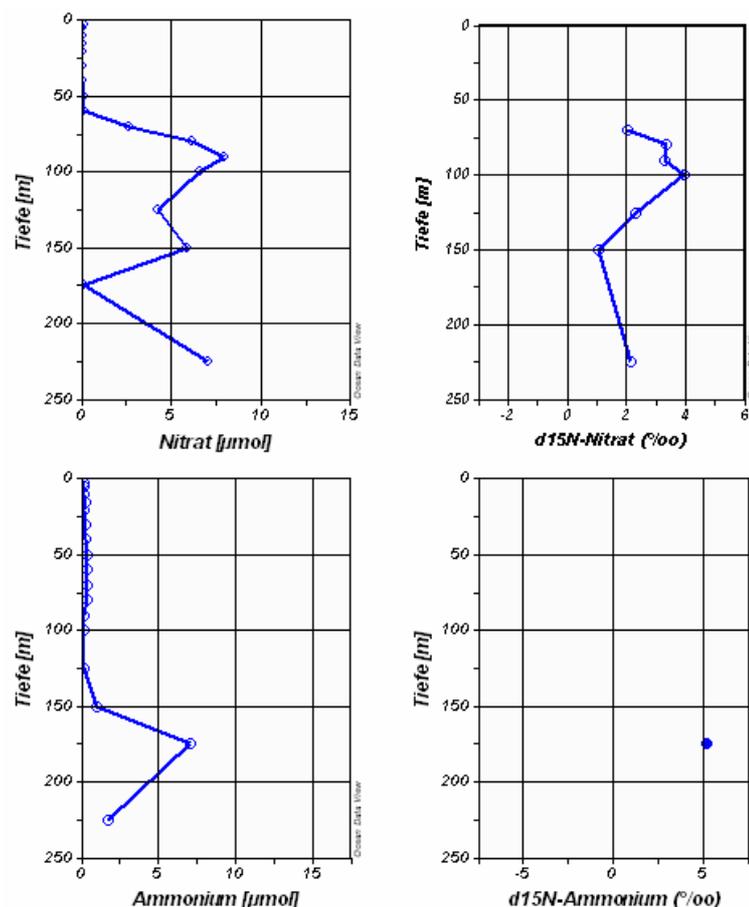


Abbildung 12: Konzentrationen des  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  sowie deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Mai 2003

Im Juli wurden wiederum die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat unterhalb von 60m bestimmt. Die Werte bewegten sich dort fast ausnahmslos zwischen 3 und 3,7‰ (

Abbildung 13). Das Maximum, das außerhalb dieses Wertebereichs liegt, befindet sich in 225m Tiefe und beträgt 4,4‰. Das Minimum liegt bei -2,1‰ in 125m Tiefe. Es fällt mit dem Maximum der Ammoniumkonzentrationen (4,76µmol/l) zusammen.

Da auch zwischen 30 und 70m Wassertiefe Ammonium in Konzentrationen über 1µmol/l auftrat, wurden dort die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium bestimmt. Diese steigen von 30 bis 60m Tiefe von -2 auf -0,4‰ an. In 70m Tiefe sinken sie dann auf -2,8‰ ab. Auffällig sind hier die deutlich niedrigeren Werte, verglichen mit 5,1‰ im Mai.

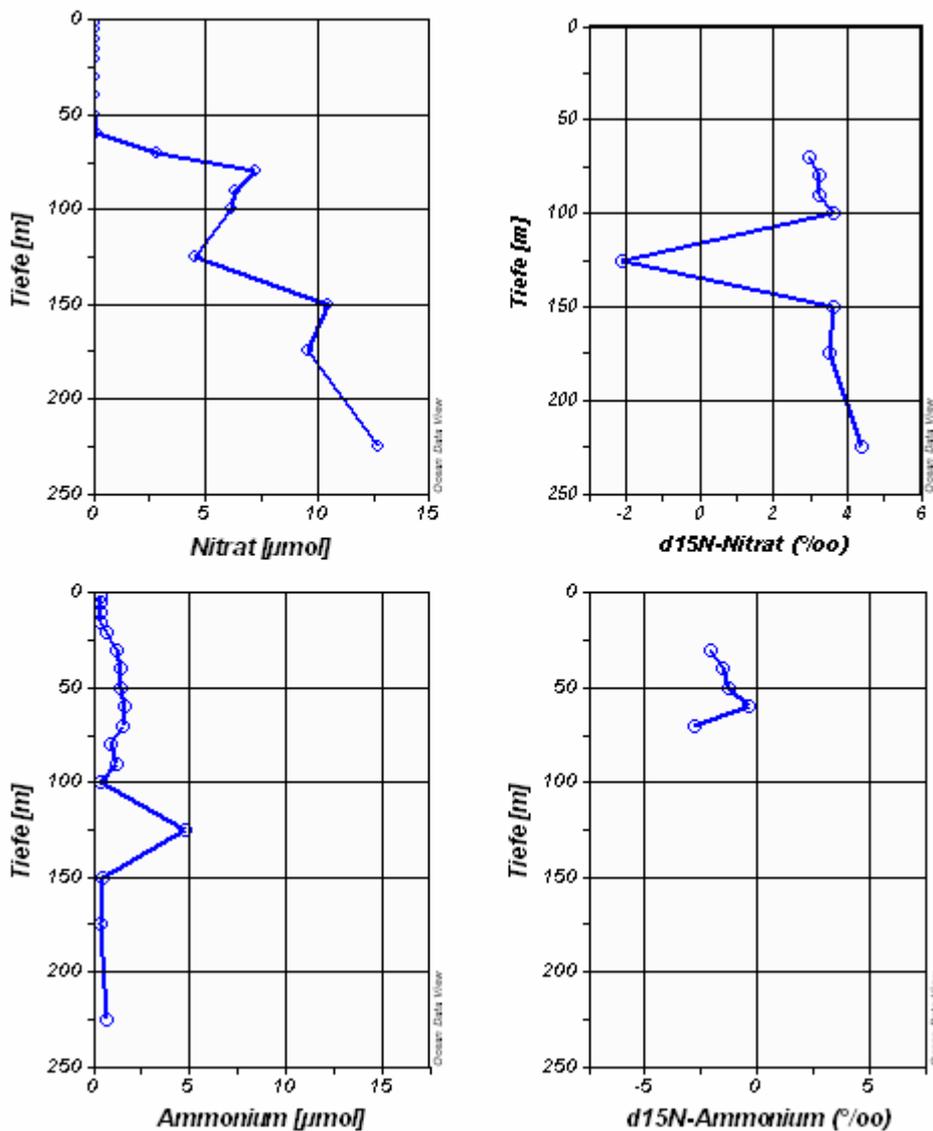


Abbildung 13: Konzentrationen des  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  sowie deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Juli 2003  
 Im Oktober 2003 lagen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat im Schnitt etwa 1‰ höher als in derselben Tiefe im Juli (

Abbildung 14). Das Minimum von -2,8‰ liegt direkt in der Tiefe der permanenten Sprungschicht (60m). Der zweitniedrigste Wert (2,8‰) wurde in 100m Tiefe gefunden, der Tiefe, in der die geringste Sauerstoffsättigung (4,2%) vorherrscht. In den übrigen Tiefen bewegten sich die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen 4,1 und 5,2‰. Wie schon im Juli war auch im Oktober zwischen saisonaler und permanenter Sprungschicht Ammonium zu finden. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte betragen dort 0,1‰ in 30m Tiefe, sanken dann auf -6,1‰ in 40m Tiefe ab, um anschließend auf 7,1‰ in 60m Tiefe anzusteigen.

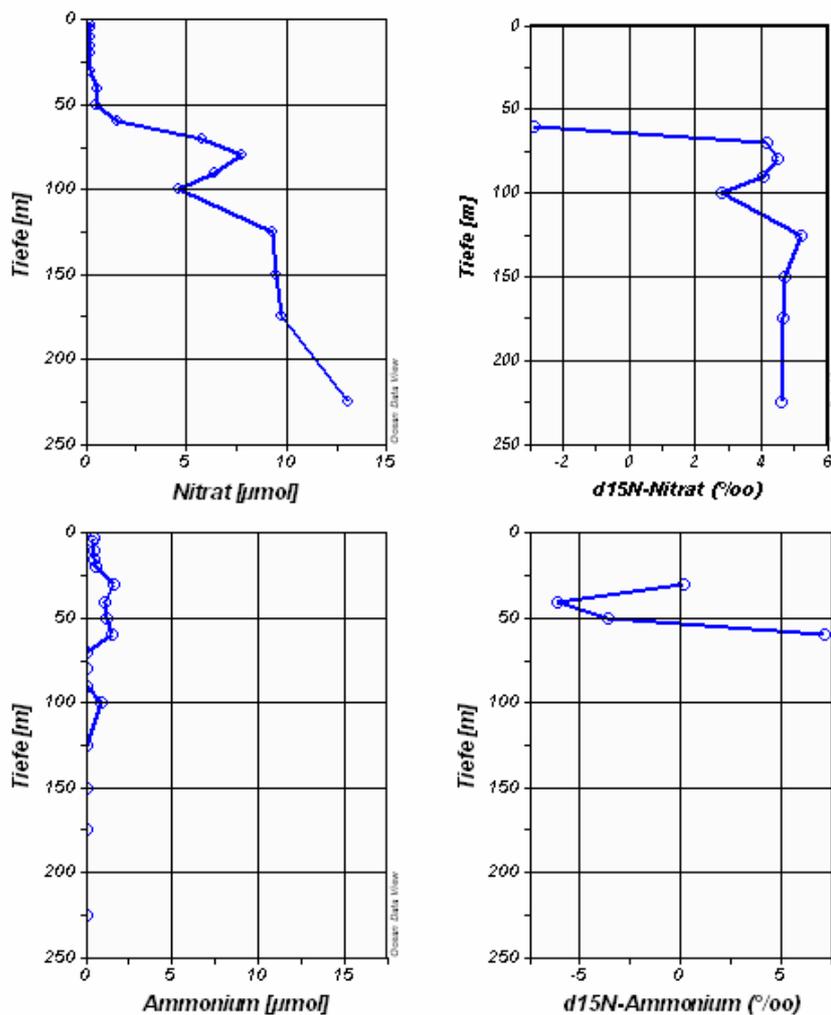


Abbildung 14: Konzentrationen des  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  sowie deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Oktober 2003

Im Februar 2004 liegen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat in der durchmischten Schicht zwischen 0,1‰ (15m) und 1‰ (40m). Einzig der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 3,3‰ in 10m Tiefe weicht von diesem Muster ab (Abbildung 15). Unterhalb der Sprungschicht steigen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats an. Mit Ausnahme eines Wertes in 100m Tiefe (1,3‰), liegen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte hier zwischen 3,6‰ (70m) und 6‰ (125m). Unterhalb von 125m nehmen die Werte wieder leicht ab auf 4,2‰ am Boden (225m). Die Ammoniumkonzentrationen betragen maximal 0,26  $\mu\text{mol/l}$ . Dies ist für die Bestimmung des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes zu wenig.

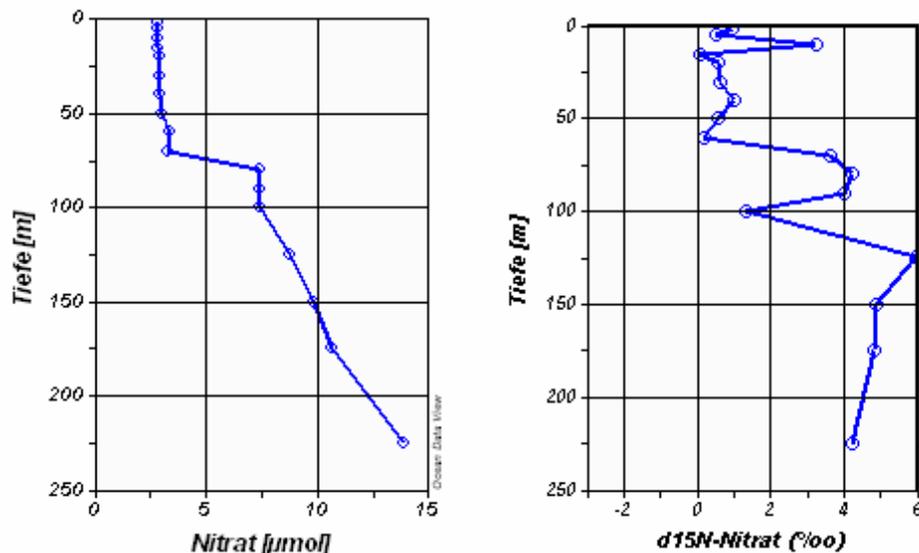


Abbildung 15: Konzentrationen und  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats im Februar 2004

Im März 2003 schwanken die Gehalte an partikulärem organischem Stickstoff (PON) zwischen 0,19  $\mu\text{mol/l}$  in 40m Tiefe und 2,87  $\mu\text{mol/l}$  in 225m (Abbildung 16). Oberflächennah liegen sie höher (1,76  $\mu\text{mol/l}$ ; 10m) als in mittleren Tiefen (~0,4  $\mu\text{mol/l}$ ; 40-100m). Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON schwanken zwischen -3,6‰ (100m) und 7,1‰ (90m). Dabei kann man eine Zweiteilung des Wasserkörpers

erkennen. Während die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte oberhalb von 90m Tiefe zwischen  $-0.7\text{‰}$  und  $7,1\text{‰}$  streuen, liegen sie unterhalb von 90m zwischen  $-3,6\text{‰}$  und  $1\text{‰}$ . Das Vertikalprofil des POC verläuft ähnlich dem des PON, höhere Werte an der Oberfläche ( $12,58\mu\text{mol/l}$ ; 10m), niedrigere in mittleren Tiefen ( $\sim 4\mu\text{mol/l}$ ; 40-90m) und eine Zunahme zum Boden hin ( $16,51\mu\text{mol/l}$ ; 225m). Das C/N-Verhältnis schwankt dennoch sehr stark zwischen 5,76 in Bodennähe und 19,41 in 40m Tiefe. Oberhalb von 175m liegt das C/N-Verhältnis durchweg oberhalb des Redfield-Verhältnisses von 6,6. Die höchsten Werte sind dabei zwischen 30 und 90m zu finden (9,84-19,41).

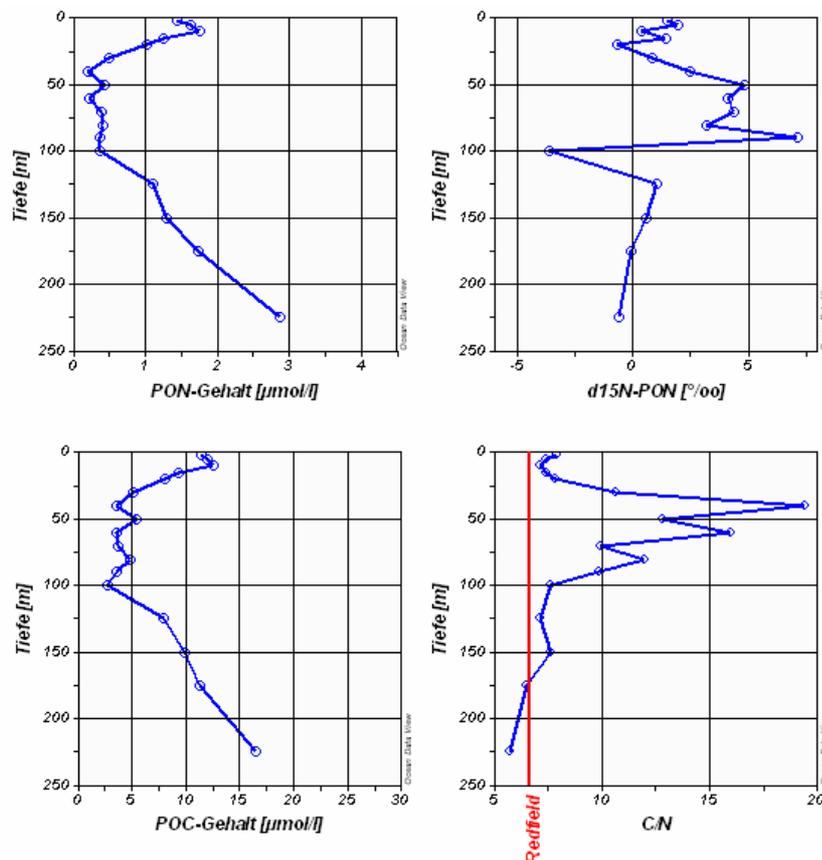


Abbildung 16: Konzentrationen des PON, POC und  $\delta^{15}\text{N-PON}$  im März 2003

Die PON und POC-Werte sind im Mai 2003 oberhalb von etwa 100m angestiegen, während sie darunter abnahmen (Abbildung 17). Der Zuwachs beträgt an der Oberfläche  $2,38\mu\text{mol/l}$  im PON ( $1,44\mu\text{mol/l}$ -März;  $3,82\mu\text{mol/l}$ -Mai) und  $15,12\mu\text{mol/l}$  im POC ( $11,38\mu\text{mol/l}$ -März;  $26,50\mu\text{mol/l}$ -Mai). Der Rückgang des

PON in 225m betrug  $1,45\mu\text{mol/l}$  ( $2,87\mu\text{mol/l}$ -März;  $1,42\mu\text{mol/l}$ -Mai), der des POC  $4,31\mu\text{mol/l}$  ( $16,51\mu\text{mol/l}$ -März;  $12,20\mu\text{mol/l}$ -Mai).

Während das Verhältnis von POC zu PON in Tiefen bis 60m (ca. 7) noch relativ nahe am molaren C/N-Verhältnis von Redfield liegt, ist es in Tiefen zwischen 70 und 125m höher. Das höchste C/N-Verhältnis ist in 100m Tiefe zu finden (14,53).

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON schwanken zwischen 1,3 (150m) und 7,3‰ (90m). Dabei ist die Schwankungsbreite im oberen Teil der Wassersäule geringer als in der Tiefe.

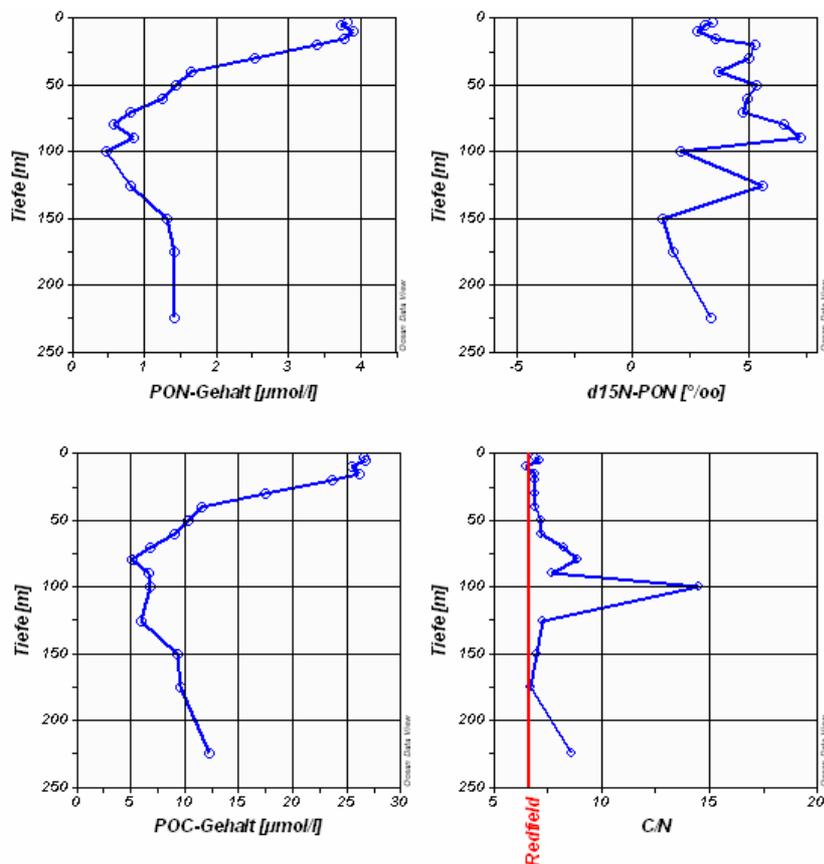


Abbildung 17: Konzentrationen des PON, POC und  $\delta^{15}\text{N-PON}$  im Mai 2003

Im Juli 2003 nahm das PON im Vergleich zum Mai an der Oberfläche um  $5,34\mu\text{mol}$  auf  $8,48\mu\text{mol}$  zu, das POC um  $42,62\mu\text{mol/l}$  auf  $64,88\mu\text{mol}$  (Abbildung 18). Unterhalb von 15m wechseln sich Schichten mit gestiegenen und gesunkenen POM-Gehalten ab. Dementsprechend ist auch der Verlauf der C/N-

Verhältnisse. Die Werte liegen zwischen 6,11 (10m) und 10,69 (80m). Die niedrigsten Werte finden sich dabei knapp unter der Wasseroberfläche (5-10m), während sich unterhalb von 15m kein klarer Trend zeigt und die C/N-Verhältnisse hauptsächlich zwischen 7,42 (15m) und 10,65 (80m) schwanken. Von 1 auf 5m Tiefe sinkt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im PON von -0,5‰ auf -2‰ ab, um anschließend mit zunehmender Tiefe auf bis zu 6,9‰ (225m) bzw. 7‰ (175m) anzusteigen.

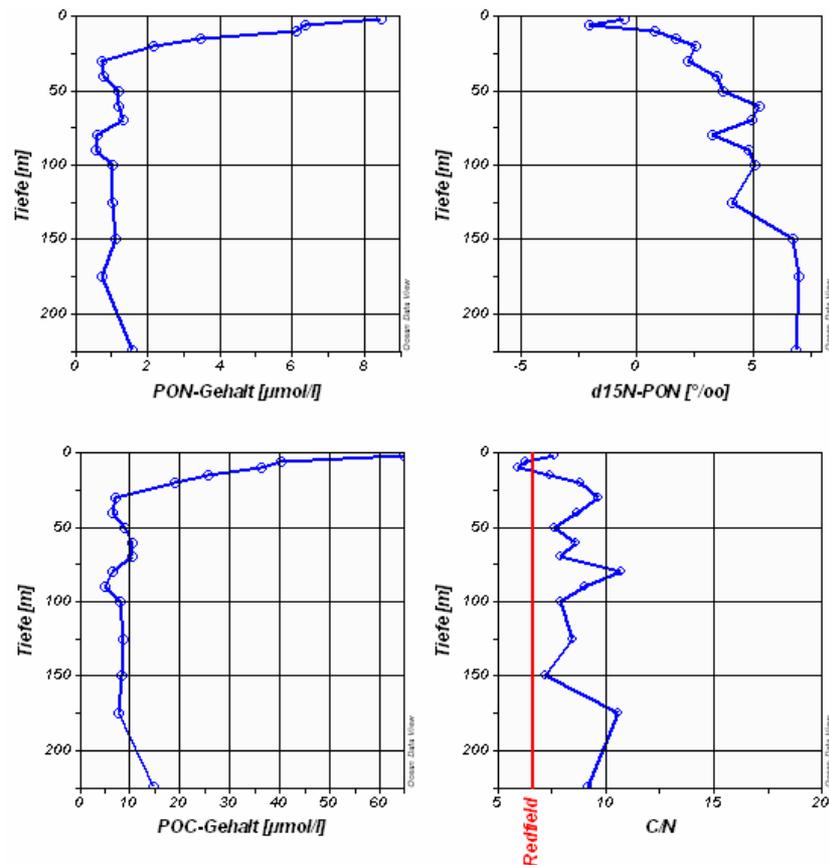


Abbildung 18: Konzentrationen des PON, POC und  $\delta^{15}\text{N}$ -PON im Juli 2003

Im Oktober lagen die Oberflächenwerte des POM unter denen vom Juli (Abbildung 19). Das PON sank um 6,22, POC um 48,81μmol/l. Der Vergleich der POM-Konzentrationen unterhalb von 20m mit denen vom Juli zeigt keine klare Tendenz. Das C/N-Verhältnis ist bis auf wenige Ausnahmen (100m, 225m) nahe dem von Redfield ermittelten.

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON reichen von -3,1 (100m) bis 6,1‰ (225), wobei zu beachten ist, daß der Wert von 6,1‰ deutlich über dem Durchschnitt ist. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen 1 und 175m liegen zwischen -3,1 und 0,3‰ (1m).

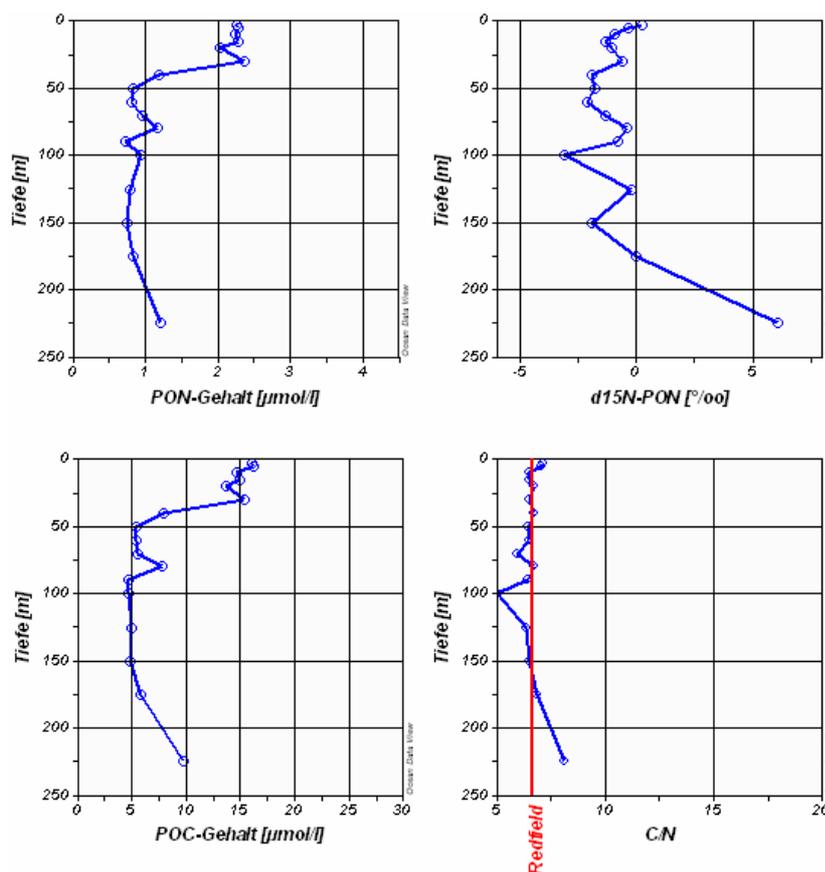


Abbildung 19: Konzentrationen des PON, POC und  $\delta^{15}\text{N-PON}$  im Oktober 2003

Im Februar 2004 sind die POM-Gehalte der Wasseroberfläche niedriger als im Oktober (Abbildung 20). Die PON-Konzentrationen liegen bei  $0,81\mu\text{mol/l}$  um  $1,45\mu\text{mol/l}$  niedriger, während die POC-Konzentrationen ( $8,18\mu\text{mol/l}$ ) um  $7,89\mu\text{mol/l}$  unter denen vom Oktober lagen. Im PON lagen die Februar-Konzentrationen bis in eine Tiefe von 200m unter denen des Oktobers, im POC änderte sich dies je nach Tiefe. Das Verhältnis von POC zu PON liegt in allen Tiefen der Wassersäule über dem Redfield-Verhältnis von 6,6:1. Der niedrigste Wert ist in 100m Tiefe zu finden (8,67), der höchste an der Sprungschicht in 60m (18,44).

Im PON liegen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen -5‰ (50m) und 6,3‰ (225m). Sie streuen sehr stark, so daß kein deutlicher Trend zu erkennen ist. In den oberen Wasserschichten liegen sie im positiven Bereich, zwischen 30 und 60m im negativen, von 60 bis 90m wieder im positiven und zwischen 90 und 130m im negativen Bereich. Unterhalb dessen nehmen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte wieder auf 6,3‰ zu.

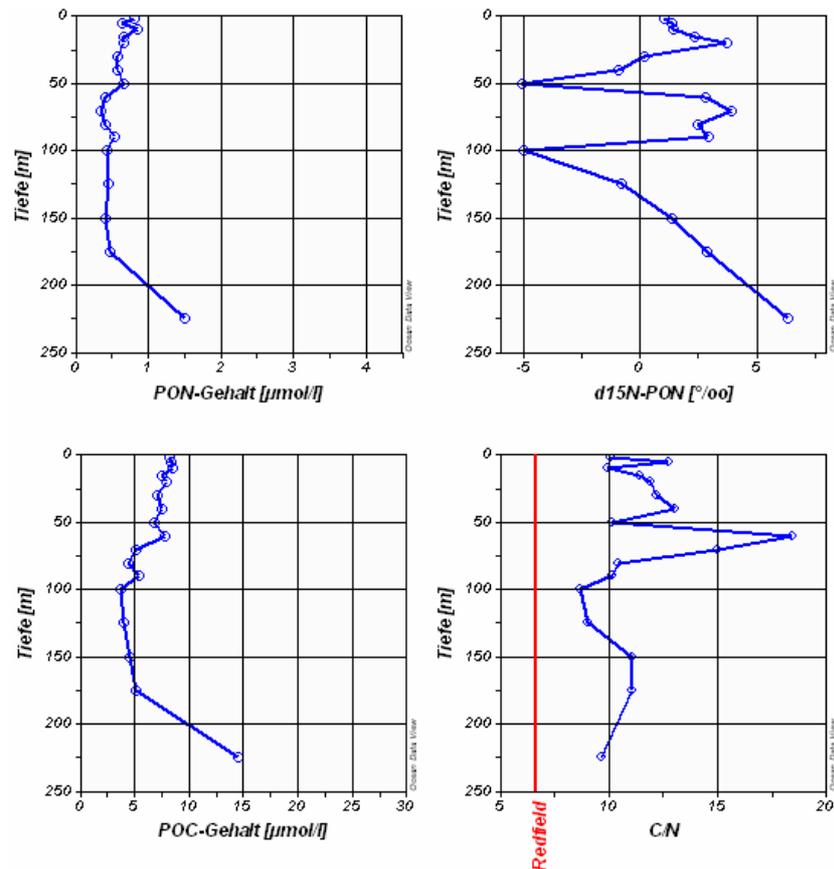


Abbildung 20: Konzentrationen des PON, POC und  $\delta^{15}\text{N-PON}$  im Februar 2004

### 3.4. *Abbauexperimente der Cyanobakterien*

Der Abbau der Algen war in den oxischen Ansätzen zunächst durch einen Anstieg im Ammonium zu erkennen. Dieser Anstieg war in den anoxischen Ansätzen nicht zu beobachten, woraufhin der Sauerstoffgehalt nach Winkler bestimmt und eine Sauerstoffkonzentration von etwa 5ml/l ermittelt wurde.

Die Ausgangsbedingungen in den Ansätzen waren jedoch verschieden (Tabelle 4). So betragen die Nitratkonzentrationen im oxischen Wasser von der Station 271 2,9µmol/l, während aufgrund der Anoxie in 300m Tiefe der Station 284 kein Nitrat vorhanden war. Stattdessen lag dort Ammonium in Konzentrationen von 6,9µmol/l vor. An der Station 271 betragen die Ammoniumkonzentrationen in 30m Tiefe hingegen 0,26µmol/l. Dasselbe gilt für die Phosphatkonzentrationen. Das Wasser, das an der Station 284 entnommen wurde, wies Phosphatkonzentrationen von 3,85µmol/l auf, das von der Station 271 0,65µmol/l.

Tabelle 4: Unterschiede in den hydrographischen Parametern des Wassers von Station 271 und 284 zum Zeitpunkt der Probennahme.

Station	Tiefe	Temperatur [°C]	Salinität [PSU]	Dichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	PO <sub>4</sub> [µmol/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [µmol]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [µmol]	O <sub>2</sub> [ml/l]	O <sub>2</sub> -Sätt. [%]
271	30	2.45	7.11	5.66	0.65	2.92	0.26	8.89	96.8
284	300	5.63	10.51	8.28	3.85	0	6.9	-0.88	

Die Unterschiede in den Stickstoffkonzentrationen sind durch Umwandlungsprozesse bedingt, die von Bakterien durchgeführt und direkt von der Sauerstoffverfügbarkeit beeinflusst werden. Die im entnommenen Wasser vorhandene Bakteriengemeinschaft wird den Abbau der Cyanobakterien und die Remineralisation des PON bestimmen. Daher ist zu erwarten, daß der Abbau in den beiden Ansätzen unterschiedlich verlaufen wird, obwohl nach dem Abfüllen in beiden Ansätzen Sauerstoff vorhanden war. Im Folgenden die Bezeichnung oxisch/ anoxisch beibehalten.

Die zu Beginn des Experiments bestimmten Ausgangsbedingungen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Konzentrationen und im PON, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und deren δ<sup>15</sup>N-Werte im Inkubationswasser zum Zeitpunkt der Entnahme, sowie nach Zugabe der kultivierten Algen. Außerdem ist die isotopische Zusammensetzung des PON der puren Algensuspension aufgeführt.

Nicht bestimmte Parameter sind mit x markiert. x=0 bedeutet, die Konzentration wurde nicht bestimmt, sondern als Null angenommen.

	PON-Gehalt [μmol/l]	δ <sup>15</sup> -PON [‰]	NH <sub>4</sub> [μmol/l]	δ <sup>15</sup> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [‰]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [μmol/l]	δ <sup>15</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [‰]
oxisches Inkubationswasser zum Zeitpunkt der Entnahme	0.59	x	0.26	x	2.92	0.60
anoxisches Inkubationswasser zum Zeitpunkt der Entnahme	x	x	6.90	x	0.00	n.b.
<i>Anabaena torulosa</i> Algensuspension pur	x	0.45	x	x	x	x
<i>Nodularia harveyana</i> Algensuspension pur	x	-0.90	x	x	x	x
<i>Anabaena torulosa</i> oxisch	3.68	1.49	x =0	x	2.52	3.11
<i>Nodularia harveyana</i> oxisch	21.09	2.31	x =0	x	2.46	0.90
<i>Anabaena torulosa</i> anoxisch	4.00	0.87	7.24	2.90	x	x
<i>Nodularia harveyana</i> anoxisch	6.54	-0.74	6.50	3.98	x	x

Der Abbau der Algen erfolgte in den einzelnen Ansätzen sehr unterschiedlich. Beim oxischen Ansatz von *Anabaena torulosa* stiegen die Ammoniumkonzentrationen nach 4 Tagen kaum (von 0 auf 0,4μmol/l). Nach weiteren 7 Tagen stiegen sie auf 1,24μmol/l (Abbildung 21). Die Nitratkonzentrationen folgen diesem Muster ab dem 21. Tag. Im PON zeigt sich der oxische Abbau von *Anabaena torulosa* erst nach einer Phase der Zunahme von 2,64μmol/l PON in den ersten 7 Tagen. Anschließend sinkt der PON-Gehalt auf etwa 1,70μmol/l nach 36 Tagen, um bis zum Versuchsende auf diesem Niveau zu verbleiben. Im POC ist nach 21 Tagen etwa konstanten Kohlenstoffgehalts (~20μmol/l) ein Anstieg zu beobachten, der sein Maximum (151,07μmol/l) nach 47 Tagen erreicht und zum Ende des Experiments 108,32μmol/l beträgt. Das C/N-Verhältnis beträgt zu Anfang

noch etwa 5, am 27. Tag 18, um im weiteren Verlauf des Experiments auf ein Maximum von 90 am 47. Tag zu steigen.

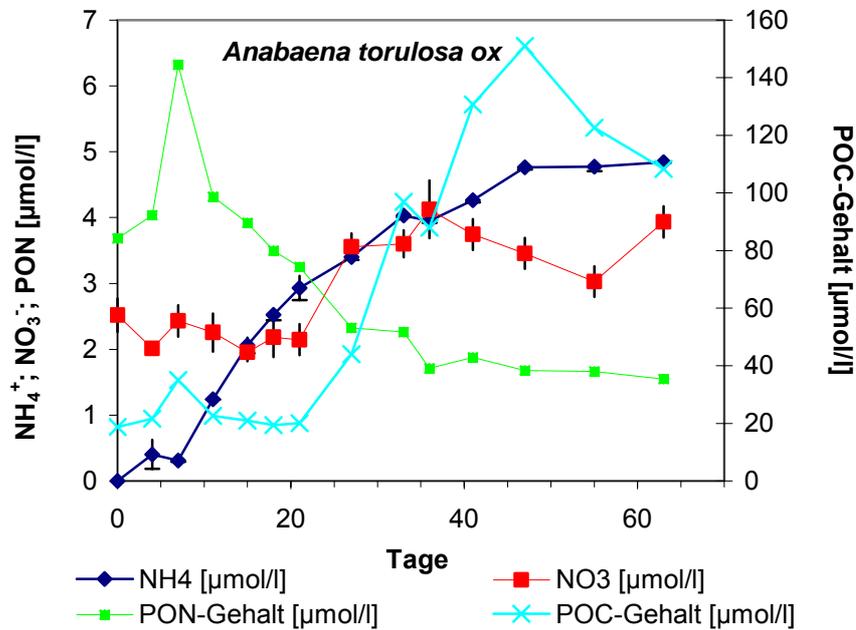
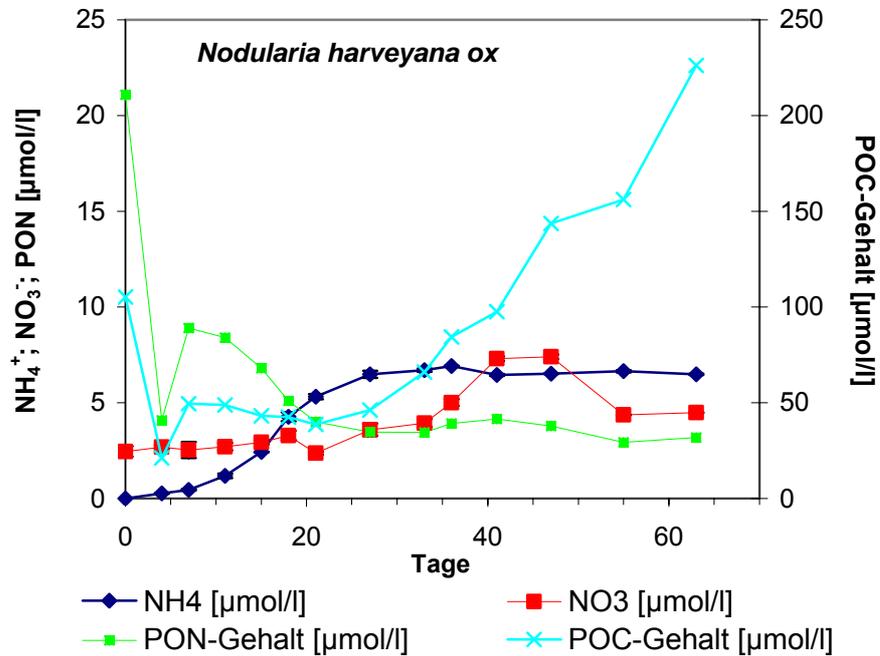


Abbildung 21: DIN und POM-Konzentrationen während des oxischen Abbaus von *Anabaena torulosa*.

Abbildung 22 zeigt, daß auch beim oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* die Ammoniumkonzentrationen innerhalb der ersten 4 Tage kaum ansteigen (von 0 auf 0,26µmol/l). Nach 27 Tagen ist die Maximalkonzentration von etwa 6,5µmol/l erreicht. Zu diesem Zeitpunkt beginnen die Nitratkonzentrationen von einer Ausgangskonzentration von 2,46µmol/l auf 3,59µmol/l zu steigen. Die maximale Nitratkonzentration von 7,4µmol/l wird nach 47 Tagen erreicht. Der Gehalt an partikulärem organischem Stickstoff sinkt von anfänglich 21,09µmol/l auf 8,91µmol/l nach 7 Tagen. Nach weiteren 20 Tagen ist mit 3,46µmol/l eine Konzentration erreicht, die im weiteren Verlauf kaum noch sinkt. Auch hier steigt der Gehalt an partikulärem organischem Kohlenstoff im Verlauf des Experimentes an. Die Ausgangskonzentration von 105,18µmol/l sinkt nach 4 Tagen auf ein Minimum (21,25µmol/l), stagniert dann bei etwa 40µmol/l, um nach 33 Tagen auf 66,06µmol/l anzusteigen. Dieser Verlauf setzt sich im Folgenden fort, um nach 63 Tagen den maximalen Wert (226,17µmol/l) zu erreichen. Dies ent-

spricht einem C/N-Verhältnis von etwa 5 zu Beginn der Inkubation. Am letzten Tag war das C/N-Verhältnis auf 71 angestiegen.

Abbildung 22: DIN und POM während des oxischen Abbaus von *Nodularia harveyana*.



In den anoxischen Ansätzen von *Anabaena torulosa* und *Nodularia harveyana* ist kein Anstieg von Ammonium zu beobachten (Abbildung 23 & Abbildung 24).

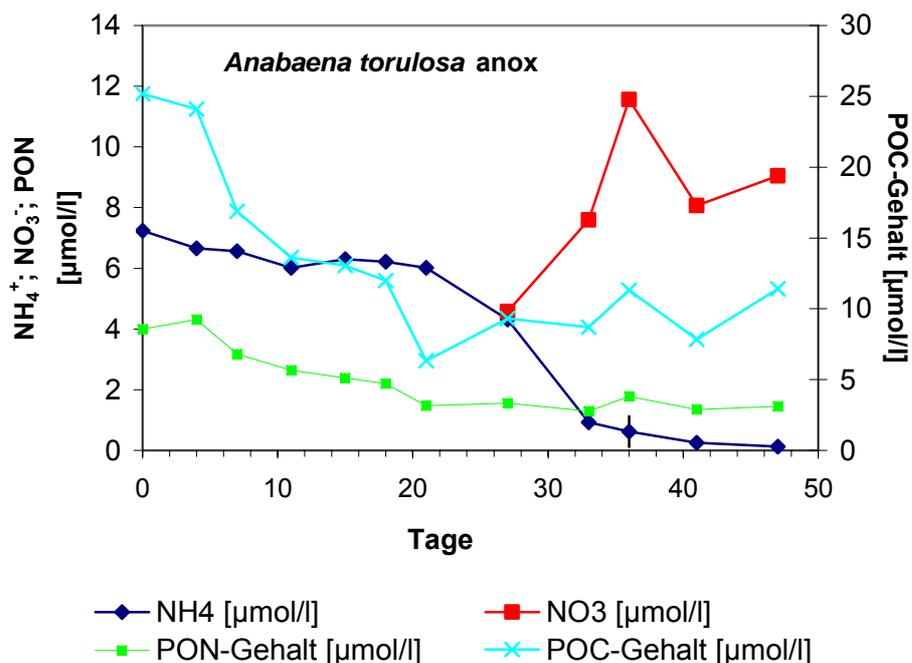


Abbildung 23: DIN und POM-Konzentrationen während des anoxischen Abbaus von *Anabaena torulosa*.

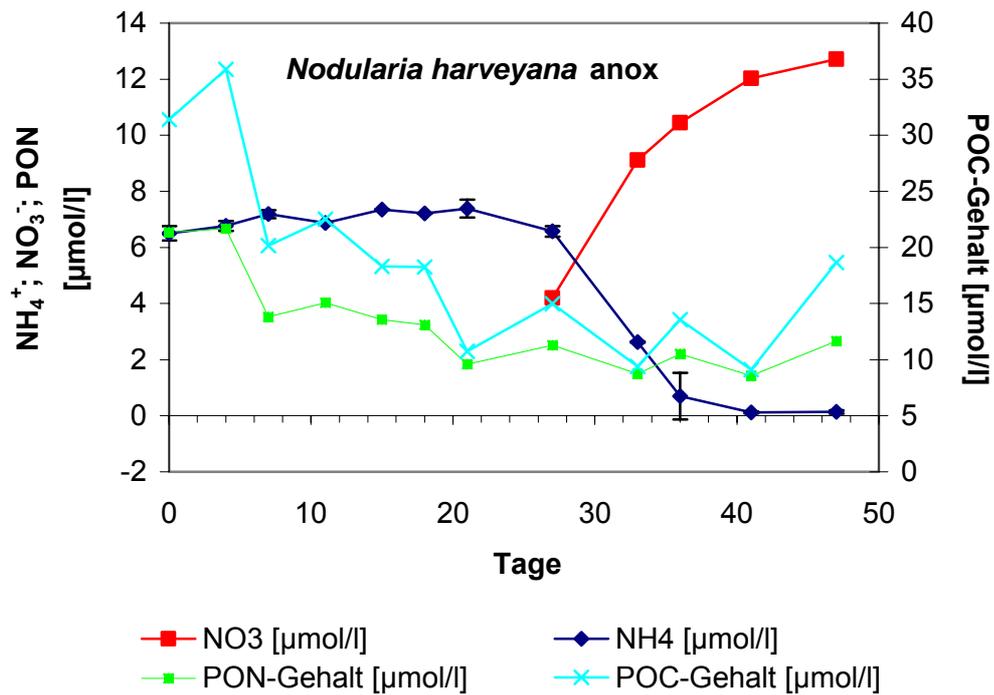


Abbildung 24: DIN und POM-Konzentrationen während des anoxischen Abbaus von *Nodularia harveyana*.

Stattdessen sinken bei *Anabaena torulosa* die Ammoniumkonzentrationen von anfänglich 7, 24µmol/l nach 27 Tagen auf 4,31µmol/l ab. Bei *Nodularia harveyana* erfolgt der Ammoniumrückgang etwas später. Die Ammoniumkonzentration sinkt von anfänglich 6,5µmol/l nach 33 Tagen auf 2,63µmol/l. Da unter der Annahme, im Anoxischen kein Nitrat zu finden, die Nitratkonzentrationen zunächst nicht bestimmt worden sind, wurde der Anstieg im Nitrat erst später beobachtet. Nach 27 Tagen wurden das erste Mal die Nitratkonzentrationen in den anoxischen Ansätzen bestimmt. In den Flaschen mit *Anabaena torulosa* wurden 4,58µmol/l, in denen mit *Nodularia harveyana* 4,20µmol/l Nitrat gemessen. Bei der darauffolgenden Messung sechs Tage später waren die Nitratkonzentrationen auf 7,59µmol/l (*Anabaena torulosa*) bzw. 9,11µmol/l (*Nodularia harveyana*) angestiegen. Dieser Trend setzte sich bei *Nodularia harveyana* in den verbleibenden Tagen fort, bei *Anabaena torulosa* gingen die Nitratkonzentrationen nach dem 36.Tag wieder leicht zurück.

Der PON-Verlauf zeigt bei beiden Arten einen Anstieg innerhalb der ersten vier Tage. Bei *Anabaena torulosa* steigt der PON-Gehalt von 4µmol/l auf 4,31µmol/l

in den ersten 4 Tagen, bei *Nodularia harveyana* von 6,54  $\mu\text{mol/l}$  auf 6,67  $\mu\text{mol/l}$ . Dies wird jedoch als Schwankung im Rahmen der Meßmethode angesehen. Anschließend sinken die PON-Konzentrationen bis zur nächsten Messung drei Tage später im Experiment mit *Anabaena torulosa* auf 3,18  $\mu\text{mol/l}$ , in dem Experiment mit *Nodularia harveyana* auf 3,52  $\mu\text{mol/l}$ . Der Rückgang im PON-Gehalt setzt sich bei beiden Arten bis zum 21. Tag fort. Bis zum Ende des Experiments schwanken die Konzentrationen um etwa 1,5  $\mu\text{mol/l}$  in *Anabaena torulosa* und etwa 2  $\mu\text{mol/l}$  bei *Nodularia harveyana*. Die Entwicklung des POC folgt der des PON. Das Verhältnis von POC zu PON schwankt bei *Anabaena torulosa* zwischen 4,29 (Tag 21) und 7,85 (Tag 63). Insgesamt ist jedoch ein leichter Anstieg zu beobachten. Bei *Nodularia harveyana* ist ein Anstieg des POC/PON-Verhältnisses von 4,8 am ersten Tag auf 7,0 am letzten Tag zu sehen.

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat nehmen wie erwartet in den oxischen Ansätzen ab (Abbildung 25 & Abbildung 26). Der Verlauf der Abnahme ist jedoch innerhalb Arten unterschiedlich. Die Anfangswerte im  $\delta^{15}\text{N}$  liegen bei den oxischen Ansätzen von *Anabaena torulosa* bei 3,1‰, bei *Nodularia harveyana* bei 0,9‰. In *Anabaena torulosa* sinken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den ersten vier Tagen des Experiments auf 1,8‰. Dieser Trend setzt sich in den folgenden Tagen fort, bis sich ab dem 18. Tag ein nahezu gleich bleibender Wert um 0,7‰ einstellt.

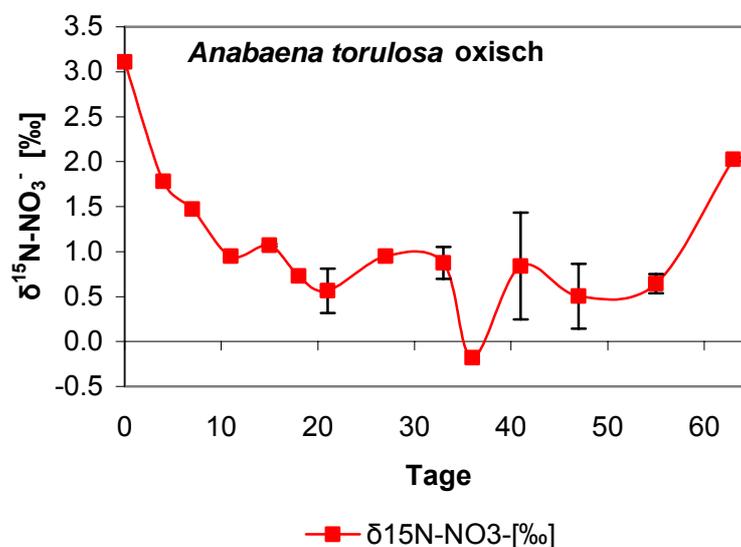


Abbildung 25: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat beim oxischen Ansatz von *Anabaena torulosa*

Im oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* zeigte sich hingegen in den ersten 18 Tagen ein oszillierendes Muster steigender und sinkender  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Nach 18 Tagen sinkt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat von 2,2 auf 0,5‰. Mit einigen Ausnahmen bleiben die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in einem Bereich um 0,8‰ (Abbildung 26).

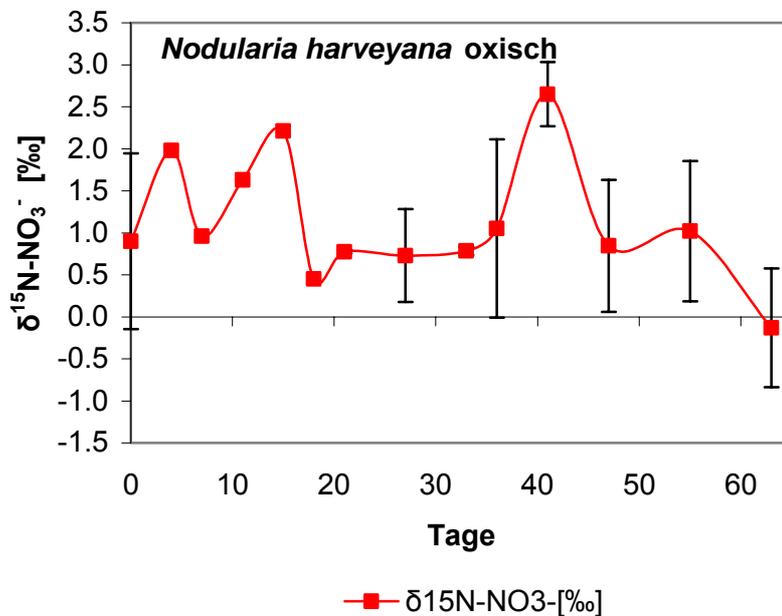


Abbildung 26: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat beim oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana*

In den anoxischen Ansätzen wurden zunächst die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium gemessen. Diese betragen in den *Anabaena torulosa*-Tanks 2,9‰ (Abbildung 27), in denen mit *Nodularia harveyana* 4‰ (Abbildung 28). Bei *Anabaena torulosa* stiegen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den ersten vier Tagen um fast 1‰ auf 3,8‰ an. Nach weiterem Anstieg hielten sie sich ab dem 11. Tag auf einem Niveau von etwa 6‰. Zwischen dem 21. und 27. Tag stiegen sie von 7,9 auf das Maximum von 15,1‰. Anschließend sanken die Werte ab, um zehn Tage später, bei Ende des Experiments, bei 0,2‰ zu liegen.

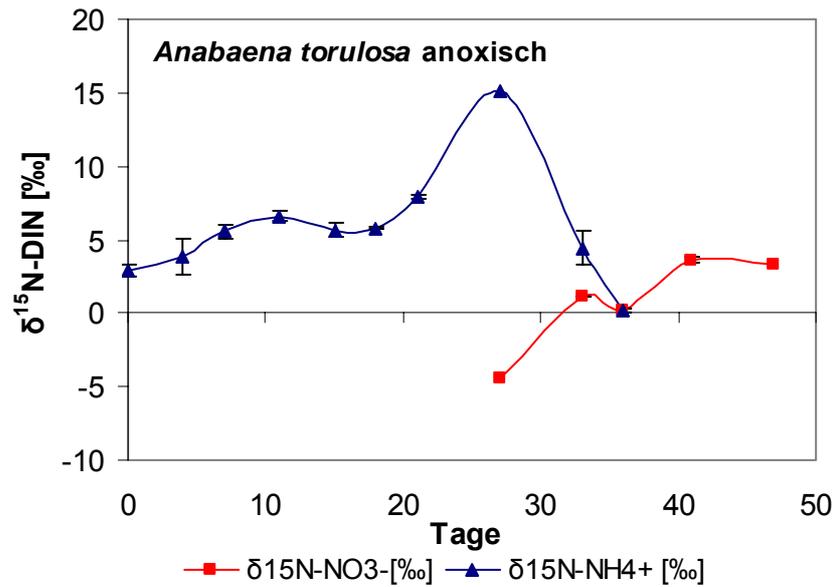


Abbildung 27: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im anoxischen Ansatz von *Anabaena torulosa*

Wie schon in den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im Nitrat der oxischen Ansätze von *Nodularia harveyana*, zeigten auch die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium der anoxischen Ansätze in den ersten 18 Tagen keinen deutlich erkennbaren Trend, sondern schwankten zwischen 3,9 und 5,3% (Abbildung 28). Erst nach 21 Tagen stiegen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium auf 6,5‰. Bis zum Ende des Experiments nahmen die Werte weiter zu, bis am 33. Tag der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert 16,3‰ betrug.

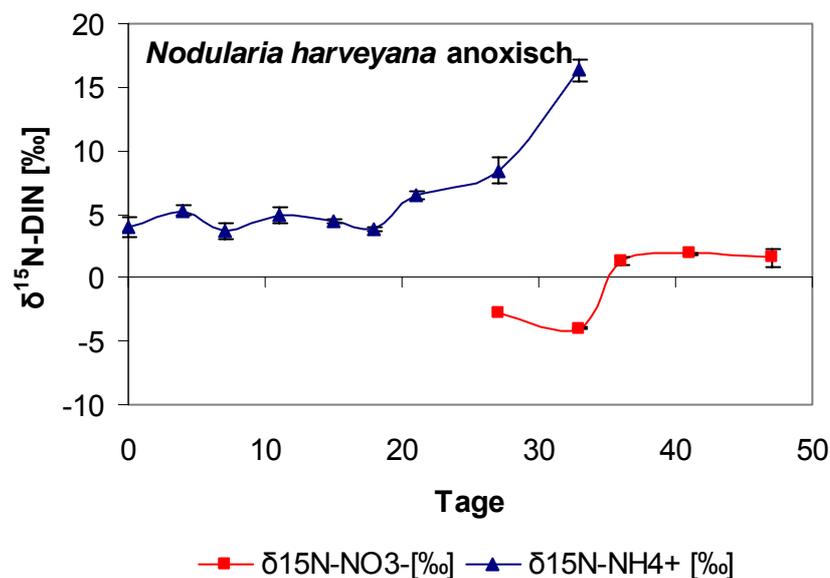


Abbildung 28: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im anoxischen Ansatz von *Nodularia harveyana*.

Nachdem, entgegen den Erwartungen, Sauerstoff in den anoxischen Ansätzen nachgewiesen worden war, wurden ab dem 27. Tag auch die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat bestimmt. Der erste gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in *Anabaena torulosa* lag bei -4,4‰ (Abbildung 27), in den Ansätzen von *Nodularia harveyana* bei -2,8‰ (Abbildung 28). Während in den folgenden Tagen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei *Anabaena torulosa* sofort in den positiven Bereich stiegen, sanken sie bei *Nodularia harveyana* bei der folgenden Messung noch auf -3,9‰, um erst am Tag 36 auf 1,3‰ anzusteigen. Am Ende des Experiments betrugen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat der anoxischen Ansätze 3,3‰ (*Anabaena torulosa*) bzw. 1,6‰ (*Nodularia harveyana*).

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON steigen in den beiden Ansätzen mit *Anabaena torulosa* und sowie im anoxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* im Laufe des Experiments an. Die einzige Ausnahme bildet der oxische Ansatz von *Nodularia harveyana*, in dem die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sinken.

Im anoxischen Ansatz von *Anabaena torulosa* steigen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON von 0,9‰ auf 6,6‰ nach 36 Tagen (

Abbildung 29). In den letzten 11 Tagen des Experiments sanken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON dann wieder leicht ab auf 5,6‰ am 47. Tag.

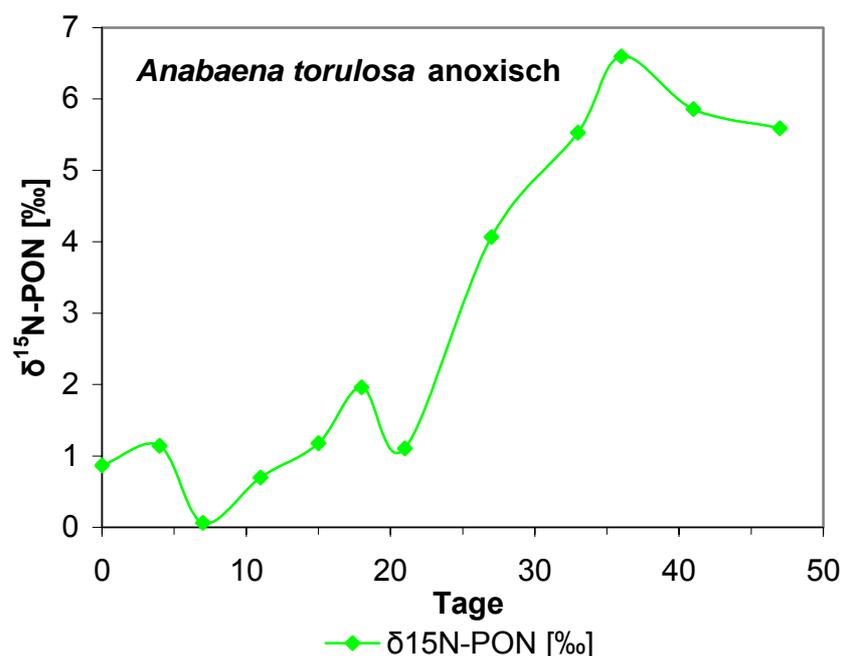


Abbildung 29: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON beim anoxischen Ansatz von *Anabaena torulosa*.

Bei *Nodularia harveyana* stiegen die Isotopenwerte des PON im anoxischen von -0,7‰ auf 4‰ am 47. Tag (Abbildung 30). Am 36. Tag zeigt sich hier ein außergewöhnlich hoher Wert von 10‰.

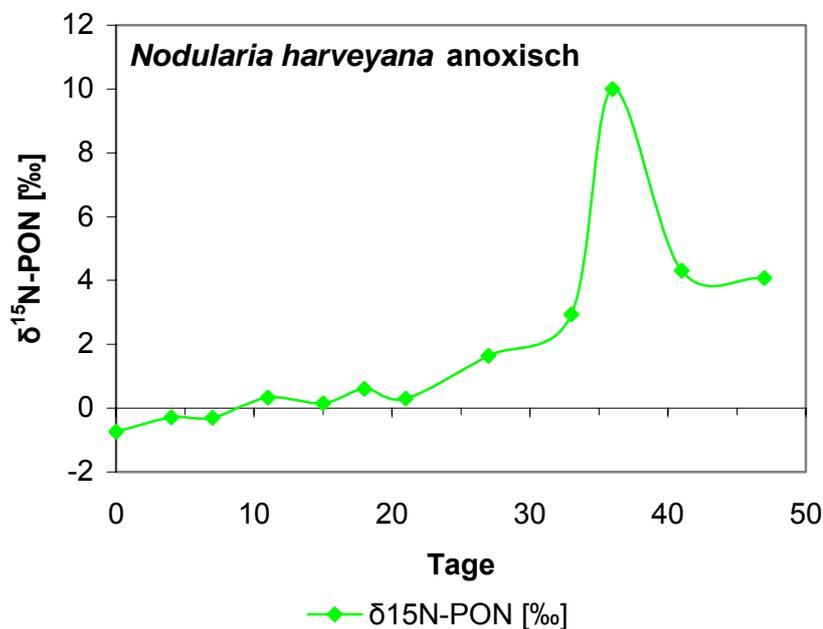


Abbildung 30: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON beim anoxischen Ansatz von *Nodularia harveyana*.

Bei den oxischen Ansätzen zeigt sich ein weniger eindeutiges Bild für den Verlauf von  $\delta^{15}\text{N-PON}$ . Ausgehend von 1,5‰ schwanken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON bei *Anabaena torulosa* in den ersten 36 Tagen zwischen 0‰ (Tag 36) und 1,8‰ (Tag 18). Erst nach 36 Tagen beginnen die Werte konstant zu steigen, bis sie am Ende des Experiments 2,8‰ betragen (Abbildung 31).

In den oxischen Ansätzen von *Nodularia harveyana* sinkt hingegen der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im PON von anfänglich 2,3‰ auf -3,6‰ nach 63 Tagen (Abbildung 26).

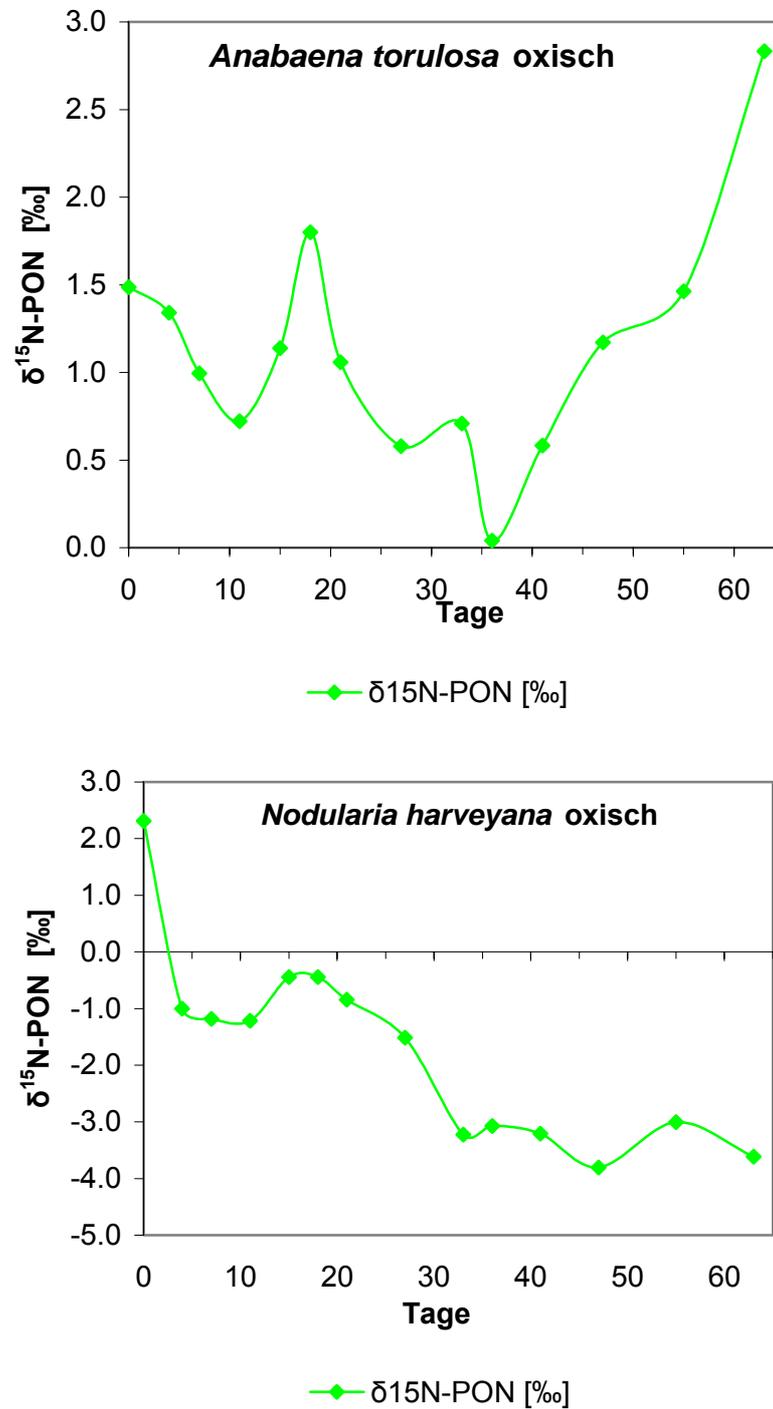


Abbildung 31: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON bei den oxischen Ansätzen von *Anabaena torulosa* und *Nodularia harveyana*.

#### 4. Diskussion

##### 4.1. *Abschätzung der Stickstofffixierung anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat*

In der Ostsee kommt es regelmäßig zu Blüten von stickstofffixierenden Cyanobakterien (KAHRU et al., 1994). Diese nutzen, im Gegensatz zu anderen Phytoplanktern, molekularen Stickstoff als N-Quelle zum Aufbau von Biomasse. Beim Abbau und der Regeneration der Stickstofffixierer wird demzufolge Nitrat produziert, das neu ins aquatische System eingebracht wird. Die Blüten werden durch das niedrige N/P-Verhältnis in weiten Teilen der zentralen Ostsee ermöglicht. Der zusätzliche Eintrag von Stickstoff durch Cyanobakterien würde das N/P-Verhältnis solange ansteigen lassen, bis andere Phytoplankter nicht mehr durch niedrige Stickstoffkonzentrationen limitiert wären und dann mit den Blaualgen in direkter Konkurrenz um das Phosphat ständen. Daher könnte man davon ausgehen, daß es bis zu diesem Punkt durch die Blüten von Cyanobakterien zu einem kontinuierlichen Anstieg der Stickstoffkonzentrationen in der Ostsee kommt. Selbst bei gleichbleibender Stickstofffracht über die Flüsse und Atmosphäre, würde der Stickstoffgehalt der Ostsee demnach zunehmen. Die Folgen der Eutrophierung sind an anderer Stelle ausreichend beschrieben worden (HORSTMANN, 1975; LARSSON et al., 1985).

Um den Nährstoffhaushalt der Ostsee charakterisieren und durch Maßnahmen der Nährstoffreduktion beeinflussen zu können, ist es notwendig, die einzelnen Quellen zu quantifizieren. Für den Eintrag von Stickstoff durch stickstofffixierende Blaualgen in die Gotlandsee soll dies in der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden.

Die bisher erhobenen Abschätzungen der Stickstofffixierung basieren auf direkten Ratenmessungen in situ (WASMUND, N. et al., 2001). Weiterhin wurden Berechnungen aus dem molaren C/N- (SCHNEIDER et al., 2003) und N/P-Verhältnis (RAHM et al., 2000) partikulären organischen Materials benutzt, aus dem durch die Änderung des Kohlenstoff- bzw. Phosphatgehaltes des Wassers der Stickstoffbedarf bestimmt wurde und unter Berücksichtigung der Veränderung des Stickstoffgehalts des Wasser der fehlende Stickstoff dem fixierten gleichgesetzt wurde. Aus der Veränderung des PON in der durchmischten Schicht berechneten LARSSON et al. (2001) die Stickstofffixierung.

All diese Ansätze bestimmten die Fixierungsleistung durch mehrere Messungen im Laufe des Jahres, um so die Saisonalität der Fixierungsleistungen zu be-

rücksichtigen und die jährlich durch Stickstoffixierung eingetragene Menge an Stickstoff abzuschätzen.

Anders als in jenen Herangehensweisen soll in dieser Arbeit mithilfe von  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im Frühjahrsnitrat die Fixierungsleistung des vorhergegangenen Jahres ermittelt werden.

Das Prinzip, das hinter diesem Ansatz steckt, bedient sich unterschiedlicher isotopischer Signaturen von Nitrat aus verschiedenen Quellen.

Dazu sind zunächst einige Annahmen zu treffen. Zum einen ist davon auszugehen, daß es sich beim Gotlandbecken um ein geschlossenes System handelt, in das von außen kein Stickstoff durch Flußeintrag zugeführt wird. Diese Annahme resultiert aus Modellierungen der Strömungsgeschwindigkeiten im Gotlandbecken, die eine geschlossene Zirkulationszelle zeigt (VOSS et al., subm.). Daran schließt sich die zweite Annahme an, daß im Gotlandbecken lediglich zwei Stickstoffquellen für Phytoplankter zur Verfügung stehen, die deutlich verschiedene  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufweisen.

Bei den beiden Stickstoffquellen handelt es sich zum einen um Nitrat, das aus der Regeneration organischen Materials stammt, zum anderen um elementaren Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), der von Cyanobakterien fixiert wird. Der Verbrauch von Nitrat, das durch atmosphärischen Eintrag zugeführt wurde, wird in diesem Ansatz dem regenerierten Nitrat zugerechnet, da die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Nitrat im Regen denen, des aus Abbau organischen Materials entstandenen Nitrats, ähneln. WADA et al. (1975) bestimmten den  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats im Regen mit 4,3‰. Bislang unveröffentlichte Daten von ROLFF zeigen Isotopenwerte des Nitrats im Regen von  $3,4 \pm 4,5$ ‰. Nitrat, das im ozeanischen Tiefenwasser vorkommt und für Primärproduktion zur Verfügung steht, weist einen Isotopengehalt von 5,8‰ auf (WADA et al., 1975). LIU et al. (1996) bestimmten einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 4,7‰ im Nitrat aus dem Tiefenwasser des Pazifiks. Im nördlichen Atlantik fanden MONTROYA et al. (2002) einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert regenerierten Nitrats von 4,78‰. Im Folgenden wird mit einem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert regenerierten Nitrats (R) von 5‰ gerechnet werden.

Nitrat, das durch den Abbau von stickstoffixierenden Algen ins System gelangt ist, weist einen niedrigeren  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert auf. Da bei der Stickstoffixierung und dem Abbau organischen Materials kaum Fraktionierungsprozesse auftreten

(MONTROYA, 1994; WADA et al., 1975), kann man für dieses Nitrat einen typischen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert (F) von  $-1\text{‰}$  annehmen.

Mithilfe der Formeln

$$\begin{aligned} r * (5\text{‰}) + f * (-1\text{‰}) &= m & (1) \\ r+f &= 1 \end{aligned}$$

sollen die Anteile beider Stickstoffquellen bestimmt werden.

„r“ ist der Anteil des regenerierten Nitrats, „f“ der Anteil des aus Stickstoffixierung stammenden Nitrats und m der gemessene  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats im Frühjahr.

Es soll hervorgehoben werden, daß sich „r“ und „f“ auf den Anteil der Quellen bezieht, der zu berechnen ist. „R“ und „F“ stehen für die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat, das vollständig aus der einen oder anderen Quelle stammt.

Im März 2003 betrug der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat in der durchmischten Schicht (m)  $1,4\text{‰}$ , im Februar 2004  $0,8\text{‰}$ . Aus Formel (1) ergibt sich daraus ein Anteil der Stickstoffixierung von 60% für 2002 und 70% für 2003.

Aus den vorliegenden Untersuchungen wurde ein  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert regenerierten Nitrats ermittelt, der für die Ostsee typisch ist ( $R_B$ ). Dieser gewährleistet bessere Abschätzungen, als der Wert von  $5\text{‰}$ , der im offenen Ozean ermittelte. Setzt man diesen neu ermittelten Wert von  $3\text{‰}$  in Formel (1) ein, so reduziert sich der Anteil der Stickstoffixierung 2002 auf 41%, 2003 auf 55%.

Im Folgenden dieses Ergebnis hergeleitet. Dazu wird zunächst die Vertikalverteilung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat beschrieben und erklärt und anschließend die Berechnung der Anteile beider Stickstoffquellen durchgeführt.

Trägt man alle  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat, die aus den fünf Ausfahrten ermittelt wurden, in ein Diagramm, so kann man deutlich drei Zonen unterscheiden (Abbildung 32).

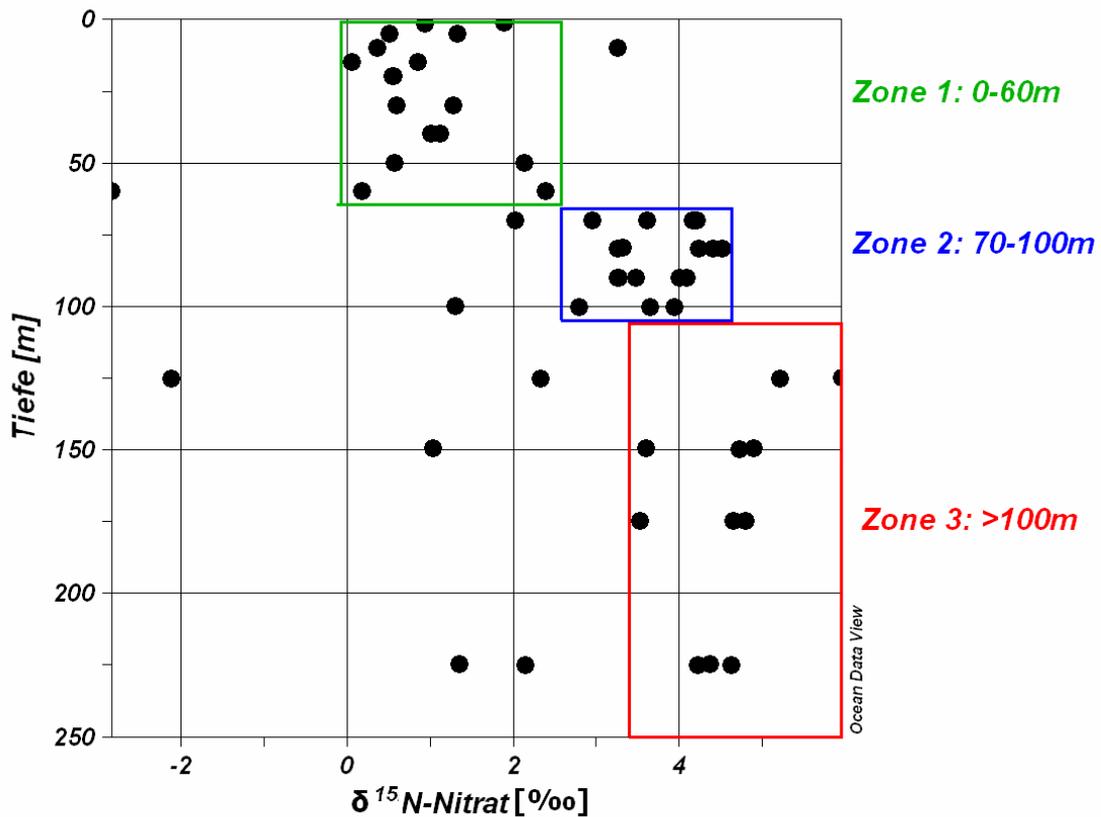


Abbildung 32:  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat aller fünf Ausfahrten

Die oberen 60m stellen die erste Zone dar. Etwa 80% der gemessenen Werte liegen zwischen 0 und 2‰. Der mittlere  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert dieser Zone beträgt  $1,09 \pm 0,8\text{‰}$ . Der Wert, der am stärksten von diesem Spektrum abweicht ( $-2,84\text{‰}$ ), stammt aus der Oktoberfahrt. Alle anderen Werte stammen aus den Frühjahrsfahrten. Das Nitrat, das dort vorhanden ist, ist ein Resultat aus Auf- und Abbauprozessen des Phytoplanktons des Vorjahres. In planktische Biomasse eingebauter Stickstoff wird beim Abbau durch Bakterien als Ammonium abgegeben. In oxischen Wasserschichten wird das Ammonium durch Bakterien zunächst zu Nitrit, anschließend zu Nitrat oxidiert. Nach Auflösung der saisonalen Sprungschicht wird das Nitrat im Winter in die gesamte obere Wassersäule eingetragen. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte dieser Zone geben somit Auskunft über Geschichte und Herkunft des Nitrats und werden im Folgenden zur Berechnung der Fixierungsleistung des Vorjahres herangezogen.

Die zweite Zone erstreckt sich von 70 bis 100m und zeichnet sich durch höhere  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aus. Der Mittelwert aller  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen 70 und 100m beträgt  $3,17 \pm 1,8\text{‰}$ .

Die dritte Zone umfaßt den Wasserkörper unterhalb von 100m. Hier liegen 70% der ermittelten  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte über  $3,5\text{‰}$ . Insgesamt zeigen die Werte in den unteren 125m des Gotlandbeckens eine höhere Variabilität als in den oberen 100m. Dies zeigt sich in der Standardabweichung vom Mittelwert  $3,46 \pm 2,1\text{‰}$ .

Die Zonierung aufgrund der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ist durch die Hydrographie des Wasserkörpers bedingt. In 60m Tiefe befindet sich die permanente Sprungschicht, die Zone 1 von Zone 2 trennt. In 100m Tiefe liegen die Sauerstoffverhältnisse das ganze Jahr über sehr niedrig. Daher stellt diese Tiefe die untere Begrenzung der Zone 2 dar (

Abbildung 33).

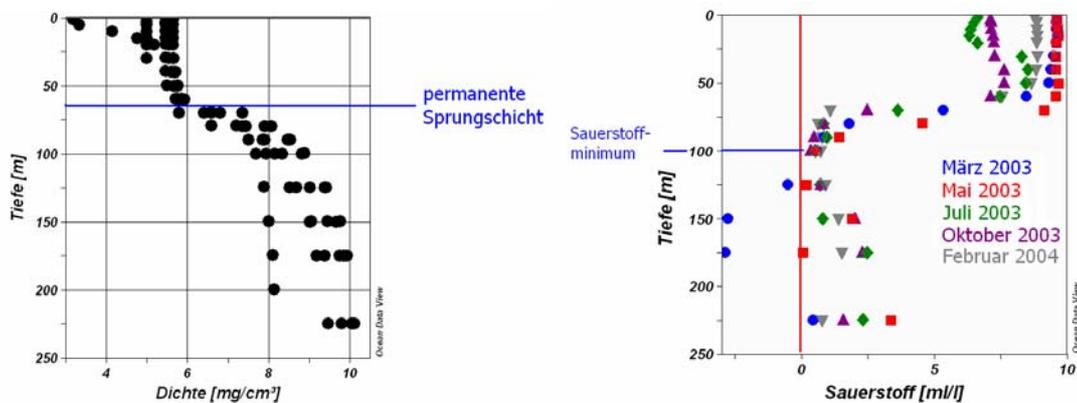


Abbildung 33: Dichte und Sauerstoffkonzentrationen der Station 271, gemessen während der fünf Ausfahrten

Die in dieser Untersuchung auftretende, große Variabilität des Jahrgangs der Sauerstoffkonzentrationen in der Tiefe ist auf einen Salzwassereinstrom aus der Nordsee im Januar 2003 zurückzuführen. Er wurde am Übergang von der westlichen Ostsee zu den tieferen Becken, der Darßer Schwelle, beobachtet. Die dort verankerte autonome Meßstation verzeichnete einen Salzwassereinstrom ab dem 16. Januar 2003 (FEISTEL et al., 2003; Cruise-Report 40/03/22 Januar 2003).

Die Topographie der Ostsee verzögert eine Ausbreitung des sauerstoffhaltigen Nordseewassers bis in die anoxischen Becken der Gotlandsee und östlichen Ostsee (NAUSCH et al., 2003; Cruise-Report 11/03/02 März 2003), so daß im Mai 2003 bodennah, erstmals seit 1998, wieder Sauerstoff auftrat. Daß die Sauerstoffkonzentrationen im Juli wieder abgenommen haben, ist sicherlich

durch die Sedimentation und Regeneration der Frühlingsblüte bedingt, denn (STRUCK et al., 2004) beschreiben eine starke Sedimentation im Mai in der Gotlandsee.

Der Salzwassereinstrom im Januar 2003 war der stärkste nach einer 10-jährigen Stagnationsperiode seit Januar 1993, die lediglich durch schwächere Einstromereignisse im Dezember 1993, März 1994 und im Herbst 1997 unterbrochen wurde (NAUSCH et al., 2003).

Trotz alledem liegen in 100m Tiefe die Sauerstoffkonzentrationen das ganze Jahr über sehr niedrig. In 100m Tiefe nahm die Sauerstoffsättigung nach dem Einstromereignis von 24% im Mai auf 6% im Juli ab. Unterhalb von 100m wurde der Sauerstoff weniger stark verbraucht, so daß bis zum Februar 2004 Sauerstoffsättigungen bis ca. 20% (175m) erhalten blieben. In 100m Tiefe liegt somit die Grenzschicht zwischen unterschiedlichen Intensitäten der Sauerstoffzehrung.

Nachdem die Vertikalverteilung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte beschrieben wurde, soll nun der Anteil der Stickstofffixierung an der Primärproduktion berechnet werden.

Das gewichtete Mittel der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der oberen 60m beträgt 1,37‰ im März 2003 und 0,80‰ im Februar 2004 (Abbildung 34).

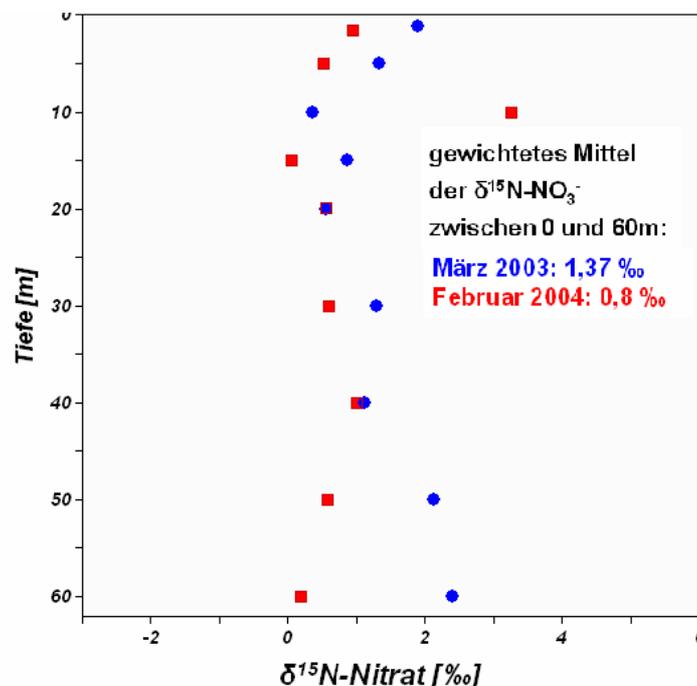


Abbildung 34:  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühlingsnitrat 2003 und 2004

Setzt man diese Werte für  $m$  in Formel (1) ein, so erhält man im Mai 2003 einen Anteil der Stickstofffixierung am insgesamt in Biomasse eingebauten Stickstoff von 60%, im Februar 2004 von 70%. Dies bedeutet, daß mehr als die Hälfte des im Frühjahr vorhandenen Nitrats durch Stickstofffixierung ins System eingetragen wurden.

Diese Berechnung wird nur für die Frühjahrsfahrten März 2003 und Februar 2004 durchgeführt, da in den Sommermonaten das Nitrat vom Phytoplankton aufgebraucht ist. Darüber hinaus stellten die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats im Sommer nur eine Momentaufnahme über die zu diesem Zeitpunkt benutzten Stickstoffquellen dar, während das Frühjahrsnitrat Auskunft über die Stickstoffnutzung des kompletten vergangenen Jahres liefert.

Im Folgenden wird hergeleitet, warum der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 5‰ für Nitrat, das aus der Regeneration von Phytoplankton stammt (R), nicht auf die Ostsee übertragen werden kann, sondern ein spezifischer  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert ( $R_B$ ) aus den eigenen Messungen ermittelt werden sollte.

Dazu wird in jeder Zone ein gewichtetes Mittel der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat der einzelnen Fahrten berechnet. Diese sind in Tabelle 6 und

Abbildung 35 dargestellt.

Im Frühjahr beider Jahre lagen die gewichteten mittleren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der oberen 60m der Wassersäule (m) zwischen 0,8 und 1,4‰. In Wassertiefen von 60-100m finden sich das ganze Jahr über  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um 3‰. Unterhalb von 100m steigen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 1,4‰ im März 2003 auf 5‰ im Februar 2004 (

Abbildung 35).

Tabelle 6: Gewichtete Mittelwerte der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat der Zonen 1-3 der einzelnen Ausfahrten

	März 03	Mai 03	Juli 03	Oktober 03	Februar 04	<b>MW</b>	<b>Stabw</b>
<b>0-60m</b>	1.4				0.8	<b>1.1</b>	0.41
<b>60-100m</b>	3.0	2.9	2.9	3.2	3.1	<b>3.0</b>	0.12
<b>100-225m</b>	1.4	1.9	2.9	4.8	5	<b>3.2</b>	1.66

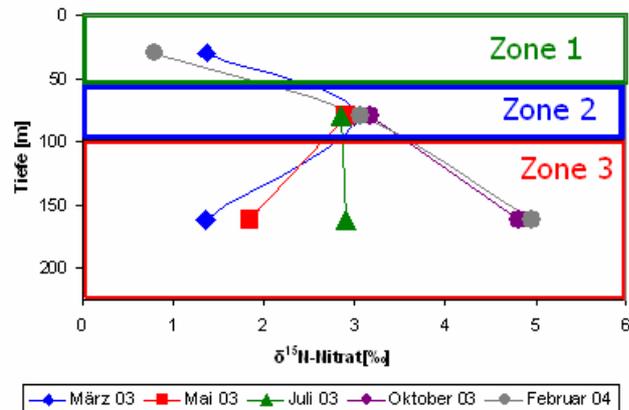


Abbildung 35: Gewichtete Mittelwerte der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat der Zonen 1-3 der einzelnen Ausfahrten

Geht man davon aus, daß der Abbau organischen Materials zu Ammonium und die anschließende Nitrifikation vornehmlich in Tiefen zwischen 60 und 100m (Zone 2) ablaufen, so läßt sich der Schluß ziehen, daß die isotopische Signatur des entstehenden Nitrats den ostseetypischen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert regenerierten Nitrats darstellt. Dieser beträgt 3‰ (Tabelle 6).

Abhängig von den Annahmen typischer  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte regenerierten Nitrats ( $R$  und  $R_B$ ) schwankt der Anteil der Stickstofffixierung im März 2003 zwischen 41 und 60% und im Februar 2004 zwischen 55 und 70% (Tabelle 7). Benutzt man anstelle des Literaturwerts von 5‰ den neu ermittelten ostseespezifischen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert ( $R_B=3‰$ ) in Formel (1), so ergibt sich für den prozentualen Anteil des durch Stickstofffixierung eingetragenen Nitrats ein Wert von 41% im März 2003 und 55% im Februar 2004.

Eine Gegenüberstellung der berechneten Anteile fixierten Stickstoff am insgesamt eingebauten Stickstoff bei den verschiedenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des regenerierten Stickstoffs zeigt Tabelle 7:

Tabelle 7: Anteil des fixierten Stickstoffs ( $f$ ) bei unterschiedlichen Annahmen für  $R$ . Die ersten beiden Gleichungen pro Spalte stammen aus Formel 1, in der dritten Zeile wurden beide Gleichungen addiert, um in Zeile 4 nach „ $r$ “ aufzulösen. „ $f$ “ ergibt sich aus der Annahme, dass beide Quellen zusammen 100% ergeben.

$R$	$R_B=3$		$R=5$	
$F$	März 2003	Februar 2004	März 2003	Februar 2004
	$3r-f=1,37$	$3r-f=0,8$	$5r-f=1,37$	$5r-f=0,8$
	$r+f=1$	$r+f=1$	$r+f=1$	$r+f=1$
	$4r=2,37$	$4r=1,8$	$6r=2,37$	$6r=1,8$
$-1$	$r = 59\%$	$r = 45\%$	$r = 40\%$	$r = 30\%$
	<b><math>f = 41\%</math></b>	<b><math>f = 55\%</math></b>	<b><math>f = 60\%</math></b>	<b><math>f = 70\%</math></b>

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat der durchmischten Schicht im Februar 2004 sind deutlich niedriger als im Vorjahr. Ausgehend von meiner Hypothese legt dies den Schluß nahe, daß der Anteil der Stickstofffixierung 2003 größer war als 2002. Auf diese Beobachtung werde ich im Kapitel 4.3 (Quantifizierung der Stickstofffixierung) zurückkommen.

In der mittleren Wasserschicht von 60-100m sind die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat im ganzen Jahr relativ gleich. Im Wasserkörper unterhalb von 100m steigen sie dagegen im Laufe des beobachteten Zeitraumes kontinuierlich an (

Abbildung 35). Es ist wahrscheinlich, daß dies auf den Salzwassereinstrom im Januar 2003 zurückzuführen ist. Eventuell ist durch den gestiegenen Sauerstoffgehalt die Denitrifizierungsrate gesunken, so daß das verbliebene Nitrat isotopisch schwerer wurde.

Darüber hinaus ist die Möglichkeit des Imports isotopisch schwereren Nitrats mit dem Nordseewasser zu berücksichtigen. Die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat im Laufe des Jahres lassen jedoch nicht darauf schließen, daß Nitrat aus der Nordsee die isotopische Zusammensetzung des Nitrats in der Tiefe der Gotlandsee beeinflusst. Die Zunahme der Nitratkonzentrationen (+1070mmol/m<sup>2</sup>; 125-225m) wird durch die Abnahme der Ammoniumkonzentrationen (-1235mmol/m<sup>2</sup>; 125-225m) kompensiert (Tabelle 8).

Tabelle 8: Veränderung des DIN unterhalb von 100m Wassertiefe. Dargestellt sind die integrierten Konzentrationen an  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2^-$  zwischen 125 und 225m in  $\text{mmol/m}^2$ . Sowie die jeweiligen Veränderungen zum folgenden Monat.

	Veränderung zum Folgemonat	$\text{NO}_3^-$ [mmol/m <sup>2</sup> ]	Veränderung zum Folgemonat	$\text{NH}_4^+$ [mmol/m <sup>2</sup> ]	Veränderung zum Folgemonat	$\text{NO}_2^-$ [mmol/m <sup>2</sup> ]	Summe DIN
<b>März 03</b>		<b>142</b>		<b>1254</b>		<b>7</b>	1403
	293		-914		9		
<b>Mai 03</b>		<b>434</b>		<b>340</b>		<b>16</b>	790
	615		-179		-2		
<b>Juli 03</b>		<b>1049</b>		<b>161</b>		<b>14</b>	1224
	111		-156		-11		
<b>Oktober 03</b>		<b>1160</b>		<b>5</b>		<b>3</b>	1168
	53		14		4		
<b>Februar 04</b>		<b>1213</b>		<b>19</b>		<b>7</b>	1239
<i>Summe der Veränderung</i>	1071		-1235		0		

Die Veränderung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat nach dem Salzwassereinstrom zeigt, daß mikrobielle Prozesse die isotopische Zusammensetzung des Stickstoffs beeinflussen. Der Einfluß ist nur schwer zu quantifizieren. Allerdings treten diese Prozesse unterhalb der Halokline auf, die bei stabiler Schichtung einen Austausch erschwert. Daher kann man davon ausgehen, daß das Oberflächennitrat innerhalb des beprobten Zeitraums davon unbeeinflusst bleibt.

#### 4.2. Saisonalität in der Deckschicht

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON spiegeln deutlich die verschiedenen Stickstoffquellen der Primärproduktion wider. Zu Anfang des Jahres liegen sie in der durchmischten Schicht etwa zwischen -0,7‰ und 2‰. Die Chlorophyllkonzentrationen betragen am 27.3.03 direkt an der Wasseroberfläche 2,25mg/m<sup>3</sup> (Monitoring-Daten). Die Satellitenbilder zeigen in der Woche vom 6.-13.März Chlorophyllkonzentrationen größer als 3mg/m<sup>3</sup> (Abbildung 36).

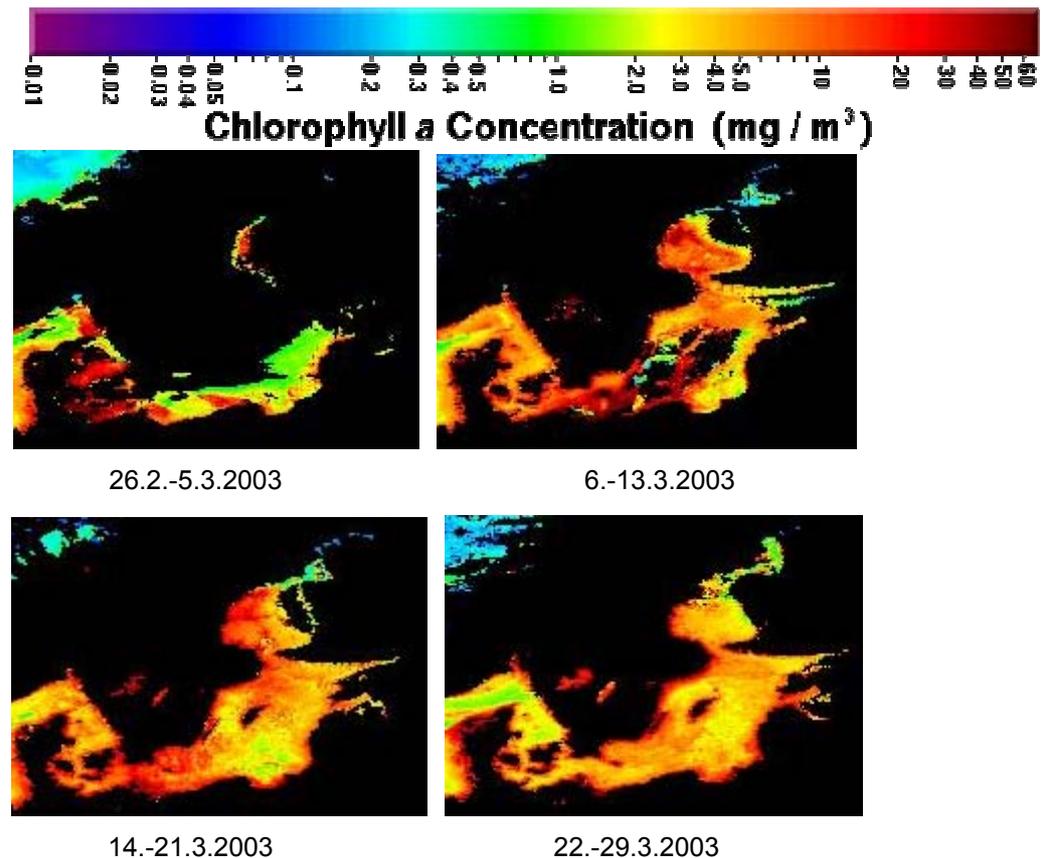


Abbildung 36: Chlorophyllkonzentrationen der Ostsee vom 26.2.-29.3.2003  
(Quelle:<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/level3.pl?DAY=03Mar2003&PER=&TYP=machl&RRW=16>)

Die Blüte setzt somit gerade erst ein, und das Phytoplankton nimmt aus dem Nitratpool bevorzugt  $^{14}\text{NO}_3$  auf, was zu isotopisch leichterem partikulärem organischem Material führt. Bei der Assimilation während der Photosynthese in aquatischen Ökosystemen sind Fraktionierungsfaktoren zwischen  $-4$  und  $-5\%$  beobachtet worden (ALTABET et al., 1985). Mit dem Fortschreiten der Blüte sinkt der Gehalt an Nitrat (vgl. Abbildung 6), und das verbliebene  $^{15}\text{NO}_3$  wird ebenfalls in Biomasse eingebaut, die infolge dessen isotopisch schwerer wird. Im Mai ist die Oberfläche an Nitrat verarmt und dementsprechend sind die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON in der Oberfläche auf  $2,8-5,4\%$  angestiegen. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON spiegeln die isotopische Zusammensetzung von Plankton wider, das Nitrat aufgenommen hat, welches aus der Regeneration von Phytoplankton stammt. Im Juli 2003 liegen die Phosphatkonzentrationen unter denen vom Mai (Abbildung 37). In den 30m oberhalb der saisonalen Thermokline ist das Phosphat erschöpft. Dies spricht für den weiteren Aufbau von Biomasse. Das im Mai aufgebrauchte Nitrat wird nicht in einem Maße regeneriert, daß sich im Juli

meßbare Konzentrationen von Nitrat feststellen lassen, da das Ammonium direkt von Phytoplankton aufgenommen wird. Der Gehalt an Biomasse/organischem Material steigt weiterhin. Dies spricht dafür, daß dieser Zuwachs an Biomasse durch Stickstofffixierung bedingt ist.

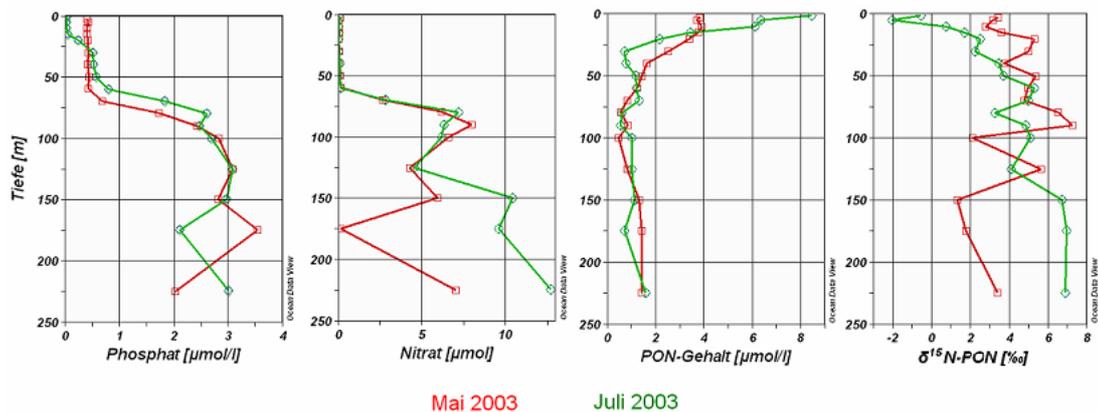


Abbildung 37: Entwicklung des Nitrat, Phosphat und PON von Mai -Juli 2003

Diese Annahme wird durch die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON untermauert. In 5m Wassertiefe beträgt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im PON -2‰. WASMUND et al. (2001) beobachteten in ihren Untersuchungen 1997/1998 die Hauptvorkommen von Cyanobakterien, speziell *Nodularia spumigena*, in den oberen 10m der Wassersäule. Die niedrigen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON im Juli deuten auf eine Blüte von Stickstofffixierern hin. MONTOYA et al. (2002) fanden in der Sargasso-See  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON stickstofffixierender Phytoplankter zwischen -2,15 und -1,08‰.

Eine weitere Tatsache unterstützt die Annahme, bei der im Juli aufgebauten Biomasse könnte es sich um stickstofffixierende Cyanobakterien handeln: Betrachtet man die Phosphatkonzentrationen im März 2003, so läßt sich aus dem Redfieldverhältnis eine potentiell daraus entstehende Biomasse berechnen. Die Phosphatkonzentrationen im März betragen in der durchmischten Schicht im Schnitt 0,6 $\mu\text{mol/l}$ . Mit dem Redfieldverhältnis läßt sich daraus eine potentielle Biomasse von 9,6 $\mu\text{mol/l}$  PON ableiten. Aus den Nitratkonzentrationen zum selben Zeitpunkt resultiert eine potentielle Biomasse von 3 $\mu\text{mol/l}$ . Der Aufbau von knapp 5 $\mu\text{mol/l}$  PON in der Oberflächenschicht zwischen Mai und Juli entspricht

grob der Differenz zwischen der Biomasse, die potentiell aus dem im März vorhandenen Phosphat und Nitrat aufgebaut werden kann ( $6,6\mu\text{mol/l}$ ). Dies unterstützt zusätzlich die Annahme, daß der Biomassezuwachs im Juli durch Stickstofffixierung initiiert wurde.

#### 4.3. Quantifizierung der Stickstofffixierung

Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühjahrsnitrat ließen auf einen Anteil der Stickstofffixierung an der Gesamtprimärproduktion 2003 von 55% schließen. Um die mittels der Isotopenwerte berechnete Fixierungsleistung mit anderen Methoden vergleichen zu können, soll dieser Anteil in eine Menge fixierten Stickstoff und Fixierungsraten umgerechnet werden.

Betrachtet man die Konzentrationen an Nitrat, Nitrit und Ammonium im Frühjahr 2003, so läßt sich daraus eine potentielle nitratbasierte Primärproduktion berechnen. Die Nährstoffprofile zeigen, daß im Laufe des Jahres die Nährstoffe bis in eine Tiefe von 60m aufgebraucht werden (vgl. Abbildung 5 & Abbildung 6). Daher ist davon auszugehen, daß ehe sich die saisonale Thermokline ausbilden konnte, die Gesamtmenge DIN bis in diese Tiefe für die Primärproduktion verbraucht wurde. Die integrierten DIN-Konzentrationen von 0-60m im März betragen  $230\text{mmol/m}^2$ .

Im März befindet sich bereits Phytoplankton im Wasser, das Stickstoff aufgenommen hat. Um diesen bereits verbrauchten Stickstoff zu dem noch im Wasser befindlichen zu addieren, wurde der Chlorophyllgehalt in Stickstoff umgerechnet. Dazu wurden die integrierten Chlorophyllgehalte ( $11,15\text{mg/m}^2$ ) mit dem Faktor 25 (pers. Kommentar von N. Wasmund) in Kohlenstoffeinheiten umgerechnet ( $278,75\text{mg/m}^2$ ), durch die molare Masse dividiert und mit dem Redfieldverhältnis von 6,625:1 die entsprechenden Stickstoffmenge berechnet. Das Ergebnis von  $3,51\text{mmol/m}^2$  wurde zur integrierten DIN-Konzentrationen der Wassersäule ( $230\text{mmol/m}^2$ ) addiert, und dieses Ergebnis von  $234\text{mmol/m}^2$  stellt die Menge Nitrat dar, die für nitratbasierte Primärproduktion im Jahre 2003 zur Verfügung steht. Der Anteil des bereits gebildeten Chlorophylls macht somit nur einen geringen Anteil von etwa 1,5% aus, und eventuell fehlerhafte Berechnun-

gen durch möglicherweise von der realen Situation abweichende Annahmen für die Umrechnungsfaktoren beeinflussen das Gesamtergebnis nur unwesentlich. Aus den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im Frühjahrsnitrat 2004 konnte ein Verhältnis von Stickstofffixierung zu nitratbasierter Primärproduktion von 55 zu 45 bestimmt werden ( $R_B=3\text{‰}$ ,  $F=-1\text{‰}$ ). Aus den  $234\text{mmol/m}^2$  Nitrat (entspricht 45%) kann demzufolge  $286\text{mmol/m}^2$  fixierter Stickstoff abgeleitet werden.

$286\text{mmol/m}^2$  ist also die Menge Stickstoff, die im Jahr 2003 durch Stickstofffixierung in die Gotlandsee eingetragen wurde. Wenn im Folgenden von „der Gotlandsee“ gesprochen wird, ist die östliche Gotlandsee gemeint.

Bisherige Abschätzungen basieren zum Teil auf Ratenmessungen. Unabhängig von Vor- und Nachteilen dieser Methoden, wird im folgenden Abschnitt versucht die ermittelte Gesamtmenge in Raten, d.h. Stickstofffixierung pro Tag umzurechnen. Dies wird getan, um die Ergebnisse besser einordnen und bewerten zu können.

Da für die Blüte von Stickstofffixierern bestimmte Bedingungen gewährleistet sein müssen, kann der Zeitraum, in dem die Fixierungsleistung erbracht wurde, eingegrenzt werden. Neben der Verfügbarkeit von Phosphat und Spurenelementen spielen Salinität, Strahlungsintensität, Windstärke und Wassertemperatur eine Rolle. WASMUND (1997) bestimmte als optimale Startbedingungen für eine Blüte eine Salinität zwischen 3,8 und 11,5PSU, eine Strahlungsintensität  $>120\text{W/m}^2$ , Windgeschwindigkeiten  $<6\text{m/s}$  und eine Wassertemperatur von  $16^\circ\text{C}$ .

Betrachtet man die Wassertemperatur als einen wichtigen Faktor, so kann man mithilfe von Satellitenbildern der Oberflächentemperatur den möglichen Startpunkt der Blüte bestimmen.

Diese zeigten, daß ab dem 7. Juli 2003 diese Oberflächentemperatur erreicht war.

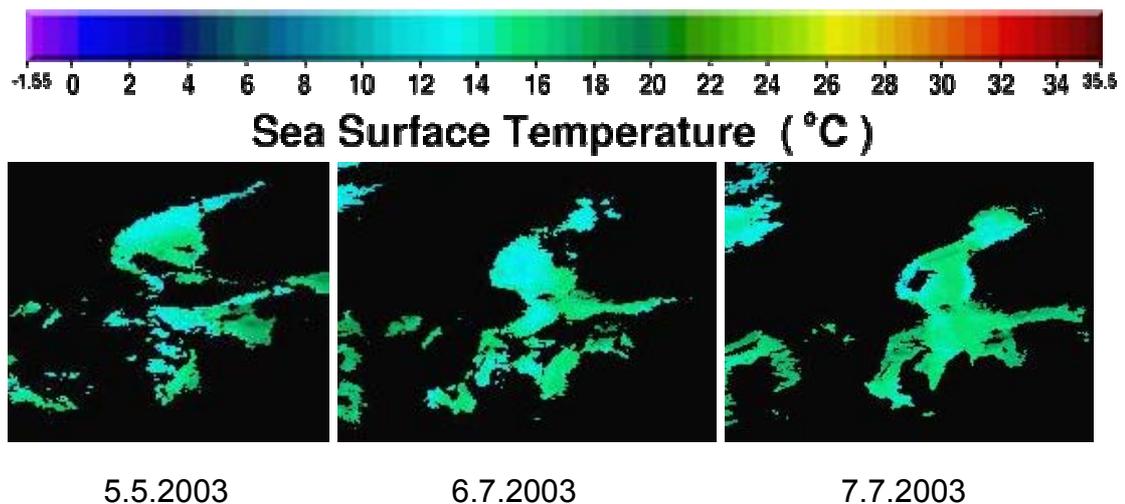


Abbildung 38: Wassertemperatur an der Oberfläche vom 5.-7. Juli 2003  
 (Quelle: <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/level3.pl?DAY=27Jun2003&PER=&TYP=masst&RRW=16>)

Als Endpunkt der Blüte soll der Rückgang der Phosphatkonzentrationen auf Null gewählt werden. Zum Zeitpunkt der Probennahme am 29. Juli waren die Phosphatkonzentrationen in der durchmischten Schicht bis in eine Tiefe von 15m auf unter  $0,05\mu\text{mol/l}$  zurückgegangen. Darüber, ob diese Konzentrationen zum weiteren Wachstum der Fixierer ausreichen, können hier keine Aussagen getroffen werden, da die folgende Probennahme erst im Oktober stattfand. Daher wird der 29.7. als Endpunkt der Fixierungsperiode gewählt, die somit 23 Tage beträgt.

Aus der insgesamt eingetragenen Stickstoffmenge von  $286\text{mmol/m}^2$  ergibt sich daraus eine Fixierungsrate von  $12\text{mmol/m}^2/\text{d}$ .

Die tägliche Fixierungsrate ergibt sich aus dem gewählten Zeitraum. Der, abhängig von den Phosphatkonzentrationen, gewählte Endpunkt mag nicht das tatsächliche Ende der Fixierungsperiode darstellen. LARSSON et al. (2001) fanden bereits Belege dafür, daß Cyanobakterien Phosphat speichern können, da deren C/P-Verhältnisse zu Beginn des Frühjahrs weit unter dem Redfield-Verhältnis von 106:1 lag. Im Laufe der Wachstumsperiode stieg dieses an, was den Verbrauch des gespeicherten Phosphats anzeigt. Daher ist es durchaus denkbar, daß auch nach dem Rückgang der Phosphatkonzentrationen im Wasser, die Stickstofffixierung durch Nutzung interner Phosphatspeicher der Zelle

weiterging. Durch eine bessere Abschätzung der Fixierungsperiode könnten fundiertere Aussagen über die Fixierungsrate getroffen werden.

Nichtsdestotrotz ist hervorzuheben, daß die Umrechnung in Fixierungsraten nur dem Vergleich dienen soll. Das zentrale Ergebnis ist die integrierte Fixierungsleistung pro Jahr, die dem von SCHNEIDER et al. (2003) Berechneten sehr nahe kommt.

Verglichen mit den extrapolierten Messungen erstaunt das höhere Ergebnis nicht, da der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Frühjahrsnitrat eine Integration der Fixierungsleistung des vergangenen Jahres darstellt. Die Problematik Veränderungen in der täglichen Fixierung durch zu grobe oder zu kurze Beprobungszeiträume zu verpassen und demnach zu unterschätzen, wird hier vermieden.

Die Fixierungsleistung des Jahres 2002 soll jetzt anhand des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes des Nitrats der durchmischten Schicht im März 2003 berechnet werden. Dieser betrug 1,4‰ und ließ auf einen Anteil der Stickstofffixierung am insgesamt in Biomasse eingebauten Stickstoff von 41% schließen.

Führt man die Berechnung der potentiellen DIN-basierten Primärproduktion (s.S.61) für das Jahr 2002 durch, so erhält man einen durch Fixierung bedingten Gesamt-N-Eintrag von 114mmol/m<sup>2</sup> (Tabelle 9). Die dazu verwendeten Daten stammen aus den Monitoringfahrten des IOW und sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Fixierungsleistungen 2002 und 2003

	2002		2003	
$\delta^{15}\text{N}$ -Wert $\text{NO}_3^-$ folgenden Frühjahrs		1,4‰		0,8‰
DIN-Verbrauch	0-40m	164mmol/m <sup>2</sup>	0-60m	230mmol/m <sup>2</sup>
N-reg.	59%		45%	
<b>N-fix</b>	41%	<b>114mmol/m<sup>2</sup></b>	55%	<b>281mmol/m<sup>2</sup></b>

Tabelle 9 zeigt, daß die Fixierungsleistung 2002 nur etwa die Hälfte dessen be trägt, was 2003 fixiert wurde.

Es gibt zwei Gründe, die zu diesem Ergebnis führen. Zum einen wird das DIN gemäß der Nährstoffprofile nur in eine Tiefe von 40m aufgebraucht. Die da-

durch geringere Menge inkorporierten DIN wird auch durch die etwas höheren Ausgangskonzentrationen als 2003 (ca.  $3,6\mu\text{mol/l}$ ; Februar 2002) nicht kompensiert. Insgesamt wurden  $164\text{mmol/m}^2$  DIN für Primärproduktion verbraucht, was 70% gegenüber 2003 beträgt.

Zu der niedrigeren Primärproduktion kommt der höhere  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Frühjahrsnitrats 2003, der auf eine niedrigere prozentuale Stickstoffixierung in 2002 schließen läßt.

Um den Fehler der Messungen in der Isotopenzusammensetzung des Nitrats zu beurteilen, wurden Standards gemessen. Diese zeigten einen mittleren  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von  $-1,3\text{‰}$  und eine Standardabweichung von  $0,6\text{‰}$ . Rechnet man die Standardabweichung auf den mittleren  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Frühjahr an, so ergibt sich für März 2003 ein integrierter  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von  $1,4\pm 0,6\text{‰}$ . Daraus folgt ein Anteil der Stickstoffixierung von  $41\pm 14\%$ . Umgerechnet auf die potentielle Primärproduktion, basierend auf dem DIN-Gehalt im Frühjahr 2002, gelangt man zu einer Fixierungsleistung zwischen  $59$  und  $200\text{mmol/m}^2$  ( $113\text{mmol/m}^2$  bei mittlerem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Frühjahrsnitrat 2003) für 2002. Selbige Berechnung für 2003 führen zu einer Fixierungsleistung zwischen  $158$  und  $518\text{mmol/m}^2$  ( $281\text{mmol/m}^2$  bei mittlerem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Frühjahrsnitrat 2004).

Tabelle 10: Fixierungsleistung 2002 und 2003. Die erste Zeile zeigt Fixierungsleistung berechnet aus dem integrierten  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des folgenden Frühjahrs. Zeile 2 und 3 berücksichtigen die Standardabweichung von  $\pm 0,6\text{‰}$ .

2002				2003			
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ März 2003	r	f	Stickstoffixierung [mmol/m <sup>2</sup> ] bei DIN-basierter Primärproduktion von $164\text{mmol/m}^2$	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Februar 2004	r	f	Stickstoffixierung [mmol/m <sup>2</sup> ] bei DIN-basierter Pri- märproduktion von $230\text{mmol/m}^2$
[‰]	[%]			[‰]	[%]		
1.4	59.3	40.8	<b>112.8</b>	0.8	45.0	55.0	<b>281.1</b>
1.9	73.5	26.5	<b>59.2</b>	1.4	59.2	40.8	<b>158.3</b>
0.8	45.0	55.0	<b>200.3</b>	0.2	30.8	69.2	<b>517.7</b>

Mithilfe der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühjahrsnitrat gelangt man für 2003 zu einer 60 % höheren Fixierungsleistung als 2002. Da dies im Rahmen des Standardfehlers der Methode liegt, sollte überprüft werden, ob der Stickstoffeintrag durch Cyanobakterien tatsächlich gestiegen sein könnte. Dazu soll die Stickstoffixierung der beiden Jahre nach der von RAHM et al. (2000) vorgeschlagenen Methode berechnet werden.

Dem liegt die Abnahme des Phosphats in der euphotischen Schicht zugrunde (RAHM et al., 2000). Der Rückgang der Phosphatkonzentrationen nachdem das Nitrat in der durchmischten Schicht bereits erschöpft ist, wird dem Einbau in Cyanobakterien zugeschrieben. Aus dem N/P-Verhältnis von 16:1 wird der Stickstoffbedarf ermittelt, der dementsprechend die Menge fixierten Stickstoffs ausmacht.

Messungen im Laufe des Jahres 2003 ergaben einen Rückgang der Phosphatkonzentrationen zwischen Mai und Juli, während das Nitrat bereits erschöpft war. Die Phosphatkonzentrationen in der durchmischten Schicht betragen 14,72mmol/m<sup>2</sup> am 6.Mai und 7,7mmol/m<sup>2</sup> am 29.Juli. Aus der Abnahme von 7,02mmol/m<sup>2</sup> Phosphat ergibt sich ein Einbau von 16\*7,02mmol/m<sup>2</sup> Stickstoff (Redfield): 112,24mmol/m<sup>2</sup>.

Führt man dieselbe Berechnung für den Sommer 2002 durch, so zeigt sich ebenfalls eine Abnahme der Phosphatkonzentrationen, nachdem das Nitrat durch Primärproduktion aufgebraucht war. Am 8.Mai betrug der integrierte Phosphatgehalt in den oberen 30m der Wassersäule 8,61mmol/m<sup>2</sup>, am 31.Juli 3,19mmol/m<sup>2</sup>. Der Abnahme von 5,42mmol/m<sup>2</sup> steht ein Stickstoffbedarf von 87mmol/m<sup>2</sup> gegenüber. Tabelle 11 zeigt die Abschätzung der Stickstofffixierung der Jahre 2002 und 2003 mit der von Rahm angewandten Methode, sowie durch  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühjahrsnitrat.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Fixierungsleistung 2002 und 2003, bestimmt durch  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühjahrsnitrat und dem Phosphatrückgang

	<b>2002</b>		<b>2003</b>	
$\delta^{15}\text{N}$ -Wert $\text{NO}_3^-$ folgenden Frühjahrs		1,4‰		0,8‰
DIN-Verbrauch	0-40m	164mmol/m <sup>2</sup>	0-60m	230mmol/m <sup>2</sup>
N-reg.	59%		45%	
N-fix	41%	114mmol/m <sup>2</sup>	55%	281mmol/m <sup>2</sup>
N-fix aus $\text{PO}_4^{3-}$ (nach Rahm et al.)		87mmol/m <sup>2</sup>		112mmol/m <sup>2</sup>

Auch bei Anwendung der von Rahm benutzten Methode zeigt sich eine größere Fixierungsrate in 2003 als im Vorjahr.

Die beobachteten niedrigeren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat im Februar 2004 müssen demnach nicht auf Meßfehler zurückgeführt werden, sondern können als direkte Folge der gestiegenen Stickstofffixierung angesehen werden.

#### 4.4. Algenabbauexperimente der Cyanobakterien

Um die Annahmen, die zur Berechnung der Fixierungsleistungen im Gotlandbecken getroffen werden sollten (s.S.48), zu unterstützen, wurden Abbauexperimente mit Cyanobakterien durchgeführt. Die in einem Medium ohne kombinierte Stickstoffquelle angezogenen Algen *Nodularia harveyana* und *Anabaena torulosa* wurden in Seewasser überführt und die Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat dokumentiert. Um den Sauerstoffbedingungen im Gotlandbecken, die durch regelmäßigen Sauerstoffmangel unterhalb der Halokline charakterisiert sind gerecht zu werden, sollte der Abbau sowohl unter oxischen, als auch unter anoxischen Bedingungen untersucht werden.

Darüber hinaus sollten die Experimente Auskunft über die Dauer des Abbaus, d.h. Abbaugeschwindigkeiten geben. Die Abbaugeschwindigkeiten werden als erstes beschrieben, anschließend wird die Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte betrachtet.

Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß der Abbau in beiden Ansätzen unter oxischen Bedingungen stattfand. Die Bezeichnung oxisch/anoxisch bezieht sich jetzt lediglich auf die Ausgangsbedingungen des Wassers vor der Abfüllung. An der Bezeichnung wird dennoch festgehalten, da sie das Verständnis des Textes erleichtert. Nur an Stellen, an denen die Bezeichnung oxisch/anoxisch zu fundamentalen Mißverständnissen führen könnte, wird die Bezeichnung Gotlandtief (oxisches Ausgangswasser) und Landsorttief (anoxisches Ausgangswasser) verwendet.

Der Abbau der Algen soll im Folgenden unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden:

1. Wie verläuft die Ammonifikation, d.h. die Umwandlung des PON zu  $\text{NH}_4^+$ ?
2. Wie verläuft die Nitrifikation, d.h. die Oxidation des  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_3^-$ ? Dabei wird das Intermediärprodukt  $\text{NO}_2^-$  außer acht gelassen.

#### 4.4.1. Ammonifikation

Die Ammonifikation ist in allen vier Ansätzen zu beobachten. Dabei gibt es Unterschiede in den Abbaugeschwindigkeiten. Bei *Anabaena torulosa* betragen sie in beiden Ansätzen  $0,16\mu\text{mol/l/d}$ . Ausgangspunkt dafür war die Abnahme im PON-Gehalt vom 4.-21. Tag (anoxisch) bzw. vom 7.-36. Tag (oxisch). *Nodularia harveyana* scheint schneller abgebaut zu werden als *Anabaena torulosa*. Im anoxischen Ansatz von *Nodularia harveyana*, in denen die Ausgangskonzentrationen des PON etwa denen bei *Anabaena torulosa* entsprachen, wurden  $0,28\mu\text{mol/l/d}$  umgesetzt (4.-21.Tag), im oxischen Ansatz waren die Abbauraten etwa viermal so hoch ( $0,65\mu\text{mol/l/d}$ ; 0.-27.Tag). Über die Gründe dafür kann hier nur spekuliert werden. Da sie für die weitere Auswertung des Experiments unerheblich sind, soll darauf verzichtet werden.

Im Zuge des PON-Abbaus stiegen in den anoxischen Ansätzen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des PON (

Abbildung 39 und

Abbildung 40). Im oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* sanken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte kontinuierlich. In *Anabaena torulosa* ist bis zum 36. Tag ebenfalls eine Abnahme im  $\delta^{15}\text{N}$ -PON zu beobachten.

In den anoxischen Ansätzen, die sich durch kontinuierliche Abnahme im PON und stetigen Anstieg im  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert während der ersten fünf Wochen auszeichneten, sind Fraktionierungsfaktoren von  $3,2\text{‰}$  (*Anabaena torulosa*) und  $1,7\text{‰}$  (*Nodularia harveyana*) zu beobachten. Die Zeiträume, für die die Fraktionierungsfaktoren berechnet wurden, sind in

Abbildung 39 und

Abbildung 40 rot markiert.

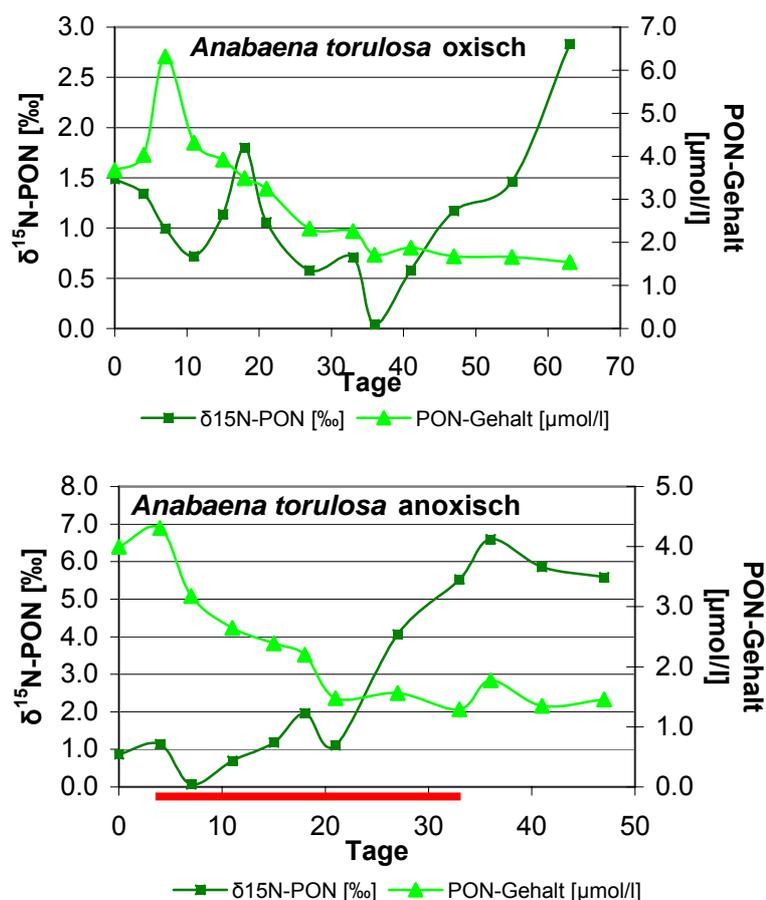


Abbildung 39: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON bei *Anabaena torulosa*.  
Der Zeitraum für den Anreicherungs-faktoren bestimmt wurden, ist rot markiert.

In den oxischen Ansätzen können keine zuverlässigen Anreicherungs-faktoren bestimmt werden. In *Anabaena torulosa* liegt dies daran, daß es in den ersten 36 Tagen keinen eindeutigen Trend für die Entwicklung des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes im PON gibt. Wenn anschließend die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON steigen, ändert sich der Gehalt nicht mehr.

Bei *Nodularia harveyana* sinken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON im Gegensatz zu den anderen Ansätzen. Somit ist dort auch kein zuverlässiger Anreicherungsgrad zu bestimmen.

Hier soll noch einmal auf die steigenden POC-Konzentrationen in den oxischen Ansätzen eingegangen werden. Diese nahmen nach etwa vier Wochen zu, während die PON-Konzentrationen stagnierten (Abbildung 21 & Abbildung 22). Was diesen Anstieg im POC verursacht haben könnte, ist nicht bekannt. Eventuell handelt es sich um Stoffwechselprodukte von Bakterien. Festzuhalten ist jedoch, daß in den oxischen Ansätzen nach etwa vier Wochen Prozesse ablaufen, für die keine Erklärung gefunden werden kann.

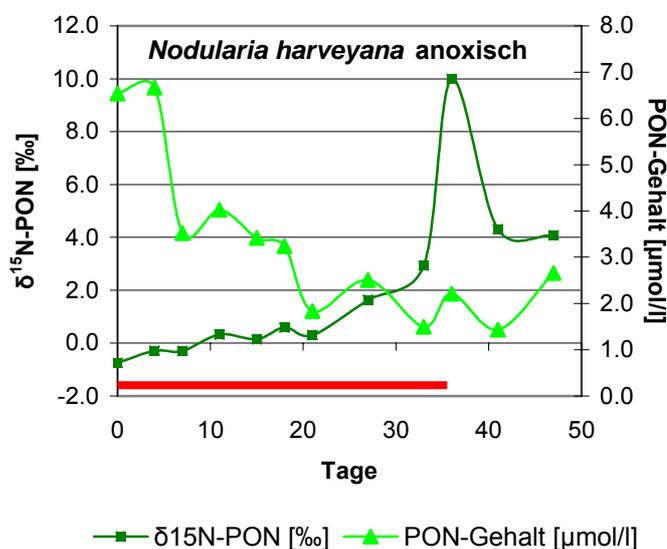
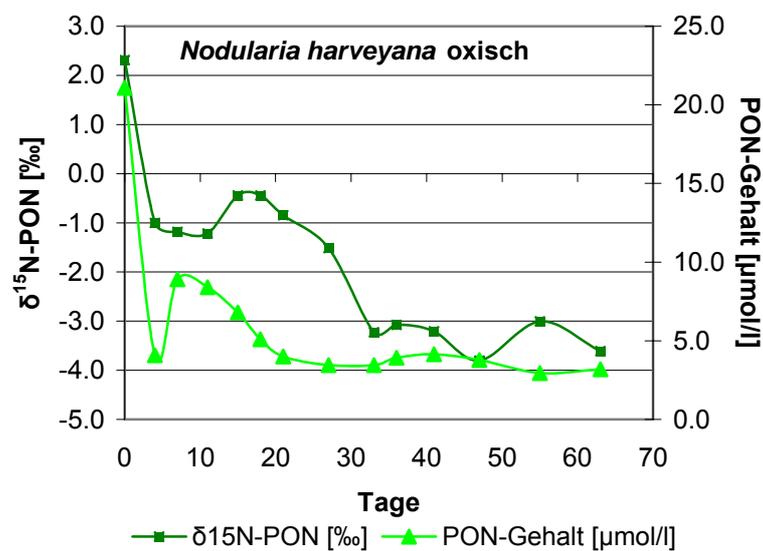


Abbildung 40: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON von *Nodularia harveyana*. Der Zeitraum für den Anreicherungs-faktoren bestimmt wurden, ist rot markiert.

In der Literatur sind beim Abbau organischer Materie zu Ammonium geringe Fraktionierungsfaktoren von etwa 1‰ (KENDALL, 1998). (MIYAKE et al., 1971) bestimmten für die Umwandlung von PON zu Ammonium Fraktionierungsfaktoren zwischen 1 und 2‰. Im oxischen Teil der Wassersäule des Gotlandbeckens bestimmten VOSS et al. (1997) Anreicherungs-faktoren von 2,2 und 2,4‰.

Betrachtet man die Fraktionierungsfaktoren, die hier in den ehemals anoxischen Ansätzen ausgehend vom PON berechnet wurden, so stimmen diese sehr gut mit den bisher ermittelten überein.

In einem ähnlichen Experiment von (EICHNER, 2001) konnte beim Abbau organischen Materials keine Fraktionierung beobachtet werden. Dies mag an unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen gelegen haben, die dort deutlich höher lagen (20  $\mu\text{mol/l}$  PON).

Es schließt sich direkt die Frage an, weshalb in den anoxischen Ansätzen der PON-Abbau und der damit verbundene Anstieg  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte so eindeutig zu beobachten sind, dies aber in den oxischen Ansätzen nicht der Fall ist.

Möglicherweise wurde der Abbau der Cyanobakterien durch PON beeinflusst, das sich zum Zeitpunkt der Abfüllung des Wassers aus dem Gotlandtief im Wasser befand. Das Wasser wurde nicht filtriert, ehe die kultivierten Algen dazugegeben wurden. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON der puren Algensuspensionen von *Nodularia harveyana* und *Anabaena torulosa* betragen -0,9 und 0,5‰ (s. Tabelle 5). Die gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im PON der anoxischen Ansätze betragen, nachdem die Algen zugesetzt wurden, -0,7‰ (*Nodularia harveyana*) und 0,9‰ (*Anabaena torulosa*). Sie sind also nur wenig höher als in der reinen Suspension. Im oxischen Ansatz hingegen zeigt sich ein deutlich höherer Anteil des schweren Isotops der Algen, nachdem sie in das Wasser aus dem Gotlandtief gesetzt wurden. Bei *Nodularia harveyana* betragen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des PON 2,31‰, bei *Anabaena torulosa* 1,49‰.

In Abschnitt 3.3 wurden die PON-Gehalte und deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gezeigt. In 30m Wassertiefe, wo das Wasser für die Experimente entnommen wurde, betragen die PON-Konzentrationen 0,6  $\mu\text{mol/l}$ , die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des PON 0,2‰. Demnach dürfte sich selbst bei höheren PON-Konzentrationen im Wasser die

isotopische Zusammensetzung der Algen nicht so stark ändern, nachdem sie in das Wasser gegeben wurden.

In 20m Tiefe lagen die PON-Konzentrationen nur geringfügig höher ( $0,7\mu\text{mol/l}$ ), die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte betragen jedoch  $3,7\text{‰}$ . Es ist zwar höchst unwahrscheinlich, daß der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert kultivierten Algen durch PON aus einer 10m entfernten Wassertiefe beeinflußt wurde, die Messungen deuten jedoch darauf hin.

Hier zeigt sich der erste Fehler in der Planung der Experimente. Das Wasser hätte filtriert werden müssen, ehe die Algen aus der Anzucht dazugesetzt wurden.

Eine andere Ursache des höheren Startwerts in *Anabaena torulosa* könnte Nitrat sein, die mit der Algensuspension in den Ansatz gekommen sind. Da die Nitratkonzentrationen nach der Zugabe der Algensuspension jedoch unter denen lag, die im Wasser gemessen wurden, müßte das Nitrat sehr hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aufweisen, um diese These aufrechterhalten zu können. Diese Begründung ist unwahrscheinlich.

#### 4.4.2. Nitrifikation

Der zweite wichtige Prozeß beim Abbau unter oxischen Bedingungen ist die Umwandlung des Ammoniums zu Nitrat, die Nitrifikation. Dabei ist zu beobachten, daß diese in den Ansätzen mit dem ursprünglich anoxischen Wasser besser abläuft als in denen mit dem oxischen Wasser aus 30m Tiefe. Dies wird in Tabelle 12 dargestellt. In den Ansätzen mit Wasser aus dem Landsorttief nehmen die Ammoniumkonzentrationen von rund  $7\mu\text{mol/l}$  auf nahezu 0 zum Ende des Experiments ab. Subtrahiert man die Menge PON, die ab dem 21. Tag konstant bleibt, von der zugegebenen Menge PON und addiert diesen Betrag zu den Ausgangskonzentrationen des Ammoniums, so erhält man die Menge Nitrat, die bei vollständiger Ammonifikation und Nitrifikation entstehen müßte. Die gemessenen Endkonzentrationen im Nitrat betragen bei *Anabaena torulosa*  $9,05\mu\text{mol/l}$ , bei *Nodularia harveyana*  $12,72\mu\text{mol/l}$ . Tabelle 12 zeigt, daß diese theoretische Menge Nitrat sehr gut mit der tatsächlich am Ende des Experiments gemessenen Nitratkonzentration übereinstimmt.

In den Ansätzen mit dem oxischen Wasser aus dem Gotlandtief fällt diese Bilanz anders aus (Tabelle 12). Zum Ende des Experiments liegt der größte Teil

des Stickstoffs in Form von Ammonium vor. Die Nitrifikation ist somit unvollständig. Durch den ständigen Kontakt mit Luftsauerstoff ist auszuschließen, daß die Nitrifikation durch Anoxie gehemmt war. Die einzige Erklärung stellen somit die nitrifizierenden Bakterien dar. Diese können entweder gefehlt haben, oder nur in geringen Abundanzen vertreten gewesen sein. Eventuell war ihre Aktivität auch dadurch reduziert, daß sie sich nicht an den Transfer aus der Wassersäule in die Tanks anpassen konnten. Dafür, daß nitrifizierende Bakterien zumindest im Wasser enthalten waren, sprechen die  $1,4\mu\text{mol/l}$  (*Anabaena torulosa*), bzw.  $2\mu\text{mol/l}$  (*Nodularia harveyana*) Nitrat, die bis zum Ende der Inkubation gebildet wurden.

Tabelle 12: Gegenüberstellung der Menge Nitrat, die in den Ansätzen theoretisch durch Remineralisation entstehen kann und der tatsächlich am Ende der Inkubation gemessenen.

Im Ansatz mit Wasser aus dem Gotlandtief liegt die am 63. Tag gemessene Menge  $\text{NO}_3^-$  weit unter der erwarteten, so daß  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  und PON zu Gesamt-N (TN) addiert wurden.

		Landsorttief		Gotlandtief	
		<i>Anabaena torulosa</i>	<i>Nodularia harveyana</i>	<i>Anabaena torulosa</i>	<i>Nodularia harveyana</i>
Tag 0	$\text{NO}_3^-$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]			2.5	2.5
	$\text{NH}_4^+$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	7.2	6.5		
	PON-Gehalt [ $\mu\text{mol/l}$ ]	4.0	6.5	6.3	21.1
Tag 21	PON-Gehalt [ $\mu\text{mol/l}$ ]	1.5	1.8		
	<i><math>\text{NO}_3^-</math> [<math>\mu\text{mol/l}</math>] theoretisch</i>	9.7	11.2	8.8	23.6
Ende	$\text{NO}_3^-$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	9.0	12.7	3.9	4.5
	$\text{NH}_4^+$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]			4.8	6.5
	PON [ $\mu\text{mol/l}$ ]			1.5	3.2
	TN [ $\mu\text{mol/l}$ ]			10.2	14.2

Hier zeigt sich nun der zweite Fehler in der Planung. Das Wasser hätte aus einer größeren Tiefe entnommen werden müssen, um sicherzustellen, daß die benötigten Nitrifizierer enthalten sind. Vermutlich wären im Wasser in der Nähe der Oxikline mehr nitrifizierende Bakterien vorhanden gewesen.

In der Bilanz überschreiten die tatsächlichen Stickstoffkonzentrationen am Ende Experiments die theoretisch berechneten bei *Anabaena torulosa* um etwa  $1,5\mu\text{mol/l}$ . Diese Werte stimmen recht gut überein.

Bei *Nodularia harveyana* drängt sich der Verdacht auf, daß die zu Beginn des Experiments bestimmte Ausgangskonzentration im PON durch Fehler in der Messung zu hoch bestimmt wurde. Anders läßt sich die Diskrepanz von fast  $10\mu\text{mol/l}$  Stickstoff nicht erklären. Nimmt man an, die Ausgangskonzentration des PON betrug etwa  $10\mu\text{mol/l}$ , träte diese Diskrepanz nicht auf. Aus einer Ausgangskonzentration von  $10\mu\text{mol/l}$  PON ergäbe sich für eine Abbaurrate  $0,24\mu\text{mol/l/d}$ . Diese würde erstaunlich gut mit der im anoxischen Ansatz von *Nodularia harveyana* bestimmten Rate zusammenpassen.

Es kann jedoch keine Fehlerquelle direkt ausgemacht werden, so daß diese Spekulationen nicht weiter verfolgt werden.

In den oxischen Ansätzen steigt durch Fraktionierung während der Nitrifikation der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Ammonium. Um Anreicherungsfaktoren für die Nitrifizierung zu bestimmen, müßten die Ammoniumkonzentrationen sinken, während gleichzeitig die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte steigen. Da durch den Abbau des PON kontinuierlich Ammonium entsteht, können keine Anreicherungsfaktoren, ausgehend vom Ammonium, bestimmt werden.

In den anoxischen Ansätzen gab es hingegen die Phasen sinkender Ammoniumkonzentrationen und gleichzeitig steigender  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium (

Abbildung 41). Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium stiegen bis zum 27. (*Anabaena torulosa*) bzw. 33. Tag (*Nodularia harveyana*) an. Die Ammoniumkonzentrationen sanken ab dem 21. (*Anabaena torulosa*) bzw. 27.Tag (*Nodularia harveyana*). Somit wurden für *Anabaena torulosa* Anreicherungsfaktoren vom Beginn des Experiments bis zum 27. Tag, für *Nodularia harveyana* vom 21. bis 33. Tag berechnet. Daraus ergibt sich für *Anabaena torulosa* ein Anreicherungsfaktor von  $24\text{‰}$ , für *Nodularia harveyana* von  $9\text{‰}$ . Die Zeiträume, aus denen die Anreicherungsfaktoren bestimmt wurden, sind in

Abbildung 41 rot markiert.

MIYAKE et al. (1971) bestimmten für die Nitrifizierung Anreicherungsfaktoren zwischen  $16$  und  $26\text{‰}$ . Der für *Anabaena torulosa* berechnete Anreicherungsfaktor liegt in dieser Größenordnung, der von *Nodularia harveyana* liegt leicht darunter.

Im Gotlandbecken wurden für die Nitrifizierung Anreicherungsfaktoren von  $14,3\text{‰}$  bestimmt (VOSS et al., 1997). Diese wurden ermittelt nachdem infolge des Salzwassereinstroms im Frühjahr 1993 die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium stiegen. Wie schon bei den Anreicherungsfaktoren beim Abbau von PON zu Am-

monium, zeigt sich auch hier die Übertragbarkeit der Experimente mit dem Wasser aus dem Landsorttief auf Vorgänge in der Ostsee.

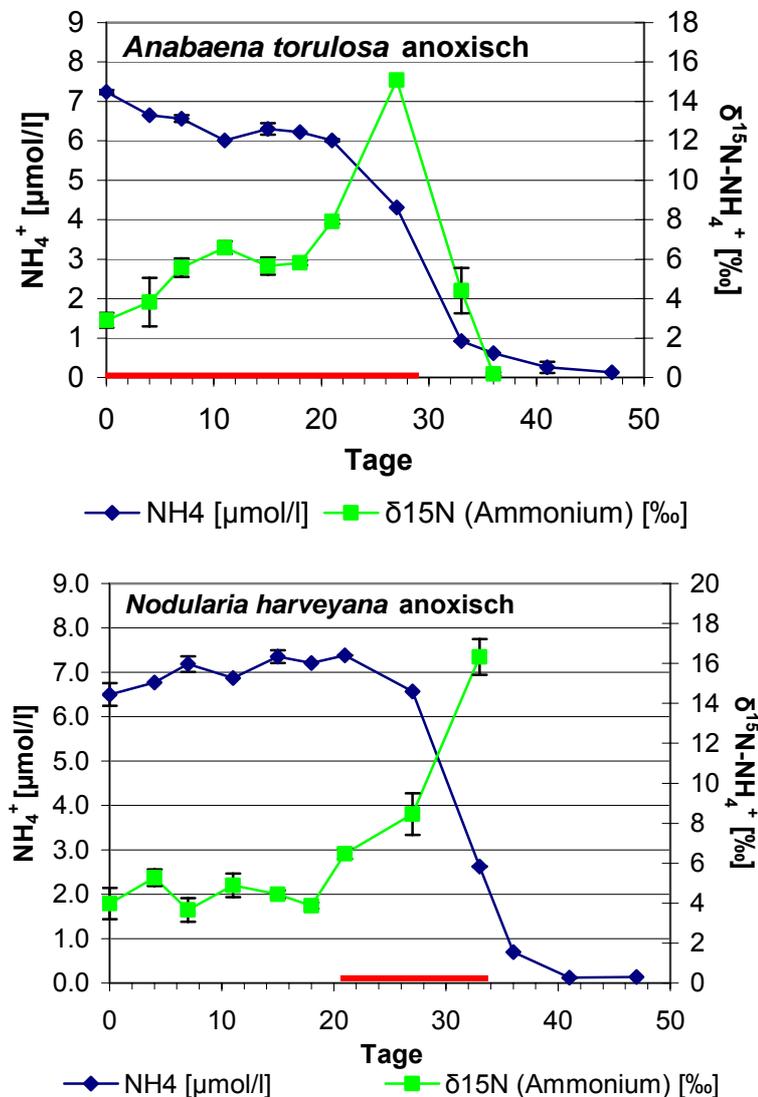


Abbildung 41: Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Ammonium von *Nodularia harveyana* und *Anabaena torulosa* im Ansatz mit ehemals anoxischem Wasser. Die Zeiträume für die Anreicherungsfaktoren bestimmt wurden, ist rot markiert.

#### 4.4.3. Entwicklung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat

Um den Abbau der Cyanobakterien und die daraus resultierende Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat zu verfolgen, muß eine zentrale Bedingung erfüllt sein: Es muß nitrifiziert werden.

Diese Bedingung war in den oxischen Ansätzen nicht ausreichend gegeben.

Die Annahme, der isotopisch leichte Stickstoff, der während der Stickstoffierung in Cyanobakterien eingebaut wird, würde nach dem Abbau der Algen im

erniedrigten  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats zu beobachten sein, kann dementsprechend nicht zufriedenstellend bestätigt werden.

In den oxischen Ansätzen sinken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat. Dabei ist jedoch Folgendes zu bedenken. Der Ausgangswert im  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats wurde bei *Anabaena torulosa* mit 3,1‰ bestimmt. Das Wasser, das für die Inkubation benutzt wurde, stammte aus 30m Tiefe der Station 271. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, betrug der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Nitrats in dieser Tiefe 0,6‰. Es ist kaum zu erklären, wie ein Wert von 3,1‰ im Nitrat nach der Zugabe der Algensuspension ( $\delta^{15}\text{N}$ -PON: 0,45‰) zustande kommen kann. Die Abnahme der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte innerhalb der ersten 18 Tagen (

Abbildung 42) bei *Anabaena torulosa*, paßt zwar ins das erwartete Muster, ist aber durch die fehlerhaften Randbedingungen nicht zu erklären. Darüber hinaus sinkt der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert obwohl noch kein Anstieg in den Nitratkonzentrationen zu verzeichnen ist.

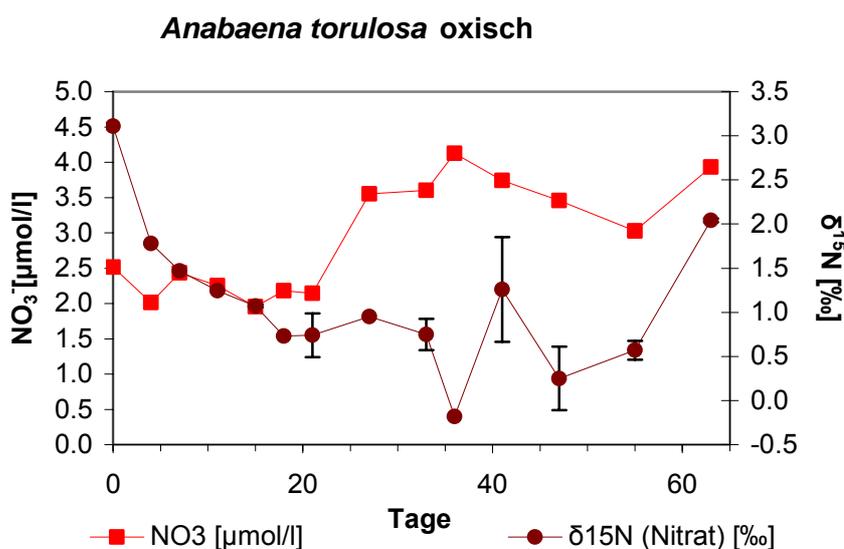


Abbildung 42: Entwicklung Nitrat konzentrationen und deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im im oxischen Ansatz von *Anabaena torulosa*

Es ist daher nicht eindeutig, ob der beobachtete Verlauf ein realistisches Bild wiedergibt.

Bei *Nodularia harveyana* liegt der zu Beginn des Experiments bestimmte  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat (0,9‰) näher an dem im Wasser gemessenen von 0,6‰. Dies erklärt, weshalb sich im Gegensatz zu *Anabaena torulosa* in den ersten Tagen keine Abnahme in den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im PON zeigt (Abbildung 43). Zwischen dem 41. und 63. Tag des Experiments sinken die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat von 2,7

auf  $-0,3\text{‰}$ . Dies könnte man als Resultat des Abbaus von Cyanobakterien interpretieren. Obwohl die Abnahme der Nitratkonzentrationen zwischen dem 47. und 63. Tag nicht zu erklären ist, ist der Nitratgehalt von  $2,5\mu\text{mol/l}$  zu Beginn der Inkubation auf  $4,5\mu\text{mol/l}$  am Ende gestiegen. Das erniedrigte Signal im  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  am 63. Tag kann durch den Abbau leichten PON von *Nodularia harveyana* stammen. Um sich dessen sicher zu sein, hätte das Signal allerdings über längere Zeit konstant niedrig sein müssen. Außerdem wurde bereits erwähnt, daß in der zweiten Hälfte der Experimente, in den oxischen Ansätzen Prozesse einsetzen, die nicht verstanden wurden (vgl. Entwicklung POC 4.4.1).

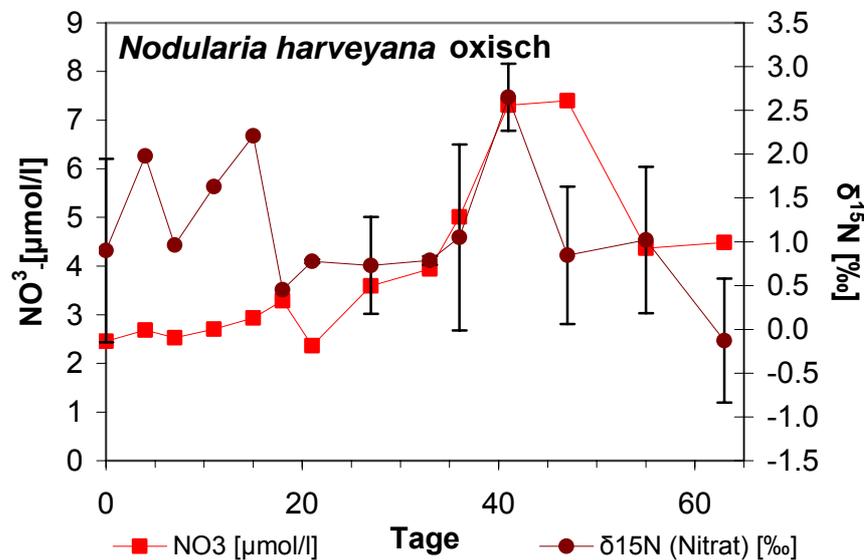


Abbildung 43: Entwicklung Nitratkonzentrationen und deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im oxischen Ansatz von *Nodularia harveyana*.

In den Ansätzen mit dem Wasser aus dem Landsorttief steigt ab dem Zeitpunkt der ersten Messung am 27. Tag der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat an. Durch den unbeabsichtigten Kontakt mit Luftsauerstoff, wurde das einst anoxische Wasser oxisch. Dem Abbau des PON folgt die Nitrifikation (s. Abschnitt 4.4.2). Als erstes wird isotopisch leichtes Nitrat gebildet, mit steigender Menge des umgesetzten Ammoniums wird das entstehende Nitrat schwerer. Der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat steigt folglich mit wachsenden Ammoniumkonzentrationen an (Abbildung 44 & Abbildung 45).

Dabei ist zu beachten, daß der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat, der am 47. Tag gemessen wurde 3,3‰ (*Anabaena torulosa*) bzw. 1,6‰ (*Nodularia harveyana*) beträgt. Er liegt folglich höher als der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des eingesetzten PON (s. Tabelle 5). Eine mögliche Begründung könnte das im Inkubationswasser vorhandene Ammonium sein. Dessen Konzentrationen betragen knapp  $7\mu\text{mol/l}$ . Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte wurden zwar nicht bestimmt. Vergleiche mit dem Ammonium, das sich im anoxischen Teil der Wassersäule im Gotlandbecken im März 2003 befindet, lassen auf  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von etwa 4‰ schließen (vgl. Abbildung 11). Bei der Nitrifikation des Ammonium (ca.  $7\mu\text{mol/l}$ ) ist es naheliegend, daß der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert, der sich am Ende einstellt, größer ist als der des eingesetzten PON (ca.  $5\mu\text{mol}$ ).

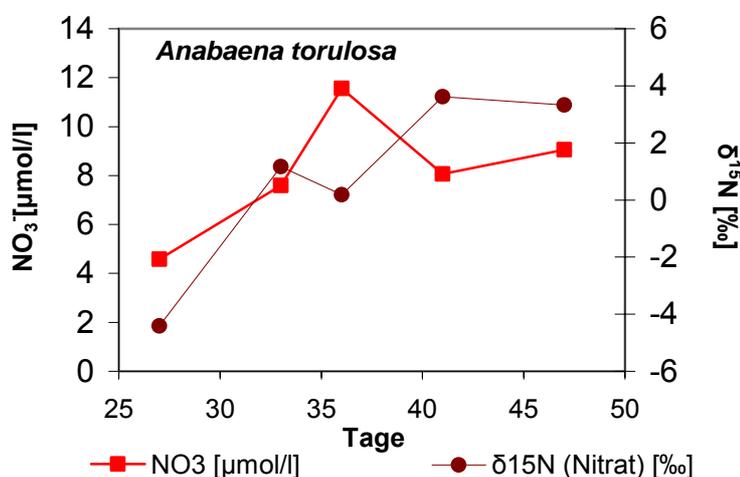


Abbildung 44: Entwicklung der Nitratkonzentrationen und deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei *Anabaena torulosa* in den Ansätzen mit Wasser aus dem Landsorttief

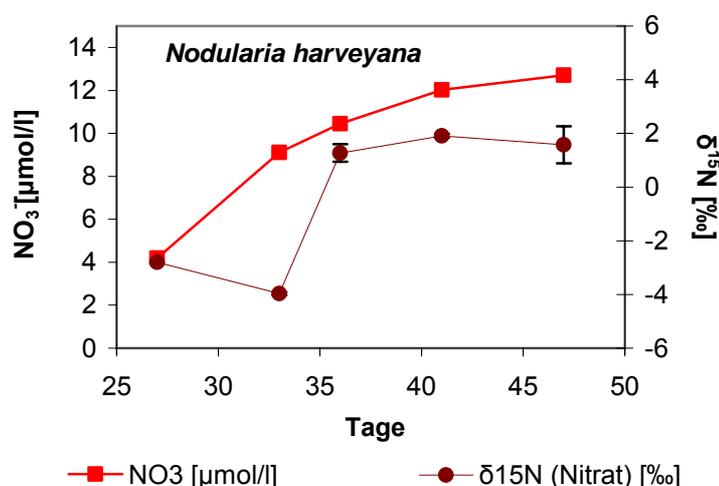


Abbildung 45: Entwicklung der Nitratkonzentrationen und deren  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei *Nodularia harveyana* in den Ansätzen mit Wasser aus dem Landsorttief

Interessanterweise spiegelt der unbeabsichtigte Sauerstoffkontakt des am Landsorttief entnommenen Wassers, die Situation im Gotlandbecken nach dem Salzwassereinstrom wider. Auch dort wurde das über einen Zeitraum von etwa fünf Jahren anoxische, nitratfreie Wasser (NAUSCH et al., 2003) im Mai 2003 oxisch. In den darauffolgenden Monaten stieg der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat im einst anoxischen Wasserkörper kontinuierlich von 1,4 auf 5 ‰ (s. Tabelle 6). Dasselbe Muster steigender  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat durch einsetzende Nitrifizierung konnte in den Ansätzen mit einst anoxischem Wasser beobachtet werden.

In den oxischen Ansätzen konnte die Entwicklung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im Nitrat nicht eindeutig beurteilt werden, da die eingestellten Ausgangsbedingungen möglicherweise nicht optimal waren.

In den anoxischen Ansätzen konnten die ablaufenden Prozesse dagegen gut nachvollzogen werden.

Die Erkenntnisse aus beiden Ansätzen können wie folgt zusammengefaßt werden. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den Abbauraten des PON im Wasser aus dem Landsorttief und dem Gotlandtief. Die Abweichungen zwischen beiden Ansätzen von *Nodularia harveyana* wurden bereits diskutiert. Im Grad der Nitrifikation sind hingegen Unterschiede zwischen den Ansätzen mit Wasser aus dem Gotlandtief und Landsorttief zu beobachten. In ersteren ist der Grad der Nitrifizierung zu gering, um die Veränderung im  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des entstehenden Nitrats zu beurteilen. In den Ansätzen mit dem Wasser aus dem Landsorttief läuft die Nitrifizierung stärker ab.

Bei *Nodularia harveyana* zeigt sich, daß das Ausgangssignal im Ammonium von etwa 4 ‰ durch den Einfluß des leichten Stickstoffs aus der Fixierung nach vollständiger Nitrifikation im Nitrat 1,6 ‰ beträgt.

Bei *Anabaena torulosa* konnte dies so nicht beobachtet werden. Hier stieg das Ausgangssignal von 2,9 ‰ im Ammonium nach Ammonifikation des PON und Nitrifikation auf 3,3 ‰.

## 5. Zusammenfassung/ Ausblick

Die Methode die Stickstofffixierung mittels der Isotopenzusammensetzung im Nitrat zu quantifizieren, lieferte Ergebnisse, die in derselben Größenordnung wie die anderen zitierten Methoden liegen. Der Umstand, daß die Meßwerte die gesamte Fixierungsleistung des Vorjahres widerspiegeln, führt zwangsläufig zu höheren Werten. Diese scheinen jedoch die tatsächlich abgelaufenen Prozesse besser darzustellen, als Probennahmen, die zu einzelnen Zeitpunkten durchgeführt werden mit dem Ziel aus den momentanen Messungen (Raten oder Nährstoffkonzentrationen) Fixierungsleistungen auf das gesamte Jahr zu interpolieren.

Darüber hinaus vermeidet sie Fehlinterpretationen, die durch Umrechnungen von Kohlenstoff in Stickstoff (SCHNEIDER et al., 2003) oder Phosphat in Stickstoff (RAHM et al., 2000) durch variierende molare Verhältnisse von C:N:P zustande kommen.

Den Vergleich der hier erlangten Daten mit den bisher ermittelten zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der aktuellen Abschätzungen der Stickstofffixierung in der zentralen Ostsee.

	Gemessene Stickstofffixierung				auf zentrale Ostsee extrapoliert
	[ $\mu\text{mol}/\text{m}^3/\text{d}$ ]	[ $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{d}$ ]	[ $\text{mmol}/\text{m}^2$ ]	[ $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{a}$ ]	[ $\text{t}/\text{a}$ ]
Wasmund et al. (2001)		2,5		125	$370 \cdot 10^3$
Rahm et al. (2000)	10-130				$30-260 \cdot 10^3$
Schneider et al. (2003)			318±53 zentrale Ostsee; März- September		
Larsson et al. (2001)		2.3-5.9			$180 - 430 \cdot 10^3$
Diese Arbeit				60-518 Gotlandsee	$36-314 \cdot 10^3$

Selbstverständlich kann auch bei dieser Methode die Abschätzung verbessert werden, wenn man im Frühjahr zu verschiedenen Zeitpunkten Proben nähme, um die Veränderung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Nitrat durch den Beginn der Primärproduktion auszuschließen. Obwohl die Literatur zeigt, daß bei der Inkorporation von Nitrat während der Primärproduktion und dem vollständigen Verbrauch des Nitrats keine Fraktionierungsprozesse auftreten, wäre die Beobachtung der Veränderung in der isotopischen Zusammensetzung im Frühjahrsnitrat interessant und könnte die Abschätzung verbessern.

Der, verglichen zum offenen Ozean, niedrige ostseespezifische  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert regenerierten Nitrats weist auf einen substantiellen Einfluß der Stickstoffixierung auf den Stickstoffhaushalt der Ostsee hin. Die Bedeutung der Stickstoffixierung in der Ostsee und speziell in der Gotlandsee wird umso deutlicher, wenn man den Eintrag von Stickstoff durch Stickstoffixierung im Weltozean mit dem in der zentralen Ostsee und in der Gotlandsee vergleicht (Tabelle 14).

Tabelle 14: Stickstoffixierung im Weltozean, der zentralen Ostsee und dem Gotlandsee.  
Die Werte, die der Berechnung zugrunde liegen sind kursiv gedruckt.

		<b>Weltozean</b>	<b>zentrale Ostsee</b>	<b>Gotlandsee</b>
Fläche	[km <sup>2</sup> ]	<i>360.000.000</i>	<i>208.000</i>	<i>4.800</i>
N-fix	[mol/a]	<sup>A</sup> <i>8*10<sup>12</sup></i>	<i>2,15*10<sup>10</sup></i>	<i>1,44*10<sup>09</sup></i>
	[t/a]	<i>1,12*10<sup>08</sup></i>	<sup>B</sup> <i>300.000</i>	<i>20.000</i>
	[mmol/m <sup>2</sup> /a]	<b>2,2</b>	<b>103</b>	<sup>C</sup> <b>300</b>

<sup>A</sup> aus GRUBER et al. (1997)

<sup>B</sup> kombinierter Wert aus den bisherigen Abschätzungen (letzte Spalte Tabelle 13)

<sup>C</sup> mittlerer Wert aus dieser Arbeit

Die eingangs aufgeworfene Frage, inwiefern der Stickstoffhaushalt der Ostsee durch die Fixierung von molekularem Stickstoff langfristig verändert wird, kann mit den Untersuchungen die hier gemacht wurden nicht beantwortet werden. Sie bieten jedoch eine zuverlässige Methode den Eintrag von Stickstoff in die Gotlandsee zu quantifizieren. Die jährlichen Variationen der Fixierungsleistung können auf einfache Art und Weise berücksichtigt werden, indem durch regelmäßige Ermittlung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Frühjahrsnitrat und erhobenen Stickstoff-

konzentrationen des vergangenen Frühjahrs jährliche Fixierungsleistungen berechnet werden. Dadurch können zuverlässige Abschätzungen der Stickstofffixierung getroffen werden. Diese zeigen, daß der jährliche Eintrag von Stickstoff durch die Stickstofffixierung in die Gotlandsee 34.000t betragen kann. Dies ergibt sich aus der maximalen Abschätzung von 518mmol/m<sup>2</sup>/a (2003) und einer Fläche des östlichen Gotlandbeckens von 4800km<sup>2</sup> (SEIFERT et al., 1995). Diese Menge wird unter anderem durch die Menge des verfügbaren Phosphats bestimmt. Dies zeigt, daß die Eutrophierung der zentralen Ostsee nur durch die Regulation der Phosphatzufuhr reduziert werden kann.

Die Abbauxperimente mit ursprünglich anoxischen Tiefenwasser zeigen, wie Unterbrechungen in der Stagnationsphase der anoxischen Becken die isotopische Zusammensetzung des Nitrats beeinflussen. Die ermittelten Anreicherungsfaktoren bei der Ammonifikation und Nitrifikation stimmen mit Felddaten, die im Gotlandbecken ermittelt worden sind, überein.

In den Ansätzen mit Wasser aus dem Gotlandtief müssen gewisse Einschränkungen in der Interpretation hingenommen werden, da die gewählten Inkubationsbedingungen Probleme und Fragen aufwerfen, die zum jetzigen Zeitpunkt nicht beantwortet werden können

6. Literatur

- ALTABET, M. A. & MCCARTHY, J. J. (1985). Temporal and spatial variations in the natural abundance of super(15)n in pon from a warm-core ring. *Deep-Sea Research* **32**, 755-772.
- DELWICHE, C. C. & STEYN, P. L. (1970). Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Env. Sci. Technol.* **4**, 929-935.
- EICHNER, C. (2001). Mikrobielle modifikation der isotopensignatur des stickstoffs in marinem partikulären material. *Meereswissenschaftliche Berichte* **44**.
- FEISTEL, R., NAUSCH, G., MATTHAUS, W. & HAGEN, E. (2003). Temporal and spatial evolution of the baltic deep water renewal in spring 2003. *Oceanologia [Oceanologia]* **45**, 623-642.
- GRANELI, E., WALLSTROEM, K., LARSSON, U., GRANELI, W. & ELMGREN, R. (1990). Nutrient limitation of primary production in the baltic sea area. *Ambio. Stockholm* **19**, 142-151.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K. (1983). *Methods of seawater analysis*, 2 edition. Verlag Chemie, Weinheim.
- GRUBER, N. & SARMIENTO, J. (1997). Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. *Global Biogeochemical Cycles* **11**, 235-266.
- GUNDERSEN, K. (1981). The distribution and biological transformations of nitrogen in the baltic sea. *Marine Pollution Bulletin* **12**, 199-205.
- HORSTMANN, U. (1975). Eutrophication and mass production of blue-green algae in the baltic. *Merentutkimuslait. Julk.* **239**, 83-90.
- KAHRU, M., HORSTMANN, U. & RUD, O. (1994). Satellite detection of increased cyanobacteria blooms in the baltic sea: Natural fluctuation or ecosystem change? *Ambio. Stockholm* **33**, 469-472.
- KENDALL, C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycles in catchments. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (ed. C. Kendall and J. J. McDonnell), pp. 519-576. Elsevier, Amsterdam.
- LARSSON, U., ELMGREN, R. & WULFF, F. (1985). Eutrophication and the baltic sea: Causes and consequences. *Ambio. Stockholm* **14**, 9-14.

- LARSSON, U., HAJDU, S., WALVE, J. & ELMGREN, R. (2001). Baltic sea nitrogen fixation estimated from the summer increase in upper mixed layer total nitrogen. *Limnology and Oceanography [Limnol. Oceanogr.]* **46**, 811-820.
- LIU, K. K., SU, M. J., HSUEH, C. R. & GONG, G. C. (1996). The nitrogen isotopic composition of nitrate in the kuroshio water northeast of taiwan: Evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate. *Marine Chemistry* **54**, 273-292.
- MIYAKE, Y. & WADA, E. (1971). The isotope effect on the nitrogen in biochemical oxidation-reduction reactions. *Rec. Oceanogr. Works Japan* **11**, 1-6.
- MONTOYA, J. P. (1994). Nitrogen isotope fractionation in the modern ocean: Implications for the sedimentary record. In *Carbon cycling in the glacial ocean: Constraints on the ocean's role in global change. Nato asi series* (ed. R. Zahn). Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- MONTOYA, J. P., CARPENTER, E. J. & CAPONE, D. G. (2002). Nitrogen fixation and nitrogen isotope abundance in zooplankton of the oligotrophic north atlantic. *Limnol. Oceanogr.* **47**, 1617-1628.
- NAUSCH, G., MATTHAUS, W. & FEISTEL, R. (2003). Hydrographic and hydrochemical conditions in the gotland deep area (baltic sea) between 1992 and 2003. *Oceanologia [Oceanologia]* **45**, 557-569.
- PETERSON, B. J. & FRY, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review Ecol. Syst.* **18**, 293-320.
- RAHM, L., JOENSSON, A. & WULFF, F. (2000). Nitrogen fixation in the baltic proper: An empirical study. *Journal of Marine Systems [J. Mar. Syst.]* **25**, 3-4.
- RÖNNER, U. (1985). Nitrogen transformation in the baltic proper: Denitrification counteracts eutrophication. *Ambio* **14**, 134-138.
- SCHNEIDER, B., NAUSCH, G., NAGEL, K. & WASMUND, N. (2003). The surface water co<sub>2</sub> budget for the baltic proper: A new way to determine nitrogen fixation. *Journal of Marine Systems [J. Mar. Syst.]* **42**, 53-64.

- SEIFERT, T. & KAYSER, B. (1995). A high resolution spherical grid topography of the baltic sea. *Meereswissenschaftliche Berichte des Instituts für Ostseeforschung* **9**, 72-88.
- SIGMAN, D. M., ALTABET, M. A., MICHENER, R., MCCORKLE, D. C., FRY, B. & HOLMES, R. M. (1997). Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: An adaptation of the ammonia diffusion method. *Marine Chemistry* **57**, 227-242.
- STRUCK, U., POLLEHNE, F., BAUERFEIND, E. & BODUNGEN, B. V. (2004). Sources of nitrogen for the vertical particle flux in the gotland sea (baltic proper) - results from sediment trap studies. *Journal of Marine Systems* **45**, 91-101.
- VELINSKY, D. J., PENNOCK, J. R., SHARP, J. H., CIFUENTES, L. A. & FOGEL, M. L. (1989). Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters. *Marine Chemistry* **26**, 351-361.
- VOSS, M., EMEIS, K. C., HILLE, S., NEUMANN, T. & DIPPNER, J. W. (subm.). The nitrogen cycle of the baltic sea from an isotopic perspective.
- VOSS, M., NAUSCH, G. & MONTROYA, J. P. (1997). Nitrogen stable isotope dynamics in the central baltic sea: Influence of deep-water renewal on the n-cycle changes. *Marine Ecology Progress Series [Mar. Ecol. Prog. Ser.]* **158**, 11-21.
- WADA, E. & HATTORI, A. (1978). Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds. *Geomicrobiological Journal* **1**, 85-101.
- WADA, E., KADONAGA, T. & MATSUO, S. (1975). <sup>15</sup>n abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. *Geochem. J.* **9**, 139-148.
- WASMUND, N. (1997). Occurrence of cyanobacterial blooms in the baltic sea in relation to environmental conditions. *Int. Revue ges. Hydrobiol.* **82**, 169-184.
- WASMUND, N., VOSS, M. & LOCHTE, K. (2001). Evidence of nitrogen fixation by non-heterocystous cyanobacteria in the baltic sea and

re-calculation of a budget of nitrogen fixation. *Marine Ecology Progress Series [Mar. Ecol. Prog. Ser.]* **214**, 1-14.

WULFF, F. & RAHM, L. (1988). Long-term, seasonal and spatial variations of nitrogen, phosphorus and silicate in the baltic: An overview. *Marine environmental research* **26**, 19-37.

Cruise-Report 40/03/22 Januar 2003 :

<http://www.io-warnemuende.de/projects/monitoring/documents/cr400322.pdf>

Cruise-Report 11/03/02 März 2003:

<http://www.io-warnemuende.de/projects/monitoring/documents/cr110302.pdf>