



# **Charakterisierung von Stickstoffeinträgen in die Ostsee an zwei Einzugsgebieten in Jütland/Dänemark**

**Diplomarbeit**

am

Leibniz Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW)

an der

Universität Rostock

vorgelegt von

**Axel Kreutle**

Rostock, Februar 2012

## **Gutachterinnen:**

Dr. habil. Maren Voß

Institut für Ostseeforschung Warnemünde

Biologische Meereskunde

Seestraße 15

18119 Rostock

Dr. Barbara Deutsch

Stockholm University

Department of Applied Environmental Sciences

Svante Arrhenius Väg 8c

10691 Stockholm, Sweden

## Zusammenfassung

Die Kombination aus hohen flächenspezifischen Stickstofffrachten in Dänemark, einem Zwang zu Reduktion durch Gesetzgeber und einhergehendem Rückgang in den Einträgen von Nährstoffen seit den 1980er Jahren, bilden die Grundlage dieser Studie.

Ziel der Arbeit ist eine Bewertung von Quellen und Senken von Stickstoff aus landwirtschaftlich genutzten Flächen in den Kattegat mit Hilfe stabiler Isotope. Hierfür wurden zwei stark von landwirtschaftlicher Nutzung geprägte Untereinzugsgebiete der in den Kattegat mündenden Fjorde, Randers Fjord und Limfjord, in Jütland/Dänemark von Mai bis September 2011 vergleichend untersucht. Es wurden Bodenwasser verschiedener landwirtschaftlich genutzter Flächen und eines Waldgebietes, Grund- und Drainagenwasser, sowie die abfließenden Bäche im Sommer und Herbst beprobt. Die mit Abstand höchsten Nitratkonzentrationen zeigten sich mit  $100 - 5500 \mu\text{mol L}^{-1}$  im landwirtschaftlichen Bodenwasser im Gegensatz zu  $20 - 300 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Waldgebiet. Im Grundwasser scheint das Nitrat zu akkumulieren und hat Konzentrationen von  $5 - 1700 \mu\text{mol L}^{-1}$ , was auf entweder junges Grundwasser oder Böden mit geringer Kapazität zur Entfernung von Stickstoff hinweist. Die großen Spannbreiten spiegeln die hohen saisonalen und räumlichen Unterschiede wider.

Die Isotopenwerte des Bodenwassers unter den Feldern sind typisch für intensive Landwirtschaft und unterschiedliche Düngepraktiken beider Gebiete. Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte von  $8,3 \pm 1,1 \text{ ‰}$  bzw.  $9,1 \pm 0,9 \text{ ‰}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte von  $1,9 \pm 1,4 \text{ ‰}$  bzw.  $2,1 \pm 1,8 \text{ ‰}$  in den Abflüssen aus den Gebieten lassen auf einen Export von Nitrat aus den untersuchten Gebieten schließen.

Für eine vergleichende Einschätzung von Prozessen und Verbleib von Stickstoffkomponenten durch die Eintragspfade in die Ostsee wurden Bäche, Flüsse und Fjorde im Verlauf bis zum Kattegat untersucht. Im Gebiet 1 findet eine starke Abnahme der Nitratkonzentration über den kompletten Eintragsweg statt, die auf eine hohe Nitratreduktion hindeuten, weshalb der Fluss Gudenå wahrscheinlich eine Stickstoffsенke darstellt. In Gebiet 2 ist von weiteren hohen Stickstoffquellen im Verlauf des Flusses Lerkenfeld Å auszugehen. Ein hoher Anteil der Stickstofffracht scheint im inneren Bereich des Limfjord zu verbleiben.

Der Randers Fjord zeigt Mittelwerte von  $8,8 \pm 0,7 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $2,0 \pm 1,5 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ . Höhere Werte zeigen sich im Limfjord mit  $9,5 \pm 1,2 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $6,5 \pm 1,5 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ . In beiden Fjorden kann neben Retention und Vermischung mit

nährstoffärmerem Kattegatwasser auch von Denitrifizierung und Aufnahmeprozessen ausgegangen werden.

Trotz intensiver Reduktion der Nährstoffeinträge in der Vergangenheit sind weitere Anstrengungen, wie eine Verbesserung der N-Effizienz im Anbau, nötig, um Akkumulation in Grundwasser und den Stickstoffabfluss von Land zu verringern.

---

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	2
Abkürzungsverzeichnis.....	6
Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis .....	8
1 Einleitung.....	9
2 Material und Methoden.....	15
2.1 Untersuchungsgebiet .....	15
2.2 Probenahme .....	20
2.3 Analytische Methoden .....	21
2.3.1 Nährstoffbestimmung .....	22
2.3.2 Messung von stabilen Isotopen.....	23
2.3.3 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ aus Nitrat .....	24
2.3.4 Partikulärer organischer Kohlenstoff, partikulärer organischer Stickstoff, C/N-Gehalte und $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werte.....	25
2.3.5 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ - und D/H- $\text{H}_2\text{O}$ .....	26
3 Ergebnisse.....	28
3.1 Bodenwasser .....	28
3.2 Drainagenwasser.....	35
3.3 Grundwasser .....	35
3.4 Ausfluss Gebiet 1 und 2.....	37
3.5 Verlauf Ausfluss Einzugsgebiet bis Fjord .....	38
3.6 Salzgehalte der Fjordstandorte .....	42
3.7 Niederschlag .....	42

4	Diskussion.....	43
4.1	Kurze Historie in der Veränderung der Landnutzung in Dänemark.....	43
4.2	Einfluss der Landnutzung auf das Bodenwasser .....	45
4.3	Effekte der Landnutzung auf den Ausfluss aus den kleinskaligen Gebieten ...	50
4.4	Charakterisierung von Stickstoff im Verlauf vom Ausfluss des Einzugsgebietes bis zum Kattegat .....	52
4.5	Konsequenzen hoher Nährstoffeinträge für Fjorde und Kattegat.....	55
4.6	Auswirkungen hoher Stickstofffrachten auf andere Ökosysteme .....	57
4.7	Fazit und Ausblick.....	59
	Literaturverzeichnis .....	61
	Anhang.....	69
	Selbstständigkeitserklärung .....	76
	Danksagung .....	77

## Abkürzungsverzeichnis

C	Kohlenstoff
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Kohlensäurediamid, Harnstoff
D	Deuterium
EU	Europäische Union
G1	Gebiet 1
G2	Gebiet 2
H <sub>2</sub> O	Wasser
HELCOM	Helsinki Commission (engl., dt: Helsinki-Kommission)
IAEA	International Atomic Energy Agency (engl., dt: Internationale Atomenergie-Organisation)
IRMS	Isotope ratio mass spectrometer (engl., dt: Isotopenverhältnis Massenspektrometer)
LU	Livestock Unit (engl., dt: Großvieheinheit)
mL	Milliliter
N	Stickstoff
N <sub>2</sub>	Distickstoff, molekularer Stickstoff
N <sub>2</sub> O	Distickstoffmonoxid, Lachgas
N-Bilanz	Differenz zwischen N-Eintrag und N-Entfernung durch Ernte
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrit
NO <sub>2/3</sub> <sup>-</sup>	Summe aus Nitrat und Nitrit
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrat
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
P	Phosphor
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phosphat
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff
PON	Partikulärer organischer Stickstoff
R-NH <sub>2</sub>	primäre Aminogruppe, Stickstoff in organischen Verbindungen

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wege der Stickstoffeinträge in die Ostsee.....	10
Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung des landwirtschaftlichen N-Kreislaufes. ....	12
Abbildung 3: Ansicht Dänemarks mit Lage der Untersuchungsgebiete.....	15
Abbildung 4: Gebiet 1 & 2 mit Landnutzung und Probenahmestandorten. ....	18
Abbildung 5: Landwirtschaftliches N-Budget für Gebiet 2 in 2011. ....	19
Abbildung 6: Zusammenfassende Darstellung der untersuchten Standorte. ....	21
Abbildung 7: Charakterisierung des Bodenwassers in Gebiet 1 im Sommer und Herbst 2011.....	29
Abbildung 8: Charakterisierung des Bodenwassers in Gebiet 2 im Sommer und Herbst 2011.....	29
Abbildung 9: Unterschiede zwischen den $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ Werten für die Bodenwasserstandorte in G1.....	33
Abbildung 10: Unterschiede zwischen den $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ Werten für die Bodenwasserstandorte in G2.....	34
Abbildung 11: Darstellung der Grundwasserstandorte in Gebiet 2.....	36
Abbildung 12: Ausfluss aus Gebiet 1 und 2 im Juni 2012. ....	37
Abbildung 13: Verlauf Ausfluss Einzugsgebiet bis Ausfluss Fjord. ....	39
Abbildung 14: $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ geplottet gegen $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ für Gebiet 1 (A) und 2 (B). ....	41
Abbildung 15: N-Budget für Gebiet 1 (A) und 2 (B) in den Jahren 1991 - 2010.....	44
Abbildung 16: Einzugsgebiet des Fluss Gudenå. ....	69
Abbildung 17: Einzugsgebiet des Fluss Lerkenfeld Å. ....	69
Abbildung 18: Bodenprofil für Gebiet 1.....	70
Abbildung 19: Bodenprofil für Gebiet 2.....	70
Abbildung 20: Horndrup Bæk, Ausfluss aus G1 von 2009 bis 2011. ....	74
Abbildung 21: Odder Bæk, Ausfluss aus G2 von 1989 bis 2011.....	74
Abbildung 22: Ausfluss aus dem Fluss Gudenå in den Randers Fjord. ....	75
Abbildung 23: N-Konzentrationen im Fluss Lerkenfeld Å. ....	75

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Untersuchungsgebiete .....	17
Tabelle 2: Anreicherungsfaktor $\epsilon$ für Bodenwasserstandorte in Gebiet 1 und 2. ....	31
Tabelle 3: Resultate des t-Tests für $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ Werte für..... Bodenwasserstandorte in G1 und G2. ....	35
Tabelle 4: Salzgehalt der Fjordstandorte .....	42
Tabelle 5: Landwirtschaftliches N-Budget für Gebiet 2 in 2011.....	71
Tabelle 6: Nährstoffkonzentrationen der Standorte in Gebiet 1. ....	72
Tabelle 7: Nährstoffkonzentrationen der Standorte in Gebiet 2. ....	73

## 1 Einleitung

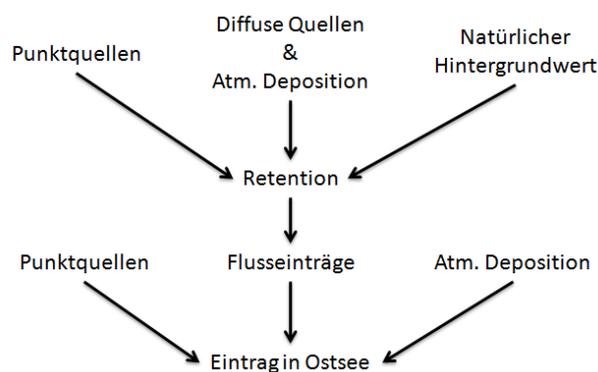
Die Ostsee ist mit einer Fläche von 412.560 km<sup>2</sup> nach dem Schwarzen Meer eines der größten Brackwassermeere der Erde. Das baltische Meer ist ein fast gänzlich von Land umschlossenes Nebenmeer des Atlantiks. Eine Verbindung zur Nordsee gibt es über die schmalen und flachen Belte und Sund, sowie den Kattegat, was einen geringen Wasseraustausch zur Folge hat. Der Einstrom aus der Nordsee beträgt etwa 470 km<sup>3</sup> y<sup>-1</sup>. Die Süßwasserzufuhr über die Flüsse weist eine Gesamtmenge von 480 km<sup>3</sup> y<sup>-1</sup> auf. Hiervon fließen 380 km<sup>3</sup> y<sup>-1</sup> in Bottenwiek, Bottensee und den Golf von Finnland. 225 km<sup>3</sup> y<sup>-1</sup> Niederschlag komplettieren die positive Wasserbilanz der Ostsee. Süßwasserausstrom und Einstrom von schwererem, salzigerem Wasser führen zu einem horizontalen, wie vertikalen Salinitätsgradienten. Geringer Wasseraustausch und die Topographie mit einer ausgeprägten Becken- und Schwellenstruktur tragen zu einer starken Stratifizierung der Wassersäule und hohen Residenzzeiten des Ostseewassers bei. All dies macht die Ostsee sensitiv für Schadstoff- und Nährstoffverbleib (Nausch 2011; Voss et al. 2011).

Die Nährstoffanreicherung in aquatischen Ökosystemen verbunden mit erhöhter biologischer Produktion wird als Eutrophierung bezeichnet (Ærtebjerg et al. 2003). In Flachwassergebieten ist dies mit einer erhöhten Primärproduktion von Phytoplankton und kurzlebigen Makroalgen verknüpft. Eine Zunahme an Phytoplankton geht meist mit einer Verringerung der Lichteindringtiefe einher, was die Ansiedlung von Seegras und Makroalgen in der Tiefe begrenzen kann (HELCOM 2009). Küstenfern ist ebenso eine gesteigerte biologische Produktion des Phytoplanktons zu beobachten. Auf diese folgt die Sedimentation großer Mengen von organischem Material. Der Abbau dieses Materials verbraucht Sauerstoff und kann zu sauerstoffarmen oder sogar -freien Gebieten führen (HELCOM 2010). Aus diesen Gründen benennt die Helsinki-Kommission (HELCOM) die Nährstoffanreicherung mit den Folgen der Eutrophierung und dem Sauerstoffmangel als eines der Hauptprobleme der Ostsee (HELCOM 2011).

Laut HELCOM (HELCOM 2009) sind von 17 Bereichen der offenen Ostsee lediglich die Bottenwiek und das nordöstliche Kattegat in einem guten Zustand. Von 172 Küstengebieten sind 11 nicht von Eutrophierung betroffen. Alle 11 Küstengebiete befinden sich in Bottensee oder –wiek. Jeder untersuchte dänische Küstenbereich ist eutrophiert (Andersen et al. 2010). Eine langanhaltende Verbesserung dieser Situation

ist laut Conley et al. (Conley et al. 2009) nur durch eine Verringerung der Nährstoffeinträge erreichbar, da die Zufuhr von Nährstoffen die Produktivität eines Ökosystems erhöht (Galloway & Cowling 2002). In der Ostsee wird die Primärproduktion im Wesentlichen durch die Verfügbarkeit von Licht und Stickstoff oder Phosphat limitiert (HELCOM 2009). Die Bottensee und Bottenwiek weisen geringere Produktionsraten auf und sind hauptsächlich phosphatlimitiert. In den von Eutrophierung vorwiegend betroffenen Gebieten der sogenannten „Baltic Proper“, einschließlich des Golfes von Finnland, der finnischen und schwedischen Küsten, ist die Entwicklung der Phytoplanktonblüte und die folgende Sedimentation organischen Materials stickstofflimitiert. Die dortigen Stickstoffeinträge werden durch stickstofffixierende Cyanobakterien dominiert. Ihr Wachstum ist durch die Menge an Phosphat begrenzt (Elmgren & Larsson 2001; Rabalais et al. 2002; Granéli & Granéli 2008).

Neben stickstofffixierenden Cyanobakterien kann der Eintrag von Stickstoff ins Meer über direkte Punktquellen, atmosphärische Deposition und Flusseinträge aus dem Einzugsgebiet geschehen (Abbildung 1). Punktquellen wie kommunale Kläranlagen, Fischfarmen oder Industrieanlagen sind leicht zu identifizieren. Aufwendiger zu lokalisieren sind diffuse Quellen wie Abflüsse von landwirtschaftlich genutzten Flächen und atmosphärische Deposition im Inland. Während des Transportes von Quelle zu Meer kann Retention von Stickstoff in Böden, Grundwasser, Seen und im Wasserverlauf erfolgen, welche die Menge an Stickstoff die über Flüsse ins Meer gelangen reduziert (Seitzinger et al. 2005; HELCOM 2011; Nestler et al. 2011).



**Abbildung 1: Wege der Stickstoffeinträge in die Ostsee (nach HELCOM, 2011).**

Die Flusseinträge in die Ostsee machen insgesamt 641.000 Tonnen Stickstoff aus. Etwa 400.000 Tonnen gehen auf Stickstofffixierung durch Cyanobakterien zurück. Niederschläge tragen 196.000 Tonnen Stickstoff pro Jahr ein (Wasmund et al. 2005; HELCOM 2011).

Die Konzentration an Nährstoffen in den Flüssen korreliert mit der Landnutzung und der Bevölkerungszahl in den Anrainerstaaten (Grimvall & Stalnacke 2001). Als Folge davon zeigen sich in den Küstengebieten der Ostsee erhebliche Unterschiede in den Nährstoffeinträgen (Voss et al. 2011). Der Großteil der im Einzugsgebiet lebenden 85 Millionen Menschen findet sich im Süden der Ostsee. Einhergehend sind dort hauptsächlich industrialisierte Regionen mit intensiver Landwirtschaft und hoher Populationsdichte anzutreffen. Dänemark als Beispiel hierfür, weist die höchsten flächenspezifischen Stickstoffeinträge im Einzugsgebiet der Ostsee auf (Paaby & Møhlenberg 1996; Carstensen et al. 2006). Die am häufigsten in Gewässer eingetragenen Stickstoffverbindungen sind Ammonium und Nitrat. Nach Mayer et al. (Mayer et al. 2002) sind in Einzugsgebieten mit intensiver landwirtschaftlicher und kommunaler Nutzung Niederschläge als Quellen zu vernachlässigen. Die Hauptquellen für Stickstoff aus landwirtschaftlicher Praxis sind intensive Landwirtschaft, Ausbringung von Gülle und mineralischen Düngemitteln (Lääne et al. 2005).

Düngemittel enthalten meist Nitrat, Ammonium oder organische Stickstoffverbindungen. Nitrat und Ammonium können von Pflanzen direkt aufgenommen werden. Der in organischer Form im Boden vorkommende Stickstoff wird über Mineralisation und Nitrifikation in das stark wasserlösliche Nitrat umgewandelt. Sofern Nitrat nicht von den Pflanzen aufgenommen wird, kann es mit dem Bodenwasser unter die Wurzelzone dringen und infolgedessen in das Drän- oder Grundwasser gelangen (Deutsch 2005; Abbildung 2). Je nach Beschaffenheit des Bodens variiert die Aufenthaltszeit des Wassers im Boden. Sandböden beispielsweise weisen eine höhere Durchlässigkeit als Lehmböden auf (Abbildung 2; Vagstad et al. 2004).



**Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung des landwirtschaftlichen N-Kreislaufes. N-Einträge sind blau, N-Austräge rot dargestellt. Der skizzierte Boden soll andeuten, dass Nitratauswaschung auch vom Bodentyp abhängig ist. (nach Forster 1985; Deutsch 2005; Schipper & Sparling 2010)**

Von den ausgebrachten Düngern wird weniger als die Hälfte der Stickstoffmenge von Pflanzen aufgenommen (Galloway & Cowling 2002). Der nicht aufgenommene Teil entweicht in die Umwelt, beispielsweise als Nitrat über Grundwasser und Oberflächenwasser, durch Verdunstung als Ammoniak oder mittels Denitrifikation als Lachgas in die Atmosphäre (Abbildung 2). Aufgrund der hohen Transformierbarkeit wandert Stickstoff als  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  durch verschiedene Bindungsformen und akkumuliert ungleich in den einzelnen Ökosystemen. Ein Stickstoffatom kann auf diesem Weg zu unterschiedlichen Effekten in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen, sowie der Atmosphäre führen. Die Abfolge dieser Reaktionen benennt Galloway et al. (Galloway et al. 2003) als Stickstoffkaskade.

Messungen der Konzentrationen von Stickstoffverbindungen in Abflüssen oder im Niederschlag geben Auskunft über die Höhe der Stickstoffeinträge in die Ostsee. Sie erlauben aber noch keine genauere Charakterisierung der Quellen. Dies ist durch die Messung von stabilen Isotopenverhältnissen in verschiedenen Komponenten des Stickstoffkreislaufes möglich (Deutsch et al. 2006; Voss et al. 2006; Kendall et al. 2007). Durch die gleichzeitige Messung der stabilen Isotopenverhältnisse von Stickstoff

und Sauerstoff im Nitrat ist es möglich, verschiedene Nitratquellen wie Nitrat aus atmosphärischer Deposition, nitrathaltigem Mineraldünger, Nitrat aus Nitrifikation in Böden und Nitrat aus Abwässern und Gülle voneinander zu unterscheiden (Mayer et al. 2002; Deutsch et al. 2006; Kendall et al. 2007).

Isotope sind Atome eines Elements mit der gleichen Anzahl an Protonen, aber einer unterschiedlichen Zahl an Neutronen. Sie werden in nicht-stabile (radioaktive) und stabile, also nicht zerfallende Isotope unterschieden. Stickstoff weist mit  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  zwei stabile Isotope auf und das leichte stabile Isotop ist deutlich häufiger vorhanden als das schwere. Mit einem Vorkommen in der Atmosphäre von 99,635 % des leichteren Isotops  $^{14}\text{N}$ , im Vergleich zu 0,365%  $^{15}\text{N}$ , ist dies bei Stickstoff der Fall. Das Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen einer Probe wird als  $\delta$ -Wert in Promille, relativ zu einem Standard, bei Stickstoff  $\text{N}_2$  in der Atmosphäre, angegeben:

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

Bei biologischen, also enzymatisch gesteuerten Reaktionen, wird immer das leichtere Isotop bevorzugt aufgenommen. So wird das Reaktionsprodukt isotopisch gesehen leichter, wogegen sich das schwerere Isotop im Substrat anreichert. Dieser Prozess, der zu ungleichmäßiger Verteilung von Isotopen bei Reaktionen führt, wird Fraktionierung genannt (Fry 2006). Ein Beispiel für eine solch vorhersagbare Änderung der Isotopenverhältnisse ist die Denitrifikation, die bakterielle Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff ( $2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Sie führt zu einer Abnahme der Nitratkonzentration und, da das leichtere Isotop bevorzugt aufgenommen wird, zu einer Zunahme in den  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  Werten im verbleibenden Nitrat (Mariotti et al. 1981; Kendall et al. 2007). Ammoniakverflüchtigung sorgt für eine Anreicherung an  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  im verbleibenden Ammonium. Eine weiterführende Nitrifizierung von Ammonium zu Nitrat kann zu einer Zunahme an  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  führen (Kendall & McDonnell 1998). Die  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  Werte sind stark durch die  $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$  Werte geprägt, da bei Nitrifizierung im Boden Bakterien zwei Sauerstoffatome aus dem Bodenwasser und ein Sauerstoffatom aus der Atmosphäre nutzen (Amberger & Schmidt 1987). Anthropogene Einflüsse erhöhen die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, da sie Denitrifizierung (Sigman et al. 2009) oder Ammoniakverdunstung (Kendall & McDonnell 1998)

begünstigen. So weist beispielsweise Nitrat aus Abwässern und Gülle höhere  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  Werte auf (Kendall et al. 2007).

Die Herkunft von Stickstoffeinträgen ist in Oberflächenabflüssen im Einzugsgebiet der Ostsee hauptsächlich an anthropogene Aktivitäten gekoppelt (Läane et al. 2005). Die meisten Einträge stammen aus der Landwirtschaft (HELCOM 2011). Ein gutes Beispiel dafür ist Dänemark, dessen Flächen zu etwa zwei Drittel landwirtschaftlich genutzt werden (Conley 2000; Grant et al. 2010).

Die Diplomarbeit ist im Rahmen des schwedisch-dänischen Forschungsverbundes Mafia angesiedelt (Integrated management of agriculture, fishery, environment and economy), welches sich mit der Wechselwirkung zwischen Landnutzung, Nährstofftransporten und Auswirkungen auf aquatische Ökosysteme beschäftigt. Die vorliegende Arbeit ist eine Kollaboration zwischen der Universität Aarhus (Dänemark), der Universität Stockholm (Schweden) und dem Institut für Ostseeforschung Warnemünde.

Der Schwerpunkt dieser Diplomarbeit ist die Charakterisierung von Stickstoffeinträgen in die Ostsee mit Hilfe stabiler Isotope im Nitrat. Hierfür werden zwei Einzugsgebiete in Jütland/Dänemark vergleichend untersucht. Es sollen die Herkunft der Nährstoffe und Unterschiede in den Einträgen durch verschiedene landwirtschaftliche Nutzung beschrieben werden. Ein weiteres Ziel ist die vergleichende Einschätzung von Prozessen und Verbleib von Stickstoffkomponenten durch die Eintragspfade in die Ostsee.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Untersuchungsgebiet

Die zwei Untersuchungsgebiete befinden sich in Jütland/Dänemark (Abbildung 3). Gebiet 1 (G1) befindet sich in Mitteljütland, Gebiet 2 (G2) in Nordjütland. G1 und G2 mit überwiegend lehmigen bzw. sandigen Bereichen, repräsentieren die vorherrschenden Bodentypen Dänemarks.

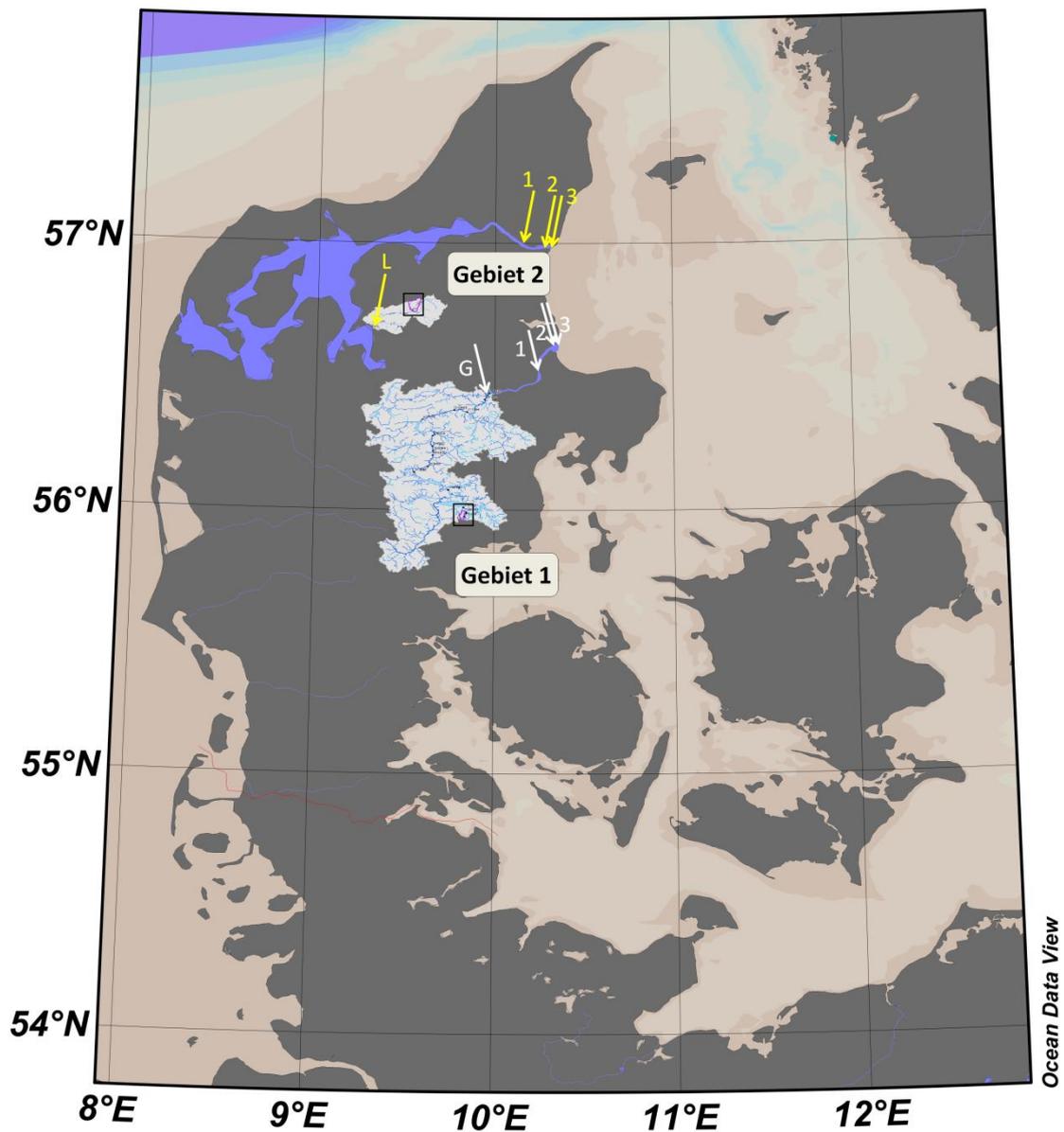


Abbildung 3: Ansicht Dänemarks mit Lage der Untersuchungsgebiete. Schwarz eingerahmt: Gebiet 1 bzw. 2. Die Einzugsgebiete von Gudenå (G1) und Lerkenfeld Å (G2) sind hell hinterlegt. Randers Fjord (G1) und Limfjord (G2) blau gefärbt. Die Probenahmestandorte der Flüsse (G = Gudenå, L = Lerkenfeld Å) und Fjorde (1-3) sind in weiß (G1) und gelb (G2) dargestellt.

## Einzugsgebiete

Die Abflüsse beider Gebiete münden in den Kattegat. G1, mit einer Größe von 5,46 km<sup>2</sup>, entwässert über den Ausfluss Horndrup Bæk und im weiteren Verlauf durch den Fluss Gudenå. Dieser hat eine Länge von 176 km, bei einem Einzugsgebiet von 2643 km<sup>2</sup> und fließt bei Randers in den Randers Fjord (Pedersen 2009).

G2 weist eine Größe von 11,43 km<sup>2</sup> auf. Es drainiert über Odder Bæk und Lerkenfeld Å (Länge 38 km, Einzugsgebiet 190 km<sup>2</sup>) bei Gedsted in den Limfjord.

G1 verfügt maßgeblich über lehmige (74 %) und sandige (14 %) Böden. Entlang des Horndrup Bæk gibt es auch Böden mit höherem Humusanteil. Ein Höhenunterschied von 131 m von Süd nach Nord, zum Ausfluss hin, sorgt für einen relativ schnell durch das Einzugsgebiet fließenden Bach (Bastrup-Birk & Gundersen 2004). Getreide stellt in G1 den größten landwirtschaftlichen Anteil dar: Sommerweizen (50 %), Frühlingsgetreide (21 %). Die Viehbesatzdichte ist angegeben mit 0,89 LU ha<sup>-1</sup> (1 LU  $\triangleq$  100 kg N), wobei die Schweinezucht 75 % des gehaltenen Viehbestandes ausmacht (Tabelle 1, Ladekarl et al. 2009).

G2 besitzt mit 71 % grobem Sand und 16 % feinem Sand einen grobkörnigeren Boden. Am Ausfluss und zu Beginn des Bachlaufes ist auch Humusboden vorzufinden. Fast auf der Hälfte der landwirtschaftlichen Fläche wird Viehfutter angebaut (Ackergräser, Mais; 49 %). 27% wird zum Anbau von Frühlings- und Wintergetreide genutzt. Die Viehbesatzdichte beträgt 1,36 LU ha<sup>-1</sup>. 89 % des gehaltenen Tierbestandes gehen auf Milchwirtschaft und Rinder zurück (Tabelle 1, Blicher-Mathiesen et al. 2010).

Einen Rückgang an landwirtschaftlicher Nutzung ist in beiden Gebieten zu verzeichnen. In einer Studie von 2004 (Vagstad et al. 2004) betrug der landwirtschaftlich genutzte Anteil an der Gesamtfläche 82 % in G1 und 98 % in G2. Nach Ladekarl et al. (Ladekarl et al. 2009) und Blicher-Mathiesen et al. (Blicher-Mathiesen et al. 2010) sind es 72 %, respektive 86 % (Abbildung 4).

Dessen ungeachtet stellen landwirtschaftliche Aktivitäten die Hauptlandnutzung und größte diffuse Quelle für Stickstoffeinträge dar. Laut Blicher-Mathiesen (persönl. Mitteilung, 10.01.2012) betrug der gesamte landwirtschaftliche Stickstoffeintrag 2010 für G1 230 kg N ha<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, sowie 236 kg N ha<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> für G2.

**Tabelle 1: Vergleich der Untersuchungsgebiete (nach Ladekarl et al. 2009; Blicher-Mathiesen et al. 2010; Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012).**

	Gebiet 1	Gebiet 2
Größe Einzugsgebiet [km <sup>2</sup> ]	5,46	11,43
Niederschlag [mm] (gemittelte Werte für 1990-2007)	883	887
Bodenbeschaffenheit	74 % Lehm 14 % Sand	71 % grober Sand 16 % feiner Sand
Landnutzung		
Landwirtschaft	72 %	86 %
Wald	19 %	5 %
Straßen und Siedlung	6 %	8 %
Gesamt N Eintrag [kg ha <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup> ] (2010)	230	236
Gesamt N in Bodenwasser [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] (gemittelte Werte für 2004-2009)	829	1150
Anorganischer N in Bodenwasser [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] (gemittelte Werte für 2004-2009)	743	1043
Landwirtschaft	hauptsächlich Getreide 50% Weizen	etwa 50% Futterpflanzen 27 % Getreide
Intensivtierhaltung	75% Schweinehaltung	89% Milchwirtschaft und Rinder
Besatzdichte [LU ha <sup>-2</sup> ] (2009) (1 LU $\cong$ 100 kg N)	0,89	1,31

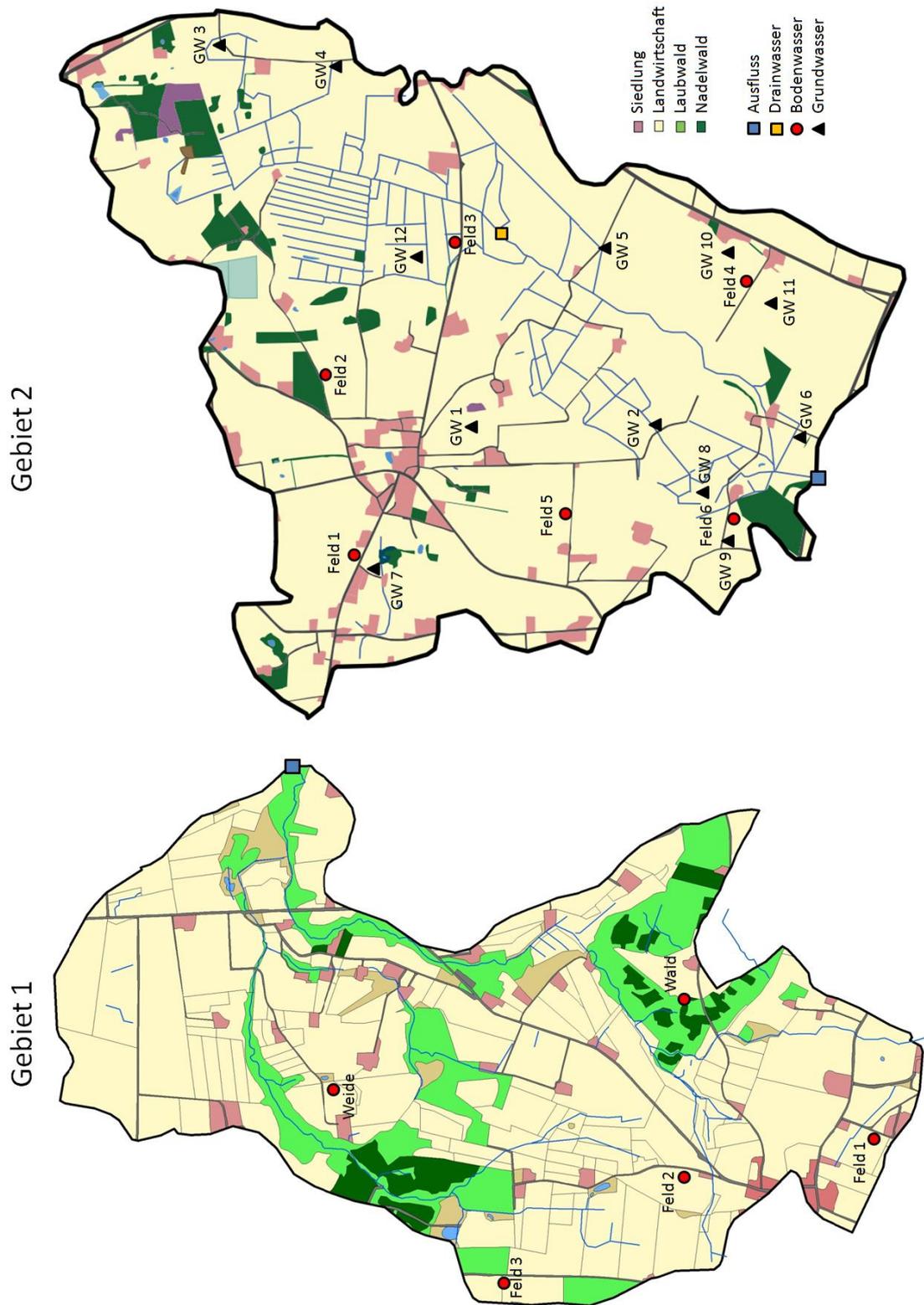
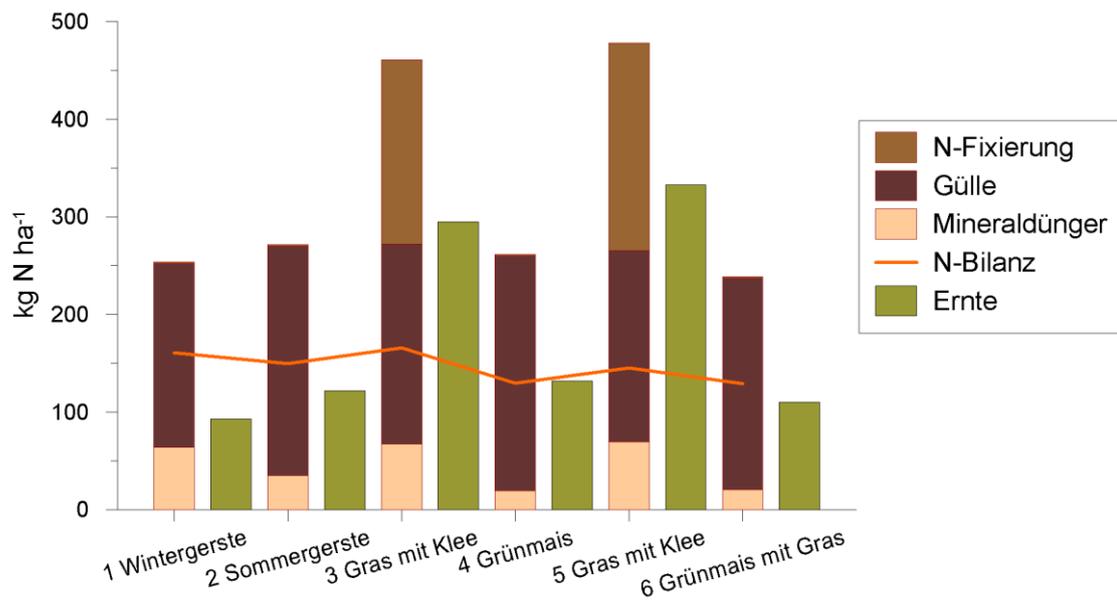


Abbildung 4: Gebiet 1 & 2 mit Landnutzung und Probenahmestandorten. Abbildung geändert nach Ladekarl et al. (Ladekarl et al.), Blicher-Mathiesen et al. (Blicher-Mathiesen et al. 2010).

In Abbildung 5 (als Tabellenform im Anhang) ist das landwirtschaftliche N-Budget für Gebiet 2 im Jahr 2011 dargestellt. Die Anwendung von Stickstoffdüngung erfolgte durch Mineraldünger, Gülle und N-Fixierung durch hierfür angesäte Pflanzen. Werte für Niederschlag und Saatgut sind für 2011 noch nicht bekannt. Für Gebiet 1 ist für 2011 kein landwirtschaftliches N-Budget verfügbar.



**Abbildung 5: Landwirtschaftliches N-Budget für Gebiet 2 in 2011.** Dargestellt sind die Standorte Feld 1 – 6, mit jeweiligem Anbau, N-Eintrag und N-Entfernung durch Ernte. Die N-Fixierung in Feld 1, 2, 4 und 6 beträgt  $2 \text{ kg N ha}^{-1}$ . Die N-Bilanz gibt die Differenz zwischen N-Eintrag (ohne Niederschlag und Saatgut) und Ernte wieder (Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012).

## Fjorde

Der Randers Fjord, in den das Gebiet 1 entwässert, ist 27 km lang, mit einer mittleren Tiefe von 1,6 m und einer maximalen Tiefe von 7 m. Er beginnt bei der Stadt Randers und fließt bei Udbyhøj in das Kattegat. In seinem Verlauf zeigt sich ein Salinitätsgradient von 0 bis 18. Die überwiegende Menge an Süßwasser wird durch den Fluss Gudenå eingetragen (Atkins & Burdon 2006). Das Wasservolumen des Fjords beträgt etwa 3 % des jährlichen Süßwassereintrages (Nielsen et al. 2001). Die mit 7 m tiefste Stelle ist die Fahrinne. Sie ist ein stets geschichteter Wasserkörper. Aber auch Bereiche des Fjordes mit weniger als 2 m Tiefe weisen eine Schichtung auf (Nielsen et al. 2003).

Der Limfjord, in den Gebiet 2 entwässert, ist ein flacher Sund mit 180 km Länge, einer mittleren Tiefe von 4,5 m und einer maximalen Tiefe von 24 m. Durch Verbindungen zu Nordsee und Kattegat besteht ein dauerhafter horizontaler Salinitätsgradient von 32 - 34 an der Westseite zu 19 – 25 an der Ostseite. Der Wasserhaushalt ist durch eine Wechselwirkung aus Nordsee- und Flusswasser geprägt. Der Netto Wassertransport ist von West nach Ost gerichtet und beträgt 8,7 km<sup>3</sup> verglichen zu 7,1 km<sup>3</sup> Wasservolumen. Durch Flüsse werden 2,4 km<sup>3</sup> Süßwasser eingetragen (Riemann & Hoffmann 1991; Hofmeister et al. 2009). Im Verlauf des Limfjord gibt es mehrere Verengungen, Inseln und Becken. Lovns Bredning ist das Becken in welches Lerkenfeld Å entwässert. Es ist ein stark geschichteter Wasserkörper mit mittlerer Tiefe von 4,6 m (Maar et al. 2010).

## 2.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte von Mai bis September 2011. Bei beiden Einzugsgebieten handelt es sich um langjährige Monitoringareale, in denen Boden-, Fluss- und Grundwasser mit Hilfe von Mitarbeitern der dänischen Umweltbehörde entnommen wurden (Abbildung 4). Jeder Bodenwasserstandort besteht aus 10 Saugkerzen, mit denen, auf einer Fläche von etwa 100 m<sup>2</sup> über den Standort verteilt, in einer Tiefe von etwa einem Meter Probenwasser entnommen wurde.

An fünf Standorten wurde in G1 am 07. und 15. Juni, sowie am 21. September Bodenwasser entnommen. Jeweils an drei landwirtschaftlich genutzten Feldern (Feld 1 - 3), einer Weide und einem überwiegend 90-jährigen Buchenmischwald. Die entnommenen Volumina variieren je Saugkerze von 10 – 240 mL.

In G2 wurden am 23. Mai und 13. September Bodenwasser an sechs Standorten (Feld 1-6) mit einem Volumen von 8 bis 100 mL entnommen. Grundwasserproben (500 mL bis 2 L) konnten mit Hilfe von Grundwasserlanzen am 31. Mai an 12 Standorten gewonnen werden. Dränwasser (09. Juni und 14. September) konnte aus der Ablauföffnung eines drainierten Feldes mit einem 5 L Kanister abgefüllt werden.

Wasser der Bäche Horndrup Bæk (G1) und Odder Bæk (G2) wurde am Ausfluss der Einzugsgebiete mit einem 5 L Kanister an der Oberfläche genommen (07. Juni bzw. 9. Juni und 14. September). Weiter wurde am Horndrup Bæk durch einen permanenten automatischen Probennehmer jede Stunde ein Volumen von 75 mL genommen und pro

Tag gesammelt. Im Zeitraum 27. Mai bis 22. Juni stand für jeden zweiten Tag ein Volumen von etwa 100 mL zur Verfügung.

Die Probenahme an den Flüssen Gudenå und Lerkenfeld Å, sowie an drei Standorten an Randers Fjord und Limfjord fand am 13. September statt (Abbildung 3). 5 L Kanister mit Fluss- und Fjordwasser wurden jeweils in 30 cm Tiefe gefüllt.

Zusammenfassend sind die Standorte der Probenahme in Abbildung 6 dargestellt.

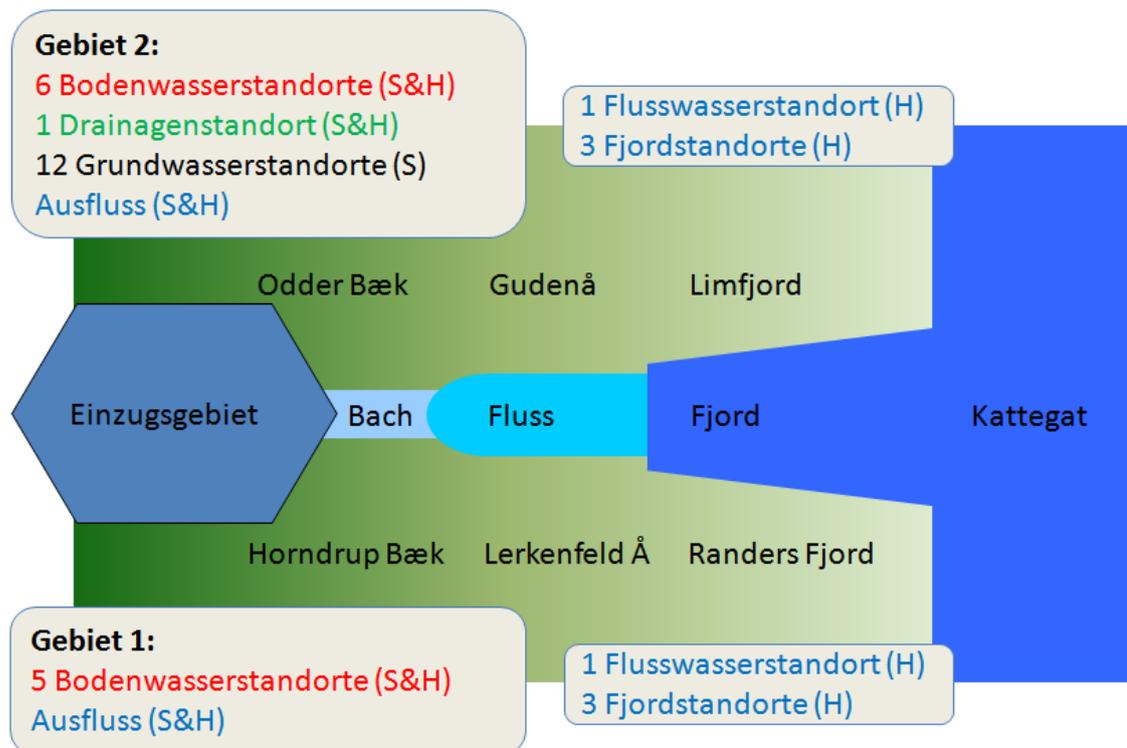


Abbildung 6: Zusammenfassende Darstellung der untersuchten Standorte. S und H zeigen den Zeitpunkt der Probenahme an. S = Sommer, H = Herbst.

### 2.3 Analytische Methoden

Grund-, Drän- und Flusswasser wurden über geglühte GF-F Filter (Whatman®, 4h bei 450°C, ø 25 mm) filtriert. Das filtrierte Volumen betrug 250 mL. Das Bodenwasser wurde nicht filtriert.

### 2.3.1 Nährstoffbestimmung

Alle Proben wurden auf ihre Konzentration von Nitrat, Nitrit, Ammonium und Phosphat untersucht. Bei ungenügenden Probenvolumina wird eben genannte Rangfolge eingehalten und eventuell konnten die letztgenannten Analysen nicht durchgeführt werden.

#### $\text{NO}_{2/3}^-$

Die Bestimmung der  $\text{NO}_{2/3}^-$  Konzentration der Proben erfolgte in Duplikaten mit Hilfe der Spongy Cadmium Methode (Jones 1984). Hierfür wurde der Probe Ammoniumchlorid-Puffer (pH ~8,5) und anschließend Spongy Cadmium zugefügt. Während darauffolgenden Schüttelns stellte der Cadmium-Proben-Kontakt die vollständige Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$  sicher. Die Lösung wurde möglichst cadmiumfrei überführt und ihr Farbreagenz B zugegeben. Hierdurch wurde eine des Nitritgehaltes äquivalente Menge an rotem Azofarbstoff gebildet. Gegen Milli-Q als Blindwert konnte die Messung der Extinktion photometrisch (Shimadzu UVmini-1240) bei 543 nm erfolgen.

Proben mit  $\text{NO}_{2/3}^-$  Konzentrationen größer  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  wurden mit Milli-Q verdünnt bis ihre Extinktion im Bereich der Eichgerade anzutreffen war. Die Detektionsgrenze beträgt  $\pm 0,033 \mu\text{mol L}^{-1}$  bei einer Messgenauigkeit von  $\pm 0,011 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Die Konzentration an Nitrit in der Probe wurde nach Grasshoff (1999) an nicht reduzierten Proben bestimmt. Die Zugabe von Sulfanilsäureamid-hydrochlorid und N-(1-naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid führte zur Bildung des roten Azofarbstoffes. Konzentrationen bis  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  können mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  gemessen werden.

Um die Menge an Nitrat zu berechnen, wurde die Nitritkonzentration von der Konzentration an  $\text{NO}_{2/3}$  abgezogen.

#### Ammonium

Eine Doppelbestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte nach Koroleff (Grasshoff & Kremling 1999). Bei Vorhandensein von Ammoniak wurde durch Zugabe von Phenol und Trion in leicht alkalischer Lösung Indophenolblau gebildet und bei 630

nm gegen Milli-Q am Spektrometer (Shimadzu UVmini-1240) gemessen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , die Präzision bei  $\pm 0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

### Phosphat

Den Proben wurde nach Murphy et al. (Murphy & Riley 1962) eine Mischreagenz aus Molybdat, Antimonyl-kalium-tartrat und 50 %iger Schwefelsäure zugegeben. In saurem Milieu reagierten Phosphationen mit Molybdat zu Heteropolymolybdänphosphorsäure, die mittels Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert wurden. Antimon-III-chlorid förderte diese Reduktion. Der Farbstoff Molybdänblau wurde photometrisch (Shimadzu UVmini-1240) gegen Milli-Q bei 885 nm gemessen. Die Exaktheit dieser Methode liegt bei  $\pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  mit einer Nachweisgrenze von  $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

### 2.3.2 Messung von stabilen Isotopen

Bei der Massenspektrometrie von Isotopenverhältnissen wird das Verhältnis von schwerem zu leichtem Isotop im Vergleich zu einer bekannten Referenzsubstanz gemessen. Diese Verhältnismessung ist exakter als die Unterschiede der absoluten Abundanzen der Isotope. Die Angabe der Isotopenverhältnisse erfolgt als  $\delta$ -Wert in Promille. Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessenen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff lauten die Formeln:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left[ \frac{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}_{(\text{Probe})}}{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}_{(\text{Referenz})}} - 1 \right] * 1000$$

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

$$\delta^{18}\text{O} [\text{‰}] = \left[ \frac{^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}_{(\text{Probe})}}{^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}_{(\text{Referenz})}} - 1 \right] * 1000$$

Um eine internationale Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Isotopenlaboren gewährleisten zu können, werden alle Standardsubstanzen relativ zu internationalen Standards oder Referenzen kalibriert. Die  $\delta$ -Werte dieser Substanzen werden als Nullwerte gesetzt. Für Stickstoff ist dies atmosphärischer  $\text{N}_2$  (Mariotti 1983). Für Kohlenstoff ist der Bezugsstoff ein nicht mehr vorhandenes Kalksteinfossil aus der Kreidezeit „Pee Dee Belemnite“ (Craig 1957) und Vienna Standard Mean Ocean Water

(VSMOW) für Sauerstoff (Craig 1961). Die in dieser Arbeit genutzten Standards sind bei der jeweiligen Methode aufgeführt.

### 2.3.3 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ in $\text{N}_2\text{O}$ aus Nitrat

Für die Messung der  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Nitrat wurde die Denitrifizier-Methode (Sigman et al. 2001; Casciotti et al. 2002) angewandt. Diese Methode basiert auf der massenspektrometrischen Messung der Isotopenverhältnisse von zu  $\text{N}_2\text{O}$  reduziertem Nitrat. Zur Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  wurde das Bakterium *Pseudomonas aureofaciens* genutzt, da es keine  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktase besitzt und stets eine unvollständige Denitrifikation nur bis zu  $\text{N}_2\text{O}$  durchführt.

Einzelne Kolonien des Bakteriums *Pseudomonas aureofaciens* wurden zum Anwachsen in ein mit Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat angereichertes Nährmedium gegeben. Nach erfolgter Inkubation wurde die Kultur zentrifugiert, die über den Zellpellets verbliebene Flüssigkeit dekantiert und zur Weiterverwendung 62 Milliliter (mL) Medium ohne Stickstoffquelle zugegeben. Dies entsprach einer 10-fachen Konzentration der Bakterienzellen. So wurde gewährleistet, dass  $\text{NO}_3^-$  vollständig zu  $\text{N}_2\text{O}$  umgesetzt wird. Je 2 mL der Lösung wurden auf insgesamt 31 20 mL Glasgefäße verteilt. Jedes Gefäß stand dabei für eine Analyse. Die Glasgefäße wurden mit Septen gasdicht verschlossen und zur Entfernung des aus Nährmedium produzierten  $\text{N}_2\text{O}$  und restlichen  $\text{O}_2$  mit Helium bzw.  $\text{N}_2$  begast. Danach konnte die Wasserprobe als einzige N-Quelle umgesetzt werden. Für optimale Messungen wurde eine Nitratkonzentration zwischen 10 und 30 nmol zugegeben. Dies entsprach einer finalen Probengröße von 5 – 20 nmol  $\text{N}_2\text{O}$  und war somit gut detektierbar im Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS). Zur vollständigen Umwandlung des Nitrats zu  $\text{N}_2\text{O}$  wurden die Proben über Nacht inkubiert. Nach der Inkubation erfolgte eine Zugabe von 10N Natronlauge. Diese führte zu einem pH-Wert über 12, wodurch die Bakterien lysieren und die Reaktion abgebrochen wurde. Anschließend konnte die Messung im IRMS (Delta Plus Finnigan) erfolgen.

Die Probe wurde durch einen Autosampler entnommen und mit Helium als Trägergas (25 mL/min) versetzt. Der Gasstrom gelangte zur Entfernung von Wasser bzw.  $\text{CO}_2$  in einen Nafion-Trockner und eine chemische Falle für  $\text{CO}_2$  (Phosphorpentaoxid bzw. Ascartit). Nachfolgend erreichte die Probe eine in flüssigen Stickstoff getauchte

Kühlfalle (-196 °C). Dort frieren das N<sub>2</sub>O, sowie das restliche CO<sub>2</sub> und Wasser. Die nicht kondensierten Gase N<sub>2</sub> und Helium entweichen aus dem System. Ein separater langsamerer Heliumstrom (3 mL/min) überführte die Probe zur Aufkonzentration in eine zweite Kühlmittelfalle mit kleinerem Volumen. Im nachfolgenden Gaschromatographen (20°C) wurden N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> getrennt, durchliefen einen weiteren Nafion-Trockner, bevor sie zur Messung ins IRMS gelangten. In der Ionenquelle des IRMS wurden die Gase ionisiert, beschleunigt und als Strahl gebündelt. Die Molekülonen passierten ein Magnetfeld und erfuhren abhängig ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses eine unterschiedlich starke Ablenkung, wodurch sie getrennt voneinander auf einen Kollektor trafen. Die detektierten Ionen wurden zu elektrischen Impulsen umgewandelt und verrechnet.

Alle Isotopenverhältnisse wurden gegen ein N<sub>2</sub>O Referenzgas gemessen. Als Blindwert diente ein gleich behandeltes Glasgefäß ohne Probenzugabe. Zur Korrektur der Isotopenwerte wurden internationale Standards mitgemessen. Diese waren IAEA-N3:  $\delta^{15}\text{N} = 4,69 \text{ ‰} \pm 0,09$  gegen atmosphärisches N<sub>2</sub>;  $\delta^{18}\text{O} = 25,6 \text{ ‰} \pm 0,2$  vs. VSMOW und USGS 34:  $\delta^{15}\text{N} = -1,8 \text{ ‰} \pm 0,2$  vs. atmosphärisches N<sub>2</sub>;  $\delta^{18}\text{O} = -27,9 \text{ ‰} \pm 0,6$  vs. VSMOW (Böhlke et al. 2003). Zur zusätzlichen Überprüfung, ob der Sauerstoffaustausch zwischen H<sub>2</sub>O und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> unter fünf Prozent liegt, wurde ein Standard mit <sup>18</sup>O-angereichertem Wasser genutzt. Die Genauigkeit der Methode liegt bei  $\pm 0,86 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\pm 1,41 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O}$ .

#### **2.3.4 Partikulärer organischer Kohlenstoff, partikulärer organischer Stickstoff, C/N-Gehalte und $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werte**

Für jede Probe standen mindestens zwei Filter zur Analyse von POC und PON zur Verfügung. Die eingefrorenen Filter wurden bei 60 °C getrocknet. Damit in den Proben enthaltene Karbonate zu keiner falschen Berechnung des POC sowie dessen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führten, mussten vor weiteren Schritten die Karbonate aus den Proben entfernt werden. Hierfür wurden die Filter über rauchender Salzsäure in einem Exsikkator gesäuert, wodurch Karbonate zu Calciumchlorid und CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden. Die Filter wurden noch einmal bei 60 °C getrocknet, in Zinnschiffchen verpackt, zu Pellets gepresst und in den Autosampler des Elementaranalysators (Carlo Erba EA 1108) gegeben.

Da die Messung der stabilen Isotopenverhältnisse bei Gasen erfolgte, musste das organische Material auf den Filtern in einen gasförmigen Zustand überführt werden. Hierfür gelangte die Probe aus dem Autosampler in den auf 1020 °C erwärmten Oxidationsofen. Durch gleichzeitige Zufuhr von O<sub>2</sub> kam es zur sogenannten „Flash Combustion“ mit Temperaturen bis zu 1800 °C. Mittels dieses Brennverfahrens erfolgte eine sofortige und vollständige Oxidation der Probe und Umwandlung aller organischen und anorganischen Substanzen zu Kohlendioxid, Stickoxiden, Schwefeldioxid und Wasser. Die Verbrennungsprodukte wurden durch einen als Trägergas fungierenden Heliumstrom (80 ml/min) in einen Reduktionsofen mit elementarem Kupfer weitergeleitet, in dem die Stickoxide zu N<sub>2</sub> reduziert wurden. Nachfolgend passierte der Gasstrom Phosphorpentaoxid, welches das Wasser zurückhielt. Die Gase N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurden in einer Gaschromatographiesäule aufgetrennt und eine Unterprobe der Gase in das Massenspektrometer (Finnigan Delta S) transportiert. Die Messung der Ionenstrahlen erfolgte abhängig ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses wie bereits oben beschrieben.

Eine Kalibrierung der C- und N-Gehalte der Proben wurde mit dem organischen Standard Acetanilid (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO), welcher aus 10,36 % N und 71,09 % C besteht, durchgeführt. Zur Korrektur des Blindwerts wurden nicht benutzte Filter in Zinnschiffchen verpackt und gemessen. Für eine Kontrolle der Messgenauigkeit des Gerätes, sowie zur Erstellung eines Korrekturfaktors der  $\delta$ -Werte der Proben, war jede sechste Messung ein laborinterner Peptonstandard ( $\delta^{13}\text{C} = -22,12 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{15}\text{N} = 5,75 \text{ ‰}$ ). Die laborinternen Referenzgase werden regelmäßig gegen internationale Standards kalibriert. Als Referenz für die Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Werte sind dies für Stickstoff IAEA-N1:  $\delta^{15}\text{N} = 0,43 \text{ ‰} \pm 0,07$ ; und -N2:  $\delta^{15}\text{N} = 20,32 \text{ ‰} \pm 0,09$  vs. atmosphärisches N<sub>2</sub>. Für Kohlenstoff IAEA-C6:  $\delta^{13}\text{C} = -10,43 \text{ ‰} \pm 0,13$ ; und NBS 22:  $\delta^{13}\text{C} = -29,74 \text{ ‰} \pm 0,12$  vs. Pee Dee Belemnite. Die Exaktheit der Methode beträgt  $\pm 0,2 \text{ ‰}$ .

### 2.3.5 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ - und D/H-H<sub>2</sub>O

Die Analyse von  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ - und D/H-H<sub>2</sub>O wurde am „Stable Isotope Laboratory, SIL“ des Institutes für Geowissenschaften der Universität Stockholm (Schweden) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels Laserspektroskopie an einem Los Gatos

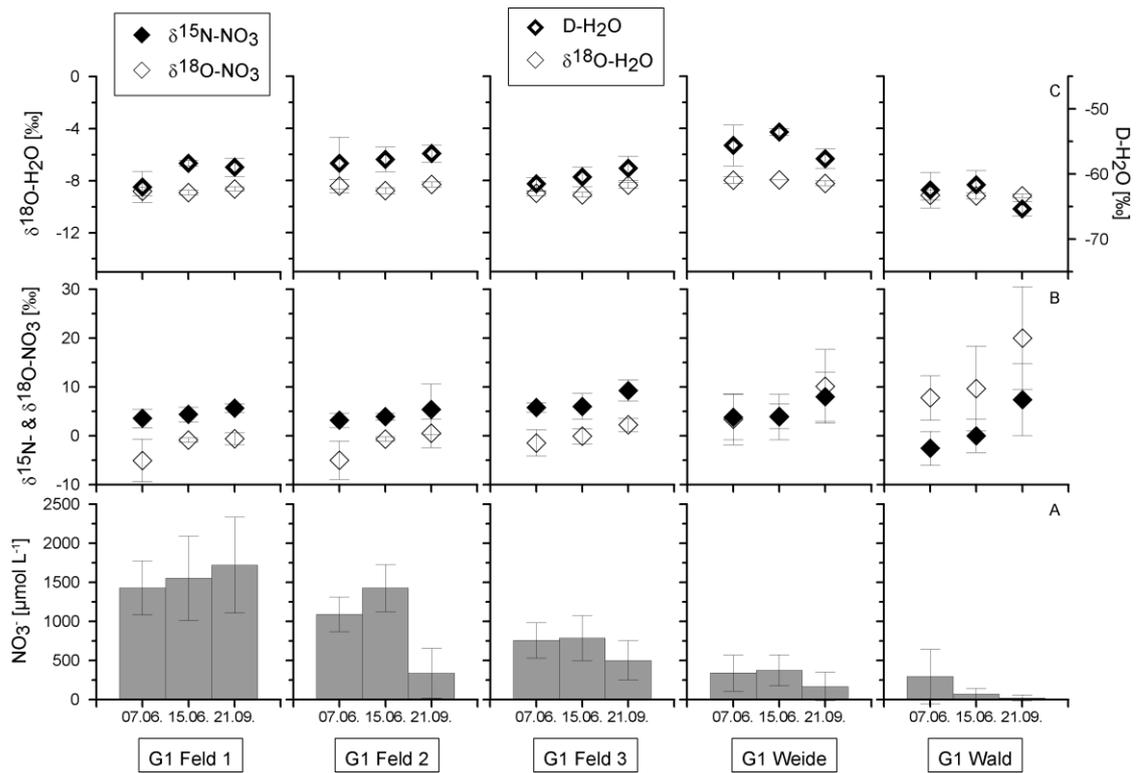
„Liquid Water Isotope Analyzer“ (LWIA DLT-100). Zunächst transportierte eine Pumpe einen getrockneten Luftstrom durch das LWIA, welche das Analysegerät reinigte und in ihm ein geringes Vakuum hinterließ. Die Probe wurde in einen auf 100 °C erhitzten Injektor eingespritzt und als Gas durch das vorherrschende Vakuum in das LWIA transportiert. Ein Laser, dessen effektiver Weg durch reflektierende Spiegel stark verlängert ist, bestimmte die Absorption der Probe. Diese wurde mit Gastemperatur, Druck und Wegstrecke des Lasers verrechnet und ergab ein Absorptionsspektrum für:  $^1\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}$  und  $^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}$ . Für jede Probe wurden acht Parallelen durchgeführt. Um eine Kontamination durch vorherige Proben zu verhindern, wurden die ersten drei Injektionen verworfen und aus Parallele vier bis acht ein Mittelwert gebildet. Zur Prüfung der Exaktheit der Werte erfolgte nach jeder fünften Probe die Messung von Standards. Im SIL der Universität Stockholm sind dies Eiswasser IV4 ( $\delta\text{D} = -326,82 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = -41,45 \text{ ‰}$ ), Leitungswasser KV3 ( $\delta\text{D} = -65,27 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = -8,25 \text{ ‰}$ ), sowie Leitungswasser KV5 ( $\delta\text{D} = -67,99 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = -8,34 \text{ ‰}$ ). Alle laborinternen Standards sind gegen VSMOW kalibriert. Anhand der Abweichungen der Standards wurde eine Korrektur der  $\delta$ -Werte der Proben durchgeführt. Die Präzision der Methode liegt bei 0,1‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  und 0,7 ‰ für  $\delta\text{D}$ .

## 3 Ergebnisse

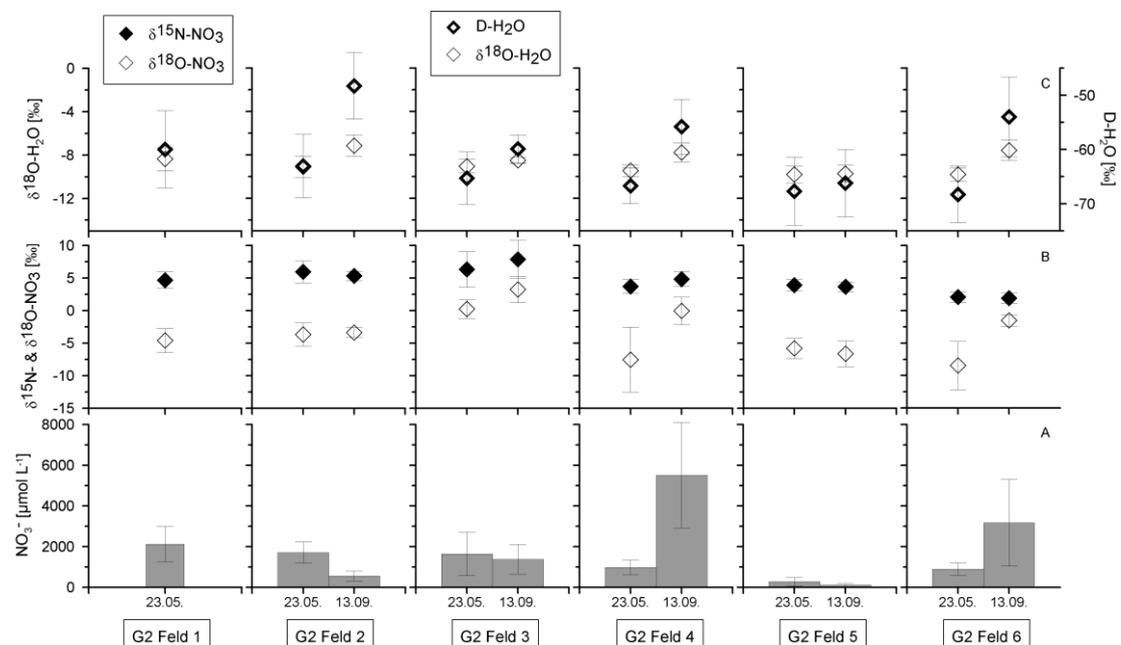
### 3.1 Bodenwasser

Die gemessenen Konzentrationen von Nitrat, Nitrit, Ammonium und Phosphat für beide Gebiete sind im Anhang in Tabelle 6 und Tabelle 7 dargestellt. In Gebiet 1 wurde die niedrigste Nitratkonzentration von  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Wald, die höchste mit  $1718 \mu\text{mol L}^{-1}$  in Feld 1 festgestellt. Sowohl die Nitrat-, als auch die Nitritkonzentrationen sind zu allen Probenahmezeitpunkten im Bodenwasser aller 3 Felder höher als bei Weide und Wald. Nitrit weist Anfang Juni mit  $19,98$  und  $39,56 \mu\text{mol L}^{-1}$  für Feld 1 und 2 sehr hohe Konzentrationen auf. Auch für Ammonium zeigen die Felder höhere Konzentrationen. Allerdings gibt es eine starke Variabilität zwischen den einzelnen Feldern. Mit  $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  wurde die niedrigste Ammoniumkonzentration im Wald gemessen. Die Phosphatkonzentrationen schwanken zwischen den Standorten von  $1,63$  bis  $14,09 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Bei allen Nährstoffen ist in den Mittelwerten eine Abnahme der Konzentrationen im Bodenwasser von Juni zu September zu erkennen. Die Nitratkonzentration sinkt von  $843 \pm 645$  Mitte Juni auf  $548 \pm 679 \mu\text{mol L}^{-1}$  im September. Innerhalb von G1 zeigen sich eine räumliche und zeitliche Variabilität der Nitratkonzentrationen (Abbildung 7). In Feld 1 steigt die Konzentration von Juni zu September. Bei den anderen Standorten in G1 nimmt die Konzentration von Sommer zu Herbst ab.

Auch die Isotopenwerte weisen eine hohe Variabilität auf (Abbildung 7). Die beiden  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Sommer sind mit  $-2,5 \text{ ‰}$  und  $-0,01 \text{ ‰}$  im Wald am geringsten. In Feld 3 sind zu allen Zeitpunkten die höchsten  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte. An allen Standorten sind die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Herbst höher als im Sommer. Die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte sind ebenfalls standortübergreifend im Herbst höher als im Sommer. Der Wald weist mit  $7,7 \text{ ‰}$ ,  $9,7 \text{ ‰}$  und  $19,9 \text{ ‰}$  die höchsten  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte und den höchsten Anstieg auf. Auf allen drei Feldern sind die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte geringer als in Weide oder Wald. Insgesamt zeigen sich, auch im Vergleich zu Weide und Wald, ähnliche  $\delta^{15}\text{N-}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte auf den Feldern. Die  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte schwanken gering zwischen  $-8$  und  $-9,2 \text{ ‰}$ . Mit Werten von  $-9,1 \text{ ‰}$  bis  $-9,2 \text{ ‰}$  sind sie im Wald etwas geringer als an den anderen Stationen. Auch Deuterium (D) weist mit  $-61 \text{ ‰}$  bis  $-65 \text{ ‰}$  im Wald die niedrigsten Werte auf. In Weide und Wald sinken die D-H<sub>2</sub>O Werte von Sommer zu Herbst. Im Gegensatz dazu steigen sie im selben Zeitraum auf den drei Feldern.



**Abbildung 7: Charakterisierung des Bodenwassers in Gebiet 1 im Sommer und Herbst 2011.** Dargestellt sind die Nitratkonzentration (A),  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte (B), sowie D-H<sub>2</sub>O und  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte (C) jeweils als Mittelwerte mit Standardabweichung.



**Abbildung 8: Charakterisierung des Bodenwassers in Gebiet 2 im Sommer und Herbst 2011.** Dargestellt sind die Nitratkonzentration (A),  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte (B), sowie D-H<sub>2</sub>O und  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte (C) jeweils als Mittelwerte mit Standardabweichung. Die Ordinate ist in (A) und (B) im Vergleich zu Abbildung 7 unterschiedlich skaliert.

Auch in Gebiet 2 zeigten sich eine räumliche und zeitliche Variabilität in den Nährstoffkonzentrationen im Bodenwasser (Tabelle 7). Für Feld 1 stehen keine Daten für September zur Verfügung. Die geringsten Nitratkonzentrationen im Bodenwasser sind mit  $289 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Mai und  $104 \mu\text{mol L}^{-1}$  im September in Feld 5. Die höchste Konzentration findet sich mit  $5517 \mu\text{mol L}^{-1}$  im September in Feld 4. In Feld 4 und 6 war die Differenz der Konzentration von Mai zu September groß (Abbildung 8). Im Herbst beträgt die Konzentration an Nitrat in Feld 4 mehr als das Fünf-, in Feld 6 mehr als das Dreifache als im Sommer. In Feld 2, 3 und 5 wird die Nitratkonzentration von Sommer zu Herbst geringer. Gemittelt für das gesamte Bodenwasser in G2 findet eine Erhöhung der Nitratkonzentrationen von  $1275 \pm 672$  im Sommer auf  $2147 \pm 2219 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Herbst statt. Sie liegen damit deutlich über den Bodenwasserkonzentrationen in G1 (Sommer:  $G1 763 \pm 470 \mu\text{mol L}^{-1}$ , Herbst:  $G1 548 \pm 679 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Die Nitritkonzentrationen sind im Vergleich zu G1 an allen Standorten gering und für Sommer und Herbst kleiner als in G1. Auch für Phosphat ist die Konzentration über den Zeitraum in G2 geringer. Die Konzentrationen an Ammonium sind in G1 im Sommer, in G2 im Herbst am höchsten.

Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte variieren zwischen 1,9 ‰ und 7,8‰ (Abbildung 8). Die niedrigsten Werte weist Feld 6 mit 2 ‰ bzw. 1,9 ‰, die höchsten Feld 3 mit 6,3 ‰ bzw. 7,8 ‰ auf. Von Sommer auf Herbst sinken die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte in Feld 2, 5 und 6, und steigen in Feld 3 und 4. Im Vergleich zu G1 ist die Variabilität der  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  der ackerbaulich genutzten Flächen etwa gleich, aber geringer in Bezug zu Weide und Wald. Die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte schwanken zwischen -7 ‰ und 3,2 ‰. Sie sinken von Sommer zu Herbst in Feld 5 und steigen in Feld 2, 3, 4 und 6. Der stärkste Anstieg, mit jeweils 7 ‰, ist in Feld 4 und 6 zu erkennen. In G1 findet nur im Wald ein stärkerer Anstieg statt. In den Feldern 4 und 6 in G2 befinden sich im Sommer auch die insgesamt niedrigsten, gemessenen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte. Der geringste Einzelwert in Feld 4 beträgt -14,8 ‰ und -17,1 ‰ in Feld 6. Die  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte in G2 reichen von -9,8 ‰ bis -7,13 ‰. Sie steigen in allen Feldern von Sommer zu Herbst an. Die D-H<sub>2</sub>O Werte steigen ebenfalls an allen Standorten mit der Zeit an. Die geringsten Werte zeigen sich im Sommer in Feld mit -68 ‰. Die höchsten im Herbst in Feld 2 -48 ‰. In Feld 2, 4 und 6 steigen die Werte stärker als an den anderen Stationen.

Zusätzlich wurde für Standorte die von der ersten Probenahme im Sommer (Für G1 wurde die erste Probenahme im Sommer ausgewählt, da sie zeitlich näher an der Probenahme in G2 liegt) zu September hin einen Abfall der Nitratkonzentration und einen Anstieg in den Isotopenwerten im Nitrat zeigen, der Anreicherungsfaktor  $\epsilon$  für  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  nach folgender Formel berechnet (nach Mariotti et al. 1988):

$$\epsilon = (\delta_S - \delta_{S0}) / \ln (s / s_0)$$

$\delta_S$  = delta Wert im Substrat in ‰ im Herbst

$\delta_{S0}$  = delta Anfangswert im Substrat in ‰ im Sommer

S = Konzentration im Substrat in  $\mu\text{mol}$  im Herbst

$s_0$  = Anfangskonzentration im Substrat in  $\mu\text{mol}$  Sommer

Die Anreicherungsfaktoren in Tabelle 2 zeigen eine starke Variabilität zwischen den einzelnen Standorten. Die höchsten Anreicherungsfaktoren sind in G2 Feld 3 mit -8,9 ‰ für  $\delta^{15}\text{N}$  und -17,18 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  zu sehen. Die niedrigsten Werte weist G1 Feld 2 mit -1,98 ‰ für  $\delta^{15}\text{N}$  und -4,92 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  auf. Im Wald betragen die Anreicherungsfaktoren -3,69 ‰ für  $\delta^{15}\text{N}$  und -4,54 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$ .

**Tabelle 2: Anreicherungsfaktor  $\epsilon$  für Bodenwasserstandorte in Gebiet 1 und 2.**

	Standort	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ [‰]
<b>G1</b>	<b>Feld 2</b>	-1,98	-4,92
	<b>Feld 3</b>	-8,53	-9,07
	<b>Weide</b>	-6,00	-9,68
	<b>Wald</b>	-3,69	-4,54
<b>G2</b>	<b>Feld 3</b>	-8,90	-17,18

### Unterschiede zwischen den Probenahmezeitpunkten für $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ gegen $\delta^{18}\text{O-NO}_3$

In Abbildung 9 und Abbildung 10 sind für die einzelnen Bodenwasserstandorte die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte gegeneinander aufgetragen dargestellt. Für jeden Standort ist die lineare Regression der  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte und das Bestimmtheitsmaß  $r^2$ , der Anteil der durch Regression erklärten Varianz, dargestellt. Ein hohes  $r^2$  zeigt sich nur für den Wald. An allen anderen Standorten ist kein linearer Zusammenhang zwischen den Isotopenwerten von  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  festzustellen.

Weiter wurde für jeden Standort mittels t-test untersucht, ob es für die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte signifikante Unterschiede zwischen den Probenahmezeitpunkten gibt (Tabelle 3). Laut Nullhypothese unterscheiden sich die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte an einem Standort im Sommer (für G1: 07.06.2011; für G2: 23.05.2011) und Herbst nicht signifikant voneinander. Das Signifikanzniveau wurde auf 5 % festgesetzt, somit kann die Nullhypothese bei einem p Wert geringer als 0,05 verworfen werden. Für G1 wurde die erste Probenahme im Sommer ausgewählt, da sie zeitlich näher an der Probenahme in G2 liegt.

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte sind in G1 in Feld 1, 3 und dem Wald in Sommer und Herbst signifikant verschieden. In Feld 2 zeigt sich ein signifikanter Unterschied in den  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ , aber nicht in den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten. Die Weide weist keine signifikanten Unterschiede auf. Im Wald ist die stärkste Erhöhung der  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte festzustellen. Weiter, ist im Wald die höchste Variabilität zwischen den Jahreszeiten in  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten zu erkennen.

In G2 zeigen sich an keinem Standort signifikante Unterschiede in den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten. Feld 3, 4 und 6 weisen im Herbst signifikant höhere  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte auf.

Im Wald sind, als einzigem Standort, zu keiner Zeit  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte kleiner als Null vorzufinden. In G2 gibt es keinen Standort mit  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten kleiner Null. In G1 gibt es diese Werte bei Feld 2, Weide und Wald.

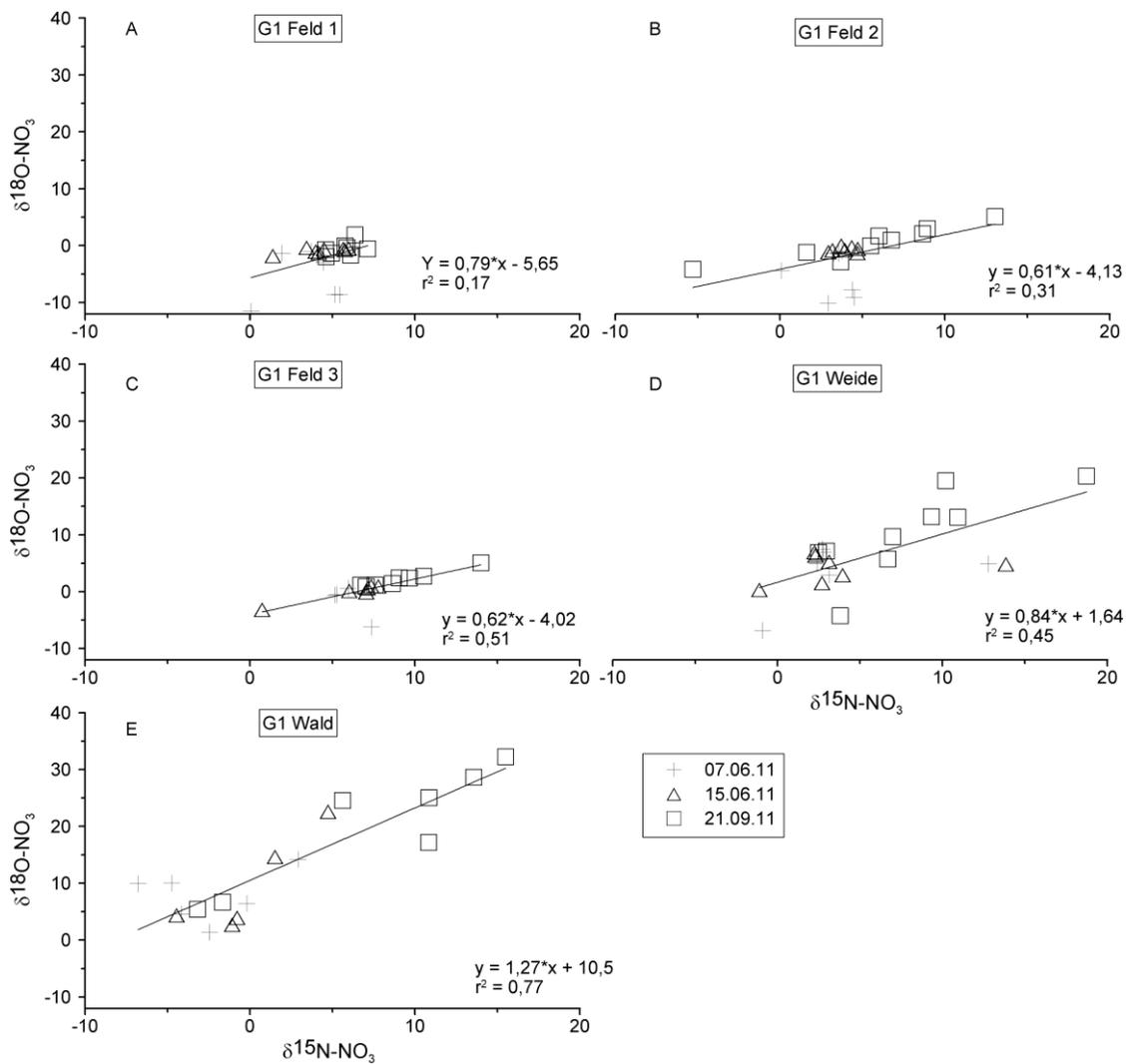


Abbildung 9: Unterschiede zwischen den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten für die Bodenwasserstandorte in G1. Die verschiedenen Probenahmezeitpunkte sind 07.06. (Kreuz), 15.06. (Dreieck) und 21.09. (Quadrat).

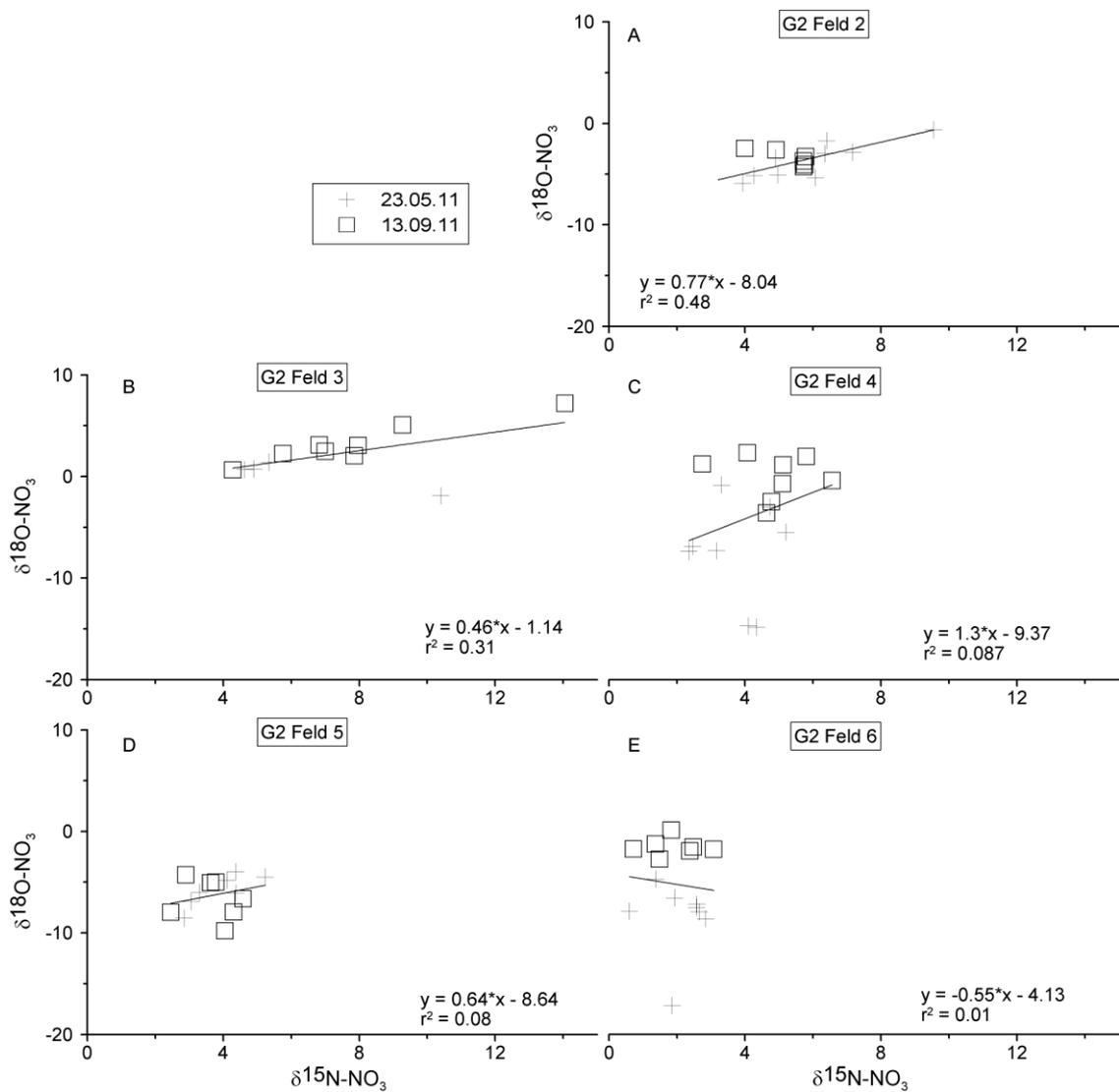


Abbildung 10: Unterschiede zwischen den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten für die Bodenwasserstandorte in G2. Die verschiedenen Probenahmezeitpunkte sind 23.05. (Kreuz) und 13.09. (Quadrat). Die Achsen sind im Vergleich zu Abbildung 9 unterschiedlich skaliert.

**Tabelle 3: Resultate des t-Tests für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte für Bodenwasserstandorte in G1 und G2. Freiheitsgrade (df), t-Statistik und die Wahrscheinlichkeit der Annahme der Nullhypothese (p) sind dargestellt. Für  $p < 0,05$  (fett dargestellt) unterscheiden sich die  $\delta$ -Werte in Sommer und Herbst signifikant voneinander. G2 Feld 1 ist nicht dargestellt, da keine Herbstwerte dafür vorliegen.**

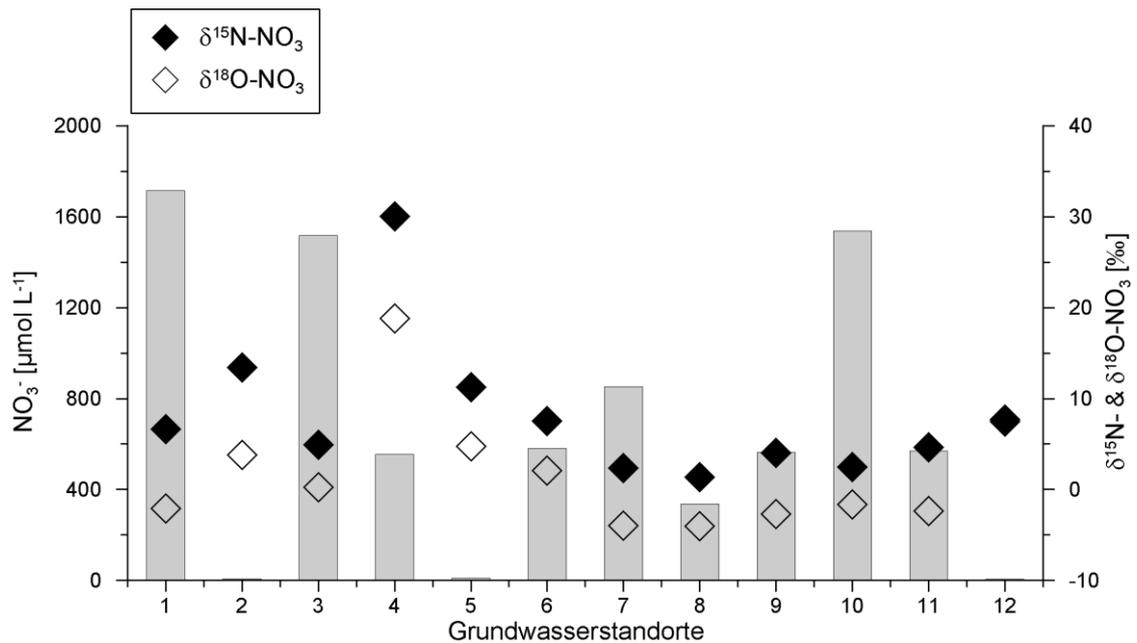
Standort		$\delta^{15}\text{N-NO}_3$			$\delta^{18}\text{O-NO}_3$		
		df	t	p	df	t	p
Gebiet 1	Feld 1	13	-2,82	<b>0,01</b>	13	-2,81	<b>0,01</b>
	Feld 2	14	-1,1	0,29	14	-3,2	<b>&lt;0,01</b>
	Feld 3	12	-3,2	<b>&lt;0,01</b>	12	-3,51	<b>&lt;0,01</b>
	Weide	13	-1,62	0,13	13	-1,9	0,08
	Wald	11	-2,62	<b>0,02</b>	11	-3,02	<b>0,01</b>
Gebiet 2	Feld 2	13	0,85	0,41	13	-0,35	0,73
	Feld 3	10	-0,89	0,39	10	-2,62	<b>0,03</b>
	Feld 4	14	-2,09	0,06	14	-3,9	<b>&lt;0,01</b>
	Feld 5	12	0,52	0,61	12	0,86	0,41
	Feld 6	13	0,36	0,73	13	-4,78	<b>&lt;0,01</b>

### 3.2 Drainagenwasser

Die Nitratkonzentration im Drainagenwasser von G2 sinkt von  $239 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Sommer auf  $104 \mu\text{mol L}^{-1}$  im Herbst (Tabelle 7). Zu beiden Jahreszeiten liegt die Ammoniumkonzentration etwa gleichbleibend bei  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Phosphat im Drainwasser erhöht sich von  $0,81$  auf  $7,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Die Ammonium- und Phosphatkonzentrationen sind im Drainwasser höher als an allen Bodenwasserstandorten in G2. Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte sind im Mittel bei  $10,06 \pm 0,75 \text{ ‰}$  bzw.  $1,58 \pm 1,06 \text{ ‰}$ .

### 3.3 Grundwasser

Die im Mai 2011 an zwölf Grundwasserstandorten in G2 gemessenen Nitratkonzentrationen zeigen hohen Schwankungen zwischen den einzelnen Grundwasserstandorten (Abbildung 11). Im Mittel beträgt die Nitratkonzentration  $687 \pm 608 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tabelle 7).



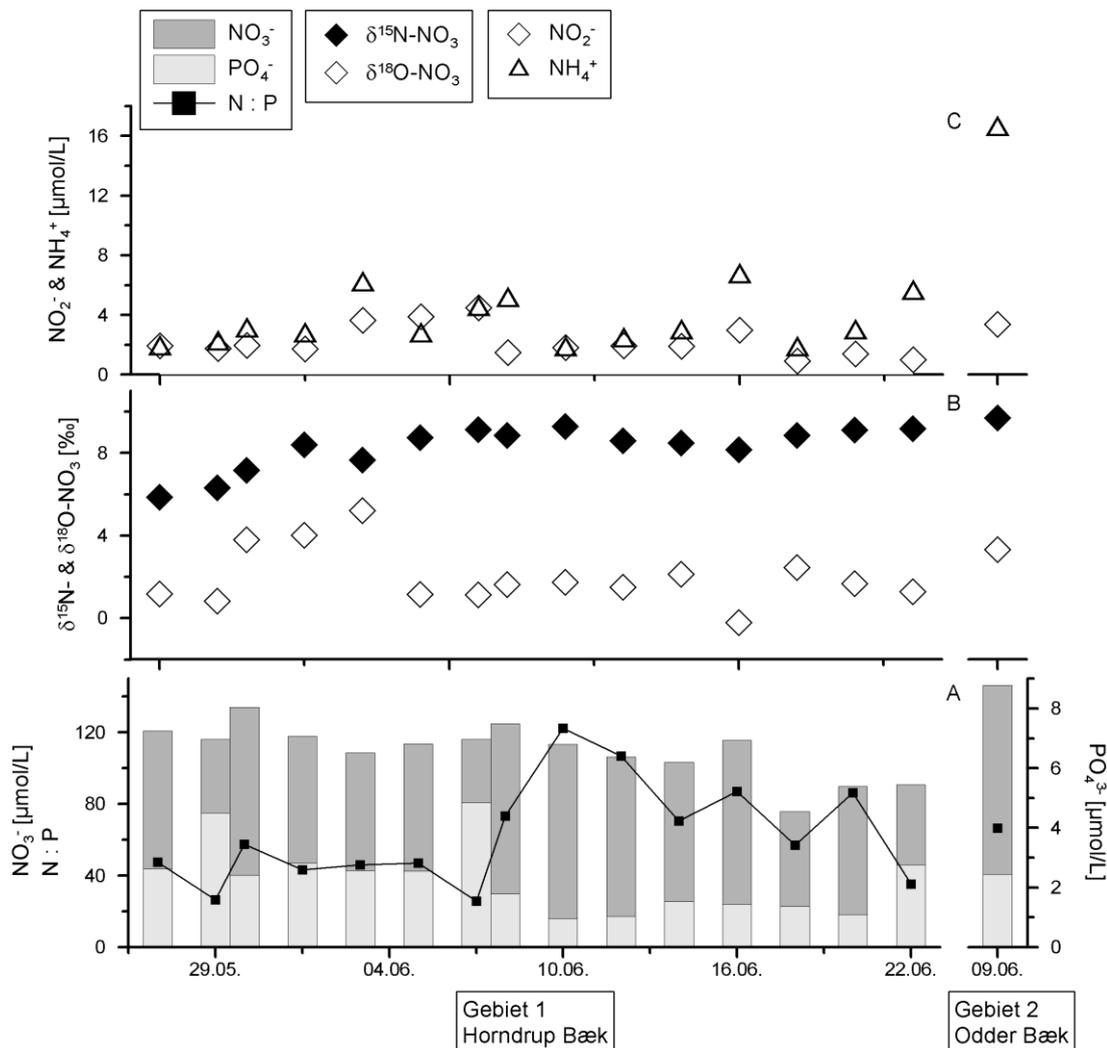
**Abbildung 11: Darstellung der Grundwasserstandorte in Gebiet 2. Abgebildet sind die Nitratkonzentrationen,  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte für die einzelnen Standorte. Alle Werte sind vom 31.05.2011. Die Lage der einzelnen Grundwasserstandorte findet sich in Abbildung 4. An Standort 12 liegen die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte übereinander.**

An Standort 12 zeigt sich mit  $5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  die niedrigste Konzentration an Nitrat in Grundwasser. Die höchste findet sich mit  $1713 \mu\text{mol L}^{-1} \text{NO}_3^-$  an Standort 1. Die Nitritkonzentration liegt gemittelt über alle Standorte bei  $1,13 \pm 2,84 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Ammonium schwankt zwischen den Standorten von  $1,76$  bis  $11,44 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Am höchsten liegt der Wert an Standort 12 (nicht abgebildet). Die mittlere Ammoniumkonzentration beträgt  $3,3 \pm 2,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Für Phosphat liegt sie bei  $7,04 \pm 7,54 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Am niedrigsten an Standort 6 mit  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  und am höchsten an Standort 5 mit  $29 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Grundwasser (Abbildung 11) liegen im Mittel bei  $8 \pm 7,8 \%$ . Mit  $1,3 \%$  am niedrigsten an Standort 8 und mit  $30 \%$  am höchsten an Standort 4. Die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte sind mit  $-4 \%$  und  $18 \%$  ebenfalls am geringsten an Standort 8 und am höchsten an Standort 4. Der Mittelwert liegt bei  $1,7 \pm 6,6 \%$ .

### 3.4 Ausfluss Gebiet 1 und 2

Zwischen dem 27.05. und 22.06.2012 variieren die Nitratkonzentrationen im Ausfluss aus G1 Horndrup Bæk zwischen  $75 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $134 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Abbildung 12). Am 09.06.2012, etwa in der Mitte dieses Zeitraumes, führt der Ausfluss aus G2 142  $\mu\text{mol NO}_3^- \text{L}^{-1}$ . Die Konzentration aus G1 ist zu jedem Zeitpunkt geringer als der Einzelwert aus G2.



**Abbildung 12: Ausfluss aus Gebiet 1 und 2 im Juni 2012. Dargestellt sind  $\text{NO}_3^-$ , N:P und  $\text{PO}_4^{3-}$  (A),  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  (B), sowie  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NH}_4^+$  (C). Für G1 (Horndrup Bæk) ist eine Zeitspanne von 27.05. bis 22.06.2012, für G2 (Odder Bæk) ein Einzelwert vom 09.06.2012 dargestellt. Das N:P Verhältnis errechnet sich aus  $\text{DIN}:\text{PO}_4^{3-}$ .**

Das N:P-Verhältnis in G1 schwankt zwischen 25 und 122. Die kurzfristigen Schwankungen sind hauptsächlich durch die Phosphatkonzentration verursacht. Am höchsten liegt die Konzentration am 10.06. mit  $4,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ , am geringsten am 07.06.

mit  $0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Der Ausfluss aus G2 liegt mit  $2,4 \mu\text{mol PO}_4^- \text{L}^{-1}$  und einem N:P von 66 zwischen den niedrigsten und höchsten Werten aus der Zeitserie von G1. Die Ammoniumkonzentrationen in G1 sind mit  $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  bis  $6,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  deutlich unter der Konzentration in G2 von  $16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Nitrit liegt mit  $3,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  in G2 in der Schwankungsbreite von  $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  bis  $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  der Werte in G1.

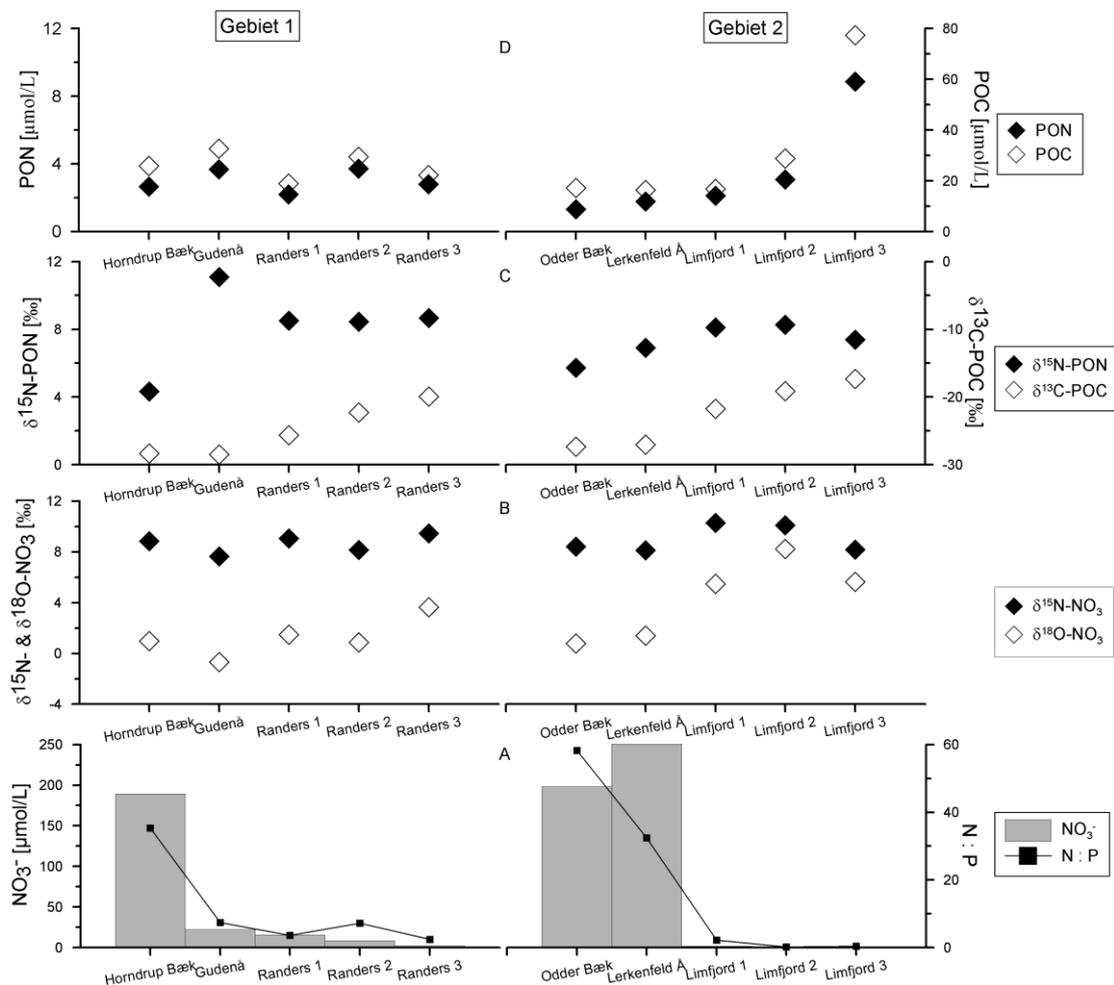
Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Horndrup Bæk steigen im Verlauf von Ende Mai zu Ende Juni von  $5,9 \text{‰}$  auf  $9,2 \text{‰}$  an. Höher ist der Wert im Odder Bæk mit  $9,7 \text{‰}$ . Der  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Wert für G2 beträgt  $3,3 \text{‰}$ . Für G1 variieren die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte zwischen  $-0,2 \text{‰}$  und  $5,2 \text{‰}$ . Wogegen die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Verlauf ansteigen, bleiben die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte zu Anfang und Ende der Zeitserie annähernd gleich. Allerdings steigen sie von 30.05. bis 03.06. um mehr als  $4 \text{‰}$  und sinken von 14.06. auf 16.06. um  $2 \text{‰}$ .

Die Nitratkonzentration im Ausfluss aus G1 Horndrup Bæk zeigt von Juni zu September eine Erhöhung auf  $189 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tabelle 6). Die Phosphatkonzentration ist mit  $5,46 \mu\text{mol L}^{-1}$  ebenfalls höher im September. Nitrit- und Ammoniumkonzentrationen sind im Herbst geringer als im Sommer. Die Nitratkonzentration ist im Sommer und Herbst deutlich geringer als der Mittelwert im Bodenwasser. Phosphat dagegen besitzt im Ausfluss höhere Konzentrationen als im Bodenwasser. Im Odder Bæk hat sich die Nitratkonzentration von  $142$  im Juni auf  $198 \mu\text{mol L}^{-1}$  im September erhöht (Tabelle 7). Die Ammoniumkonzentration sinkt von  $16$  auf  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Beide Werte sind höher als das gemessene Bodenwasser. Im Juni ist die Ammoniumkonzentration im Odder Bæk höher als im Drainagenwasser. Die Konzentration an Phosphat steigt von  $2,45$  auf  $3,62 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Zu beiden Zeitpunkten ist die Phosphatkonzentration im Odder Bæk geringer als im Horndrup Bæk (G1). Für Nitrat und Ammonium ist die Konzentration im Odder Bæk höher als im Horndrup Bæk.

### 3.5 Verlauf Ausfluss Einzugsgebiet bis Fjord

In beiden Gebieten findet im Verlauf vom Ausfluss des kleinskaligen Areals hin zum Fjord eine deutliche Abnahme in der Nitratkonzentration statt (Abbildung 13). In G1 erfolgt die höchste Abnahme von Bach zu Fluss. Bei G2 dagegen steigt die

Konzentration von Bach zu Fluss. Etwa 1 % der Flusskonzentration wurde im Limfjord gemessen.



**Abbildung 13: Verlauf Ausfluss Einzugsgebiet bis Ausfluss Fjord. Dargestellt sind für Gebiet 1 und 2 Nitrat und N:P (A),  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  (B),  $\delta^{13}\text{C-POC}$  und  $\delta^{15}\text{N-PON}$  (C), sowie POC und PON (D).  $\text{NO}_3^-$  Konzentrationen im Limfjord betragen im Verlauf 2,0, 0,5 und 0,9. Das N:P Verhältnis errechnet sich aus  $\text{DIN}:\text{PO}_4^{3-}$ .**

Das N:P Verhältnis sinkt in beiden Gebieten im Verlauf zum Fjord, wobei G2 in Bach und Fluss mit 58 und 32 ein deutlich höheres N:P Verhältnis aufweist. Alle Nährstoffkonzentration im Lerkenfeld Å sind höher als im Gudenå (Tabelle 6, Tabelle 7). Nitrat, Nitrit und Ammonium sinken von Limfjord 1 zu Limfjord 3. An allen drei Standorten im Limfjord ist die Phosphatkonzentration höher als die Nitratkonzentration. Im Randers Fjord ist an allen Standorten die Konzentration an Nitrat höher als an Phosphat. Ammonium ist am ersten Standort in beiden Fjorden mit  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  etwa gleich. Zu den Standorten Fjord 2 und 3 findet im Limfjord eine stärkere Abnahme an Ammonium statt.

In beiden Gebieten sinken die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte von Bach zu Fluss und steigen zum Fjord hin an. Die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte steigen, für Limfjord stärker als für Randers Fjord, ebenfalls zum Fjord hin an.

In G1 bleiben die PON und POC Konzentrationen im Verlauf in etwa gleich. Im Gegensatz zum Randers Fjord, findet für den Limfjord eine Zunahme in PON und POC statt.  $\delta^{13}\text{C-POC}$  steigt in beiden Gebieten an. Die  $\delta^{15}\text{N-PON}$  Werte zeigen ihren stärksten Anstieg von Bach zu Fluss in G1. Insgesamt ist aber in beiden Gebieten ein Ansteigen zum Fjord zu verzeichnen.

Zusammenfassend sind die Mittelwerte aller Proben für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  geplottet gegen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  in Abbildung 14 dargestellt. Das Bodenwasser in G1 zeigt höhere  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte und niedrigere  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte ohne die Daten aus dem Waldgebiet. Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte sind im Bodenwasser in G1 leicht höher als in G2. Die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte sind deutlich niedriger in G2. In beiden Gebieten weist das Bodenwasser die geringsten im Verlauf gemessenen  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte auf.

Den größten Bereich der Isotopenwerte aller Wasserarten zeigt das Grundwasser. Die Mittelwerte betragen  $8,0 \pm 7,8 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $1,7 \pm 6,6 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ . Die höchsten  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  wurden mit  $10,1 \pm 0,8 \text{ ‰}$  im Drainagenwasser gemessen.

Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte sind im Ausfluss aus G2 leicht höher als in G1. In beiden Gebieten sind die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte in den Ausflüssen höher als im nachfolgenden Fluss, aber geringer als an den Fjordstandorten.

Der Randers Fjord zeigt Mittelwerte von  $8,8 \pm 0,7 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $2,0 \pm 1,5 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ . Höhere Werte zeigen sich im Limfjord mit  $9,5 \pm 1,2 \text{ ‰}$  für  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $6,5 \pm 1,5 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ .

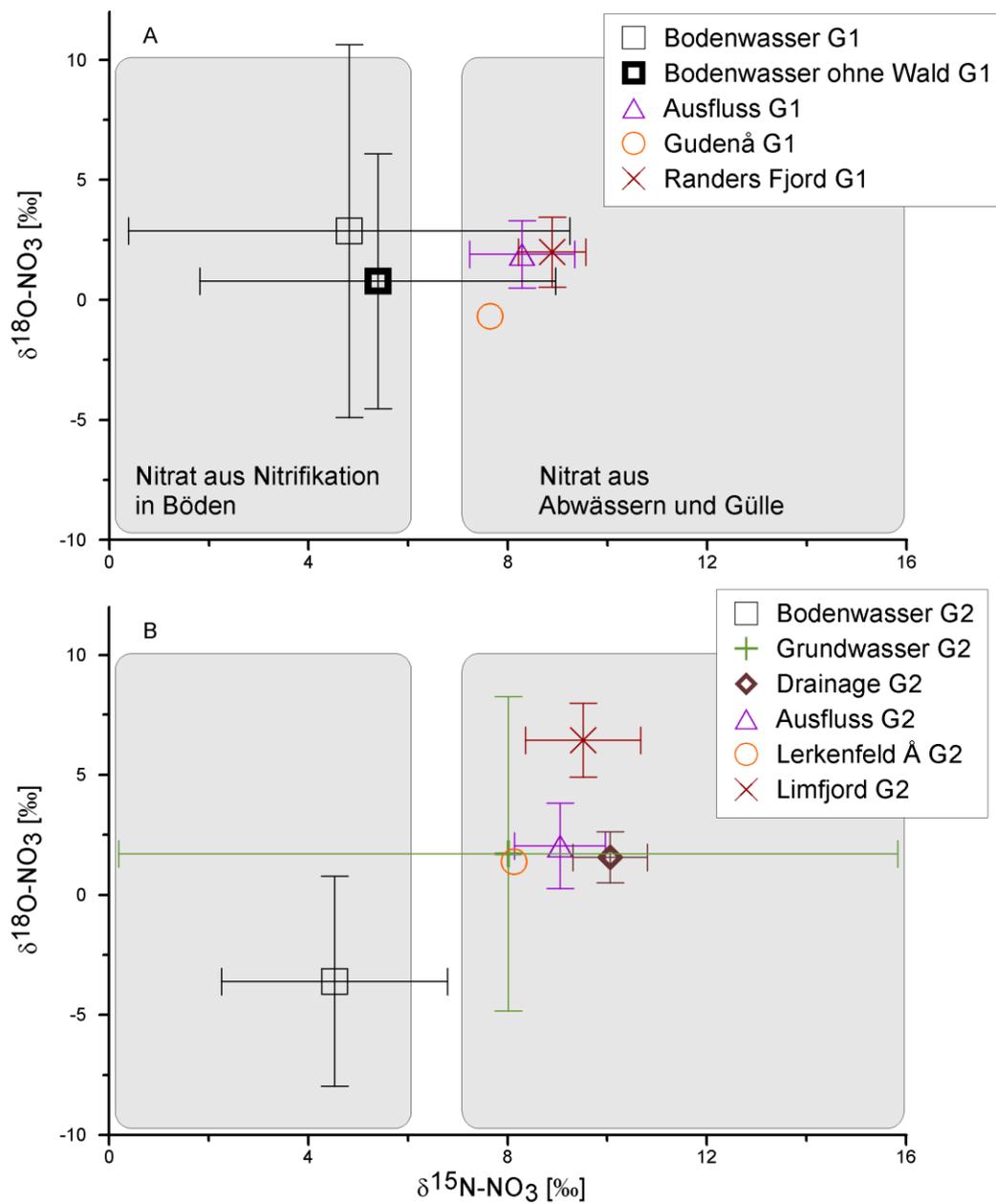


Abbildung 14:  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  geplottet gegen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  für Gebiet 1 (A) und 2 (B). Dargestellt sind die Mittelwerte aller Proben für Bodenwasser (Quadrat), Bodenwasser ohne Wald (fettes Quadrat), Grundwasser (Kreuz), Drainwasser (Raute), Ausfluss (Dreieck) und Fjord (Kreuz). Bei Gudenå und Lerkenfeld Å (Kreis) handelt es sich um Einzelwerte. In grau sind die Spannbreiten zweier möglicher Quellen abgebildet (nach Kendall et al. 2007; Nestler et al. 2011).

### 3.6 Salzgehalte der Fjordstandorte

Der Salzgehalt steigt in beiden Fjorden im Verlauf der Standorte an. Im Randers Fjord von 12,6 auf 17,9. Im Limfjord steigt die Salinität von 9,6 auf 24,6.

**Tabelle 4: Salzgehalt der Fjordstandorte**

	Salinität		Salinität
<b>Randers Fjord 1</b>	12,6	<b>Limfjord 1</b>	9,6
<b>Randers Fjord 2</b>	17,3	<b>Limfjord 2</b>	23,4
<b>Randers Fjord 3</b>	17,9	<b>Limfjord 3</b>	24,6

### 3.7 Niederschlag

Daten aus Niederschlägen stehen für den Untersuchungszeitraum 2011 nicht zur Verfügung (Thomas Ellermann, Danish Centre for Environment and Energy, Universität Aarhus, persönl. Mitteilung, 04.01.2012).

## 4 Diskussion

### 4.1 Kurze Historie in der Veränderung der Landnutzung in Dänemark

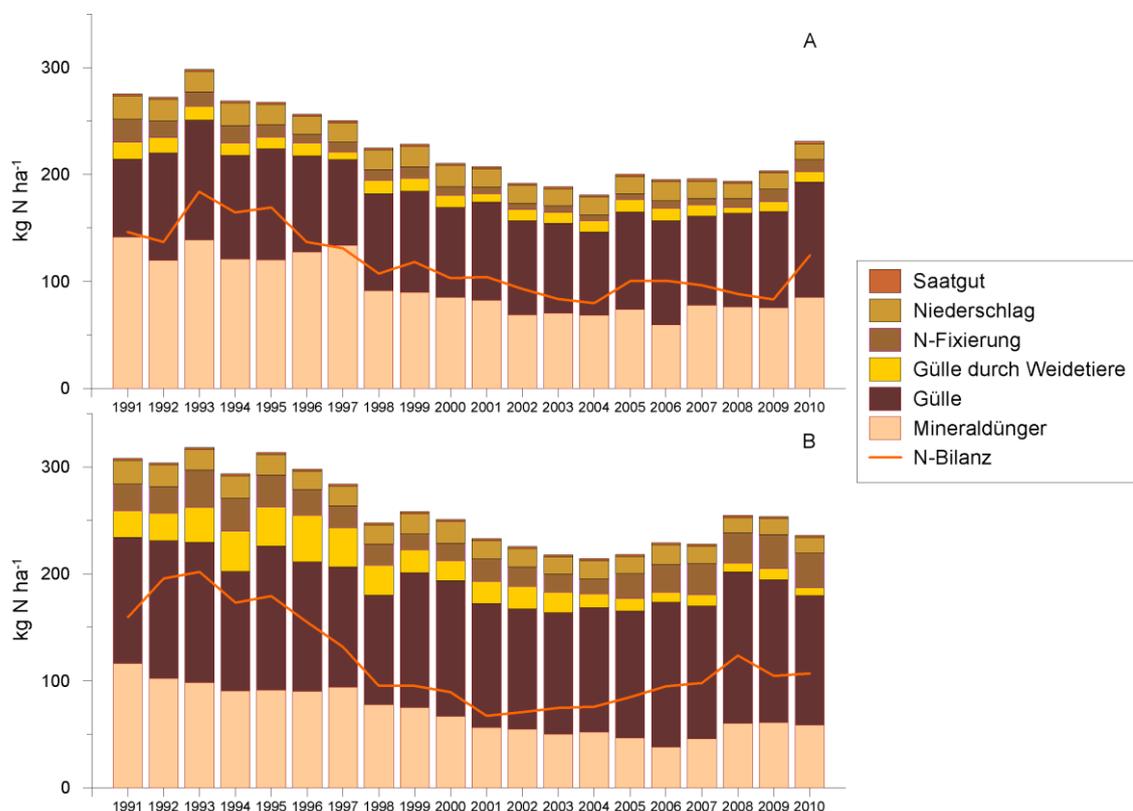
Verschiedene Studien haben Isotopensignaturen genutzt, um Stickstoffeinträge zu charakterisieren. Sie zeigen eine positive Korrelation zwischen  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten in Flüssen und dem prozentualen Anteil landwirtschaftlicher Nutzung in dessen Einzugsgebiet (Mayer et al. 2002; Voss et al. 2006; Kendall et al. 2007). Vor einer Einordnung der heutigen Situation anhand der in dieser Diplomarbeit gewonnenen Daten, erfolgt ein kurzer Rückblick auf die Veränderungen in der Landnutzung in Dänemark in den vergangenen Jahren.

Die dänische Landnutzung ist von landwirtschaftlichen Aktivitäten geprägt. Ihr prozentualer Anteil betrug von 2002 bis 2006 landesweit ca. 64 %. (Carstensen et al. 2006; HELCOM 2011). Mit 76 % im Jahr 1896 ist die Landwirtschaft der dominierende Faktor der Landnutzung der letzten 100 Jahre (Conley 2000). Ostseeweit zeigt nur Deutschland eine ähnlich intensive landwirtschaftliche Nutzung mit ebenfalls 64 % (HELCOM 2011). Innerhalb Dänemarks variiert die Nutzung der Fläche. Im östlichen Teil des Landes wird eher Getreide produziert, wogegen im Westen Tierhaltung dominiert (Conley 2000). Im Jahr 1995 wurden 11 Millionen Schweine, 2010 13 Millionen Schweine in Dänemark produziert (Conley 2000; HELCOM 2011). Im Einzugsgebiet der Ostsee werden nur in Polen, jedoch auf einer zehnmal größeren Fläche, mehr Schweine gehalten (HELCOM 2011). Hauptverursacht durch die Schweinehaltung, hatte Dänemark mit  $2400 \text{ kg N km}^{-2}$  (1989 - 1995) die höchsten flächenspezifischen N-Frachten in Europa (Paaby & Møhlenberg 1996; Conley 2000). Im Jahr 2006 waren es laut Helcom (HELCOM 2011)  $1700 \text{ kg N km}^{-2}$ . Trotz dieser Abnahme weist Dänemark damit die höchsten flächenspezifischen N-Frachten aller Ostseeanrainer auf. In Deutschland bzw. Polen waren es  $750 \text{ kg N km}^{-2}$ , respektive  $450 \text{ kg N km}^{-2}$  (HELCOM 2011).

Die Verabschiedung des ersten dänischen Aktionsplans mit Bezug zu Nährstoffabflüssen (NPo (Stickstoff, Phosphat und organisches Material) Action Plan) aus der Landwirtschaft fand im Jahr 1985 statt. Der wachsende Sauerstoffmangel in der dänischen Beltsee (Conley et al. 2002; Carstensen et al. 2006) und die großflächige Anoxie im Mariager Fjord 1997 (Fallesen et al. 2000), sorgten für eine landesweite Diskussion des Themas und führten zu der Verabschiedung weiterer dänischer

Aktionspläne zur Reduktion der Nährstoffabflüsse. Es wurden Maßnahmenpakete zur Reduktion der N-Frachten auf den Weg gebracht, die eine Umsetzung der EU Verordnungen wie der Nitrat- (Directive 91/676/EEC 1991) und der Wasserrahmenrichtlinie (Directive 2000/60/EC 2000) zum Ziel hatten. Laut Bewertung des zweiten Aktionsplans wurde in Dänemark zwischen 1985 und 2003 eine Verringerung der Nitratauswaschung um 48 % erreicht (Directive 2008/664/EC 2008)

Die Verordnungen der EU und Dänemarks Regierung sorgten und sorgen für Änderungen der landwirtschaftlichen Praxis (Conley 2000). Betrachtet man die N-Budgets in beiden Untersuchungsgebieten innerhalb der letzten 20 Jahre, ist eine Abnahme des landwirtschaftlichen N-Eintrages zu erkennen (Abbildung 15).



**Abbildung 15: N-Budget für Gebiet 1 (A) und 2 (B) in den Jahren 1991 - 2010. Die unterschiedlichen N-Einträge sind als Säulen dargestellt. Die N-Bilanz gibt die Differenz zwischen N-Eintrag und N-Entfernung durch Ernte wieder (Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012).**

Bei der Verwendung von Gülle ist in beiden Gebieten keine Änderung der Düngepraxis erkennbar. Die Reduktion der N-Einträge ist hauptsächlich auf eine Verringerung des Einsatzes an Mineraldünger zurückzuführen, wobei Unterschiede zwischen den

Gebieten festzustellen sind. In G2 erfolgte eine kontinuierliche Abnahme bis 2006, in G1 von 1997 bis 1998 ein Rückgang von 30 %. Seitdem ist die genutzte Menge gleichbleibend. Zusammenfassend gab es im Untersuchungsgebiet eine Reduktion der N-Bilanz, welche in den letzten Jahren allerdings eine Stagnation, wenn nicht sogar einen leichten Anstieg aufweist.

## **4.2 Einfluss der Landnutzung auf das Bodenwasser**

Nach der Höhe der N-Bilanz im Jahr 2010 (Abbildung 15), mit  $124 \text{ kg N ha}^{-1}$  für G1 und  $107 \text{ kg N ha}^{-1}$  für G2, kann nicht von einem signifikant höher mit Stickstoff belasteteren Gebiet gesprochen werden. Auch in den Jahren zuvor war die N-Bilanz beider Gebiete ähnlich. Trotzdem zeigen sich sehr unterschiedliche Konzentrationen im Bodenwasser zwischen G1 und G2. Die niedrigsten Konzentrationen wurden für G1 im Sommer, für G2 im Herbst gemessen. Für G1 zeigte sich eine leichte Reduktion, in G2 ein deutliches Ansteigen der Nitratkonzentration von Sommer zu Herbst. Weiter ist die Nitratkonzentration in G2 zu jedem Zeitpunkt höher als in G1. Aufgrund der Tatsache, dass nur im Jahr 2011 Untersuchungen durchgeführt wurden, ist es schwierig zu sagen, ob diese Gegensätzlichkeit zwischen den Gebieten jedes Jahr auftritt. Da es sich um Bodenwasser aus landwirtschaftlichen Flächen handelt, müssen die Änderungen in den Konzentrationen mit einer Verknüpfung von landwirtschaftlicher Nutzung, Düngieranwendung, Beschaffenheit der Böden und Bodenprozessen zusammenhängen.

Sandige Böden besitzen eine höhere Durchlässigkeit als lehmige Böden (Vagstad et al. 2004), was nicht die saisonalen Änderungen, aber die höheren Nitratkonzentrationen in den Proben aus 1 m Tiefe im grobkörnigeren Boden von G2 (87 % Sand) im Vergleich zu G1 (74 % Lehm) erklären kann, wenn Nitrat von den angebauten Pflanzen nicht aufgenommen wird und mit dem Bodenwasser unter die Wurzelzone vordringt (Deutsch 2005).

Für die beiden landwirtschaftlich genutzten Gebiete waren die größten Stickstoffquellen in der Vergangenheit Gülle und Mineraldünger (Abbildung 15, Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012). Wobei in G2 das Verhältnis von Gülle zu Mineraldünger mit 2,2:1 höher war als in G1 mit 1,2:1 (Mittelwerte für 2008-2010, Abbildung 15). Nitrat in Form von Mineraldünger ist auch weltweit nicht die Hauptform genutzten Düngers, sondern organischer Dünger (Böhlke 2002). Dies liegt

vor allem an den niedrigen Produktionskosten, wenn Viehzucht in räumlicher Nähe stattfindet (Deutsch 2005). Weiter wird organischer Dünger im Boden kontinuierlich von Mikroorganismen zu Ammonium umgesetzt. Abhängig vom C:N Verhältnis wird Ammonium aus organischer Quelle von Pflanzen oder Mikroorganismen aufgenommen oder freigesetzt und nitrifiziert. Bei einem C:N Verhältnis kleiner 20 wird Ammonium mineralisiert, bei C:N größer 25 durch Aufnahme entfernt (Schipper & Sparling 2010). Landwirtschaftlich genutzte Böden haben meist organisches Material mit einem C:N Verhältnis von 10-12, was für Nitrat aus der Oxidation von Ammonium spricht (Schipper & Sparling 2010). Kendall et al. (Kendall et al. 2007) zeigen  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte für Nitrat aus Nitrifizierung von -10 bis 5 ‰ bzw. -15 bis 15 ‰. Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  von  $5,3 \pm 3,6$  ‰ für G1 und  $4,5 \pm 2,3$  ‰ für G2, sowie  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  von  $0,8 + 5,3$  ‰ für G1 und  $-3,6 + 4,4$  ‰ für G2 liegen innerhalb dieser Spannbreite.

N-Fixierung durch das Enzym Nitrogenase sorgt für  $\delta^{15}\text{N}$  Werte in organischem Material von etwa 0 ‰ (Kendall et al. 2007), da keine Fraktionierung stattfindet und die atmosphärischen  $\delta^{15}\text{N}$  Werte abgebildet werden. In den letzten 20 Jahren war die N-Fixierung in G2 in jedem Jahr höher als in G1, was zu den geringeren  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten in G2 beitragen kann. Die höheren  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte in G1 können auf den höheren Anteil an angewandtem Nitrat aus Mineraldüngern zurückzuführen sein, welches  $\delta^{18}\text{O}$  Werte von 23,5 ‰ aufweist. Aber die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte werden wahrscheinlich durch  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte aus Nitrifizierung überlagert (Mengis et al. 2001; Deutsch 2005).

Innerhalb der Gebiete zeigt sich eine starke Variabilität in den Nährstoffkonzentrationen und Isotopensignaturen, die nur schwierig äußeren Einflüssen zuzuordnen sind. Daher werde ich mich im weiteren Verlauf auf die Bodenwasserstandorte beider Gebiete mit den meisten verfügbaren Daten konzentrieren. In **Gebiet 2** steigt im Mittel die Nitratkonzentration von Sommer zu Herbst an. Von den fünf untersuchten Feldern zeigt sich dies besonders bei Feld 4 und 6. In Feld 4 steigt die Konzentration um mehr als 500 %, in Feld 6 um mehr als 300 %. Die Felder 4 und 6 sind die Flächen mit dem geringsten N-Eintrag und niedrigsten N-Überschuss in 2011, weisen aber gleichzeitig die höchsten Nitratkonzentrationen im Bodenwasser auf. Dies scheint paradox, da Studien in Dänemark gezeigt haben, dass die Menge an Nitrat die ein Feld verlässt, sich mit steigender N-Bilanz erhöht (Simmelsgaard 1998). Das meiste im Boden verbleibende Nitrat aus Mineralisation und anschließender Nitrifizierung entsteht nach

der Ernte (Kirchmann et al. 2002). Feld 4 und 6 wurden aber erst nach Entnahme des Bodenwassers im Herbst abgeerntet. Auf beiden Feldern wurde Mais angebaut, in Feld 6 ab Juni zusätzlich Gras als Untersaat. Dieser Unterschied im Anbau begründet wahrscheinlich die geringere Nitratkonzentration im Herbst in Feld 6 im Vergleich zu Feld 4.

Für Feld 4 und 6 sind über den Zeitraum der Beprobung kaum Unterschiede in den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten, aber ein Ansteigen der  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte um 7 ‰ zu erkennen. Dies spricht für eine vergleichbare Düngung beider Flächen im Verhältnis von Gülle zu Mineraldünger von 10:1 (Abbildung 5). Da keine Fraktionierung in den  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten zu sehen ist, kann von einer konstanten Freisetzung von Ammonium und anschließender Nitrifizierung ausgegangen werden (Kendall et al. 2007). Bei Nitrifizierung im Boden nutzen Bakterien zwei Sauerstoffatome aus dem Bodenwasser und ein Sauerstoffatom aus der Atmosphäre (Amberger & Schmidt 1987). Aus den gemessenen  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werten berechnete theoretische  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte in Feld 4 und 6 zeigen dieses 2:1 Verhältnis nicht. In landwirtschaftlichen Böden durchgeführte Experimente mit markierten  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  zeigten für  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  aus Nitrifizierung höhere Anteile an Sauerstoffatomen aus dem Bodenwasser (Snider et al. 2010). In einer Studie von Casciotti et al. (Casciotti et al. 2010) wird gezeigt, dass bei identischen  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werten die  $\delta^{18}\text{O-NO}_2$  Werte abhängig von genutzten Bakterien um bis zu 10 ‰ abweichen. Aufgrund der steigenden Nitratkonzentrationen, gleichbleibenden  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werten und den signifikant unterschiedlichen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten, ist von Remineralisierung mit anschließender Nitrifizierung auszugehen. Die Änderung der  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte muss durch ein Abweichen vom 2:1 Verhältnis bei der Nitrifizierung und dem Ansteigen der  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte zusammenhängen.

Möglichkeiten für die Änderungen der D- und  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werte im Bodenwasser sind vielfältig, zum Beispiel durch die Verdunstung von Bodenwasser. Da leichtere Isotope zuerst verdunsten könnte eine Fraktionierung stattfinden und dies die höheren Werte im Herbst erklären (Barnes & Allison 1983). Verdunstung sollte einen höheren Effekt auf Felder als Waldgebiete aufweisen. Dies ist der Fall, doch im kompletten Gebiet 1 sowie in G2 Feld 3 und 5 zeigt sich kein Ansteigen in den  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werten. Bewässerung der Felder, beispielsweise mit Wasser aus Speicherseen, könnte für die lokalen Unterschiede in den Isotopenwerten des Wassers sorgen. Aufgrund der hohen

Niederschläge im Sommer 2011 war aber sehr wahrscheinlich keine Bewässerung nötig. Durch die Kombination einer langen Trockenphase und starkem nachfolgendem Niederschlag kann es eventuell zu Stauhaltung im Boden, Grundwasserzutritten und Änderungen in der Isotopensignatur des Wassers gekommen sein. Abschließend kann diese Frage und eine standortgerechte Düngieranwendung in Feld 4 und 6 nicht beantwortet werden.

Die höchsten N-Einträge erfolgten auf Feld 3 und 5 in G2. Da sie auch die höchste Ernte aufweisen, ist die N-Bilanz nur leicht höher als bei anderen Standorten. Auf beiden Feldern wurde Gras zusammen mit Klee angebaut. Klee gehört zu den Leguminosen und kann in Symbiose mit Rhizobien vorkommen. Die Rhizobien induzieren die Bildung von Wurzelknöllchen, in denen Stickstoff fixiert werden kann (Madigan & Martinko 2006). Über 40 % des Stickstoffes in den Feldern 3 und 5 wird durch N-Fixierung eingetragen (Abbildung 5; Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012). Eine Studie von Ochsner et al. (Ochsner et al. 2010) zeigt, dass der zusätzliche Anbau von Klee, bei ansonsten gleich behandelten Maisfeldern, die Nitratkonzentration im Boden in 1 m Tiefe um 31 bis 74 % reduziert, was in dieser Arbeit anhand geringer Nitratkonzentrationen in Feld 5, nicht jedoch in Feld 3, zu vermuten ist. Im Vergleich mit der Monokultur Mais auf Feld 4 und 6, weisen Feld 3 und 5 geringere Nitratkonzentration im September auf.

In **Gebiet 1** steigen die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte in den drei Feldern und der Weide von Sommer zu Herbst an. Die Nitratkonzentration nimmt, außer in Feld 1, im selben Zeitraum ab. Eine Studie mit verschiedenen genutzten Böden zeigt niedrigere  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Frühjahr aufgrund von Mineralisation von organischem Material und höhere  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte am Ende des Sommers durch Denitrifikation (Ostrom et al. 1998; Kendall et al. 2007). Da die Probenahmen im späten Frühjahr und frühen Herbst stattfanden, sind diese Prozesse in G1 zu vermuten, wobei der Anstieg der Isotopenwerte deutlich geringer ist als theoretisch zu erwarten. Dies kann durch parallel ablaufende Prozesse wie Nitrifikation verursacht worden sein, aufgrund des vorhandenen Datensatzes ist es jedoch schwierig dies nachzuvollziehen.

Im Vergleich mit allen Standorten weist der Wald die geringsten Konzentrationen an Nitrat im Bodenwasser auf. Das ist typisch, da in Waldgebieten N-Einträge überwiegend durch Niederschläge stattfinden (Callesen et al. 1999; Kendall et al. 2007).

Dies ist auch an den hohen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten zu erkennen, die nur deshalb als Signatur erhalten bleiben, weil andere Stickstoffquellen vergleichsweise gering sind (Mayer et al. 2002). In Niederschlägen schwanken sie zwischen 30 und 70 ‰ (Kendall & McDonnell 1998; Mayer et al. 2002). Der Eintrag von organischen N-Verbindungen als Hauptquelle kann ausgeschlossen werden. Wenn diese zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert werden, verursachen sie geringe  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte im Bodenwasser (Böhlke 2002). Im Wald waren jedoch die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte zu jedem Zeitpunkt höher als an den landwirtschaftlichen Standorten. Auch die aus gemessenen  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$  Werten kalkulierten  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte lassen nicht auf Nitrifizierung rückschliessen.

Von Sommer zu Herbst ist im Wald das stärkste Ansteigen von  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werten im Untersuchungsgebiet zu sehen. In Waldgebieten kann ein Anstieg der Isotopenwerte im Nitrat auch durch einen Zustrom an Nitrat von Wasser aus landwirtschaftlichen Flächen zusammenhängen (Mayer et al. 2002; Kendall et al. 2007). Da aber die Konzentration von Nitrat im Wald im zeitlichen Verlauf stark abnimmt und gleichzeitig die  $\delta^{15}\text{N-}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  ansteigen, ist von Denitrifizierung auszugehen. Die  $\delta^{15}\text{N-}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  stiegen um 10 ‰ und 12 ‰, einem Verhältnis von 0,8:1. Ein ähnliches Bild zeigen die Anreicherungsfaktoren mit -3,69 ‰ für  $\delta^{15}\text{N}$  und -4,54 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$ . Das typische Verhältnis, indem sich die  $\delta^{15}\text{N-}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte ändern ist für Denitrifizierung 2:1 bis 1,5:1 (Kendall & McDonnell 1998; Nestler et al. 2011). Das für den Wald gemessene Verhältnis zeigt eine deutliche Ähnlichkeit mit Werten für Nitratassimilation, wie sie beispielsweise in der Elbe von 0,89:1 gefunden wurden (Deutsch et al. 2009). Auch die typischen C:N Verhältnisse in organischem Material in Waldböden von größer 15-20, weisen auf pflanzliche oder mikrobielle Aufnahme hin (Schipper & Sparling 2010).

Offenkundig liegen die geringeren Nitratkonzentrationen im Wald an den niedrigeren N-Einträgen, aber der Wald scheint im Vergleich zu den meisten landwirtschaftlichen Böden zu effizienter N-Entfernung befähigt (Schipper & Sparling 2010). Ob durch Denitrifizierung oder Assimilation, beide Prozesse können den Rückgang der Nitratkonzentration von Sommer zu Herbst erklären. Im Gegensatz zum Waldgebiet sind die landwirtschaftlichen Böden nicht mehr in der Lage Stickstoff effektiv zu reduzieren, was die hohen Nährstoffkonzentrationen im Bodenwasser zeigen. Da

vermutlich viele mikrobielle Prozesse parallel ablaufen, sind diese anhand der Isotopenwerte für landwirtschaftliche Böden schwierig nachzuvollziehen.

### **4.3 Effekte der Landnutzung auf den Ausfluss aus den kleinskaligen Gebieten**

Bevor Stickstoff in das Oberflächenwasser tritt, hat es normalerweise verschiedene Prozesse im Boden durchlaufen. Mit prozentuaalem Anteil landwirtschaftlicher Nutzung im Einzugsgebiet eines Flusses steigen die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte an (Mengis et al. 1999; Mayer et al. 2002). Die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte von  $8,3 \pm 1,1 \text{ ‰}$  bzw.  $9,1 \pm 0,9 \text{ ‰}$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte von  $1,9 \pm 1,4 \text{ ‰}$  bzw.  $2,1 \pm 1,8 \text{ ‰}$  in den Abflüssen aus G1 (Horndrup Bæk) bzw. G2 (Odder Bæk) lassen auf intensive Landwirtschaft und einen Export von Stickstoff aus Düngern aus den untersuchten Gebieten schließen.

Die Konzentrationen im Ausfluss eines Gebietes sind abhängig von Landnutzung, einhergehenden Nährstoffeinträgen, Bodenbeschaffenheiten und hydrologischen Gegebenheiten (Kirchmann et al. 2002). Beide Ausflüsse aus den kleinskaligen Gebieten (Horndrup Bæk aus G1 und Odder Bæk aus G2) zeigen räumliche und saisonale Unterschiede in ihren Nährstoffkonzentrationen und Isotopenwerten. Während die Nitratkonzentration steigt, sinkt die Ammoniumkonzentration in beiden Gebieten von Sommer zu Herbst. Dies passt zu der Erkenntnis, dass das meiste im Boden verbleibende Nitrat aus Mineralisation und anschließender Nitrifizierung in Böden nach der Ernte entsteht (Kirchmann et al. 2002). Außer den Maisfeldern waren alle Bodenwasserstandorte im Herbst abgeerntet. Im Bodenwasser ist nur in G1 eine Abnahme der Ammoniumkonzentration zu sehen. Ammoniumkonzentrationen in Drainagenwasser zeigen keinen Unterschied zwischen Sommer und Herbst. Folglich bieten sie keinen Hinweis auf einen saisonalen Unterschied.

Im Sommer und Herbst sind die Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen im Odder Bæk (G2) höher als im Horndrup Bæk (G1). Lehmige Böden wie in G1, sind weniger permeabel, besitzen einen langsameren Wassertransport und ermöglichen so höhere Verluste durch Denitrifizierung in Grundwasser. Sandböden (G2) transportieren Wasser schneller und ein höherer Anteil der Nährstoffe wird in den Bach transportiert (Vagstad et al. 2004). Eine Studie von Grant et al (Grant et al. 1997) dagegen zeigt, dass N-Verluste zwischen der Wurzelzone der angebauten Pflanzen und dem Ausfluss des

Einzugsgebietes, in Sandböden höher sind als in Lehmböden. Der Grund hierfür ist der höhere Anteil an Drainagen in den weniger durchlässigen Lehmböden, die einen raschen Abfluss von Wasser erlauben. Ob auch in Untersuchungsgebiet G1 ein hoher Drainagenanteil im Vergleich zu G2 vorherrscht, ist nicht bekannt. Die geringeren Nitratkonzentrationen deuten aber nicht darauf hin. Nichtsdestotrotz können die höheren Konzentrationen im Odder Bæk durch die N-Einträge und die hohen Konzentrationen im Bodenwasser von G2 begründet sein. Dennoch ist der Verlust an durch landwirtschaftliche Prozesse eingetragenen Stickstoffes meist deutlich höher, als die am Ausfluss gemessene Konzentration (Andersen et al. 1999; Vagstad et al. 2004).

Im zeitlichen Verlauf über einen Monat im Sommer schwanken die Nitratkonzentrationen im Ausfluss aus G1 um  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ , aber die  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte steigen an (Abbildung 12). Voss et al. (Voss et al. 2006) zeigten in einer Studie in verschiedenen Ostseezuflüssen steigende  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte von Frühjahr zu Sommer, die sie u.a. mit Assimilation erklären. Ob die steigenden  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte im Ausfluss aus G1 mit Nitrataufnahme gekoppelt sind, ist nicht sicher, da die  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte keine äquivalente Steigerung aufweisen. Das kurzzeitige Ansteigen der  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte um 4 ‰ Anfang Juni, lässt zu diesem Zeitpunkt auf weitere Quellen, wie eventuell Nitrat aus Mineraldünger, schließen. Dass keine Änderung in den Nährstoffkonzentrationen im Sommer stattfindet, bedeutet nicht, dass es keine jahreszeitlichen Unterschiede gibt. Ein Monat ist ein zu kurzer Zeitraum um darüber eine Aussage zu treffen.

In Abflussdaten beider Gebiete zeigten sich in der Vergangenheit Nährstoffpulse und höhere Nährstoffkonzentrationen im Winter (Abbildung 20, Abbildung 21). Saisonale Unterschiede in Nährstoffkonzentrationen und höhere N-Frachten am Ende des Winters, verursacht durch die Abflussmengen und Unterschiede in den Bodenprozessen, sind für verschiedene Flüsse im Ostseeraum belegt (Voss et al. 2006). Jedoch ist es ohne Kenntnis der Abflussmengen und Niederschlagsdaten schwierig, die in dieser Arbeit gewonnenen Konzentrationen mit vergangenen zu vergleichen. Betrachtet man nur die Nitratkonzentrationen, ist in den Sommerwerten für beide Ausflüsse keine Veränderung zu den Jahren 2010 und 2009 erkennbar. In den Konzentrationen im September aus G1 zeigt sich wie in 2010, aber nicht in 2009, ein Peak an Nitrat. In der Vergangenheit, wie in dieser Studie, sind die Nitratkonzentrationen im Ausfluss aus G2 höher als in G1.

Im Ausfluss aus G2 fand von Beginn der 1990er Jahre bis etwa 2003 eine Abnahme der Nährstoffkonzentrationen statt. Seitdem zeigen die Konzentrationen keine Zu- oder Abnahme (Abbildung 21). Ostseeweit wurden zwischen 2000 bis 2006 Reduktionen in den Nährstoffeinträgen durch Flüsse gefunden. Dies wurde durch Maßnahmen in den jeweiligen Anrainerstaaten und durch klimatische Veränderungen und niedrigere Niederschlagsmengen verursacht (Wulff et al. 2009). Im Untersuchungsgebiet dieser Arbeit weist die Zeitspanne 2000-2006 keine geringeren Niederschläge als in den 1990er Jahren auf (Blicher-Mathiesen et al. 2010), was die Stagnation in Nährstoffeinträgen im Vergleich zur ostseeweiten Reduktion erklären kann. Klimatische Faktoren und die Niederschlagsmenge sind ein Hauptgrund für geringere Nährstofffrachten, nicht nur Änderungen in anthropogenen N-Austrägen (Wulff et al. 2009; Voss et al. 2011).

Anhand des starken Rückgangs von 10 % landwirtschaftlicher Fläche in beiden Gebieten, könnte der Rückschluss gezogen werden, dass die Abnahme der Nährstoffkonzentrationen in den Flüssen auch damit begründet werden kann. Vagstad et al. (Vagstad et al. 2004) zählt in seiner Studie über diffuse Stickstoffverluste aus Landwirtschaft auch Wiesen und Weiden zu landwirtschaftlich genutzten Flächen. In den Monitoringberichten findet dies nur zum Teil Berücksichtigung, was den Rückgang an prozentuellem landwirtschaftlichem Anteil vermutlich auf die Weise der Definition minimiert.

Der Rückgang der Nährstoffkonzentrationen in den Ausflüssen beider Gebiete hängt vermutlich teilweise mit Umsetzungen der nationalen Aktionspläne zusammen, die vor allem zu Reduktionen von Punktquellen geführt haben (Carstensen et al. 2006). Die Abnahme landwirtschaftlicher N-Einträge bis 2004 kann aber ebenso eine Rolle gespielt haben (Abbildung 15).

#### **4.4 Charakterisierung von Stickstoff im Verlauf vom Ausfluss des Einzugsgebietes bis zum Kattegat**

Im weiteren Verlauf vom Ausfluss des Einzugsgebietes G1 hin zum Flusstandort Gudenå, zeigt sich eine Abnahme der Nitratkonzentration von  $189 \mu\text{mol L}^{-1}$  auf  $22 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Ähnliche Abnahmen der Nitratkonzentration im Verlauf zeigen sich in den letzten Jahren (Abbildung 20, Abbildung 22). Nielsen et al. (Nielsen et al. 2003)

begründet die Abnahme der Nitratkonzentration in Richtung Randers Fjord durch Retention in zahlreichen Seen im Verlauf des Gudenå. Es wird angenommen, dass etwa 40 % des N und P zurückgehalten wird (Nielsen et al. 2003).

In G2 steigt die Nitratkonzentration vom Ausfluss des Gebietes zum Ausfluss des Lerkenfeld Å in den Limfjord von  $198 \mu\text{mol L}^{-1}$  auf  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  an. In den zur Verfügung stehenden Daten von 2004 bis 2008 zeigen sich die Nitratkonzentrationen im Lerkenfeld Å recht konstant bei mindestens  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  und damit von Frühjahr bis Herbst höher als im Ausfluss aus G2. Ende des Winters gemessene Stickstoffpeaks im Ausfluss des kleinskaligen Gebietes sind jedoch höher als die Konzentrationen zu diesem Zeitpunkt im Lerkenfeld Å (Abbildung 21, Abbildung 23).

Im Gudenå sind lediglich bei Peaks ähnliche Stickstoffkonzentrationen wie im Lerkenfeld Å zu sehen. Neben dem untersuchten Gebiet G2 muss es aufgrund der permanent hohen Konzentrationen weitere Stickstoffquellen im Einzugsgebiet des Lerkenfeld Å geben. Solche Möglichkeiten für weitere anthropogene Quellen sind gegeben. Beispielsweise entfallen etwa 75 % von den 13 Millionen in Dänemark gehaltenen Schweinen auf Jütland (Conley 2000; [www.agricultureandfood.de](http://www.agricultureandfood.de)). Welcher Anteil der entstandenen Schweinegülle vor Ort weiter verwendet wird, ist nicht bekannt. Die Nitratrichtlinie begrenzt die Ausbringung von organischem Dünger EU weit auf  $170 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ . Dänemark wurde bis 2012 eine Ausbringung von bis zu  $230 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$  gestattet (Directive 2008/664/EC 2008). Gründe für die Ausnahmeregelungen der EU sind, immer in der Annahme der Einhaltung der vorgegebenen N-Reduktionsziele, zum Beispiel: hoher Niederschlag, Pflanzen mit hohem Stickstoffbedarf oder langen Wachstumsphasen, sowie Böden mit einem hohen Denitrifikationsvermögen (Directive 91/676/EEC 1991). Auch diese zusätzliche Menge ausgebrachten Düngers, kann ein Grund für weitere N-Einträge im Verlauf des Lerkenfeld Å sein.

Trotzdem zeigen die Nitratkonzentrationen eine Abnahme von den Flüssen zu den Fjordstandorten. Die Konzentrationen sinken von 22 auf  $15 \mu\text{mol NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  und von 250 auf  $2 \mu\text{mol NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  für G1, respektive G2. In G1 fällt die Abnahme geringer aus, was an der bereits erwähnten Rückhaltung der Nährstoffe im Verlauf des Gudenå liegt. In G2 ist eine deutliche Abnahme in der Konzentration zu sehen. Weniger als 1 % der Flusskonzentration wurde im Limfjord gemessen. Alle drei untersuchten Standorte liegen weit östlich im Limfjord. Lovns Bredning, der Teil des Limfjord in welcher

Lerkenfeld Å fließt, ist durch Nährstoffe aus der Landwirtschaft stark eutrophiert (Maar et al. 2010). Das Nebenbecken Skive Fjord weist jeden Sommer Hypoxia-Ereignisse auf (Carstensen & Henriksen 2009). Die Kombination aus geringen Sauerstoffkonzentrationen, Nitrateinträgen und einem Elektronendonator wie organischem Material, kann Denitrifizierung zur Folge haben (Seitzinger 1988; Mehranfar 2003). Es ist davon auszugehen, dass ein großer Teil der Nährstoffe des Lerkenfeld Å in den stark geschichteten inneren Becken des Limfjord zurückgehalten wird und diese Senken für Nährstoffe darstellen.

Diese Aussage wird gestützt durch die im Eintragsverlauf höheren  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte in den Fjorden. Da die kleinskaligen Gebiete stark landwirtschaftlich genutzt werden und trotzdem geringere  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte als die Fjorde aufweisen, kann an den bereits erwähnten weiteren anthropogenen Quellen im Einzugsgebiet der Fjorde, wie Tierzucht und intensivem Düngereinsatz, liegen. Da aber die Nitratkonzentrationen sinken, ist neben Retention und Vermischung mit nährstoffärmerem Kattegatwasser auch von Aufnahmeprozessen oder Denitrifizierung auszugehen. Isotopisch gesehen leichteres Nitrat wird von Phytoplankton oder Bakterien bevorzugt aufgenommen und die  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Werte im Nitrat müssten demzufolge ansteigen (Kendall & McDonnell 1998). Dies würde die Zunahme der  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  Werte von Fluss zu Fjord zum Teil erklären. Die  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Werte stiegen in einem Verhältnis von 0,76:1 im Randers Fjord und 0,52:1 im Limfjord. Das typische Verhältnis bei Denitrifizierung liegt bei 2:1 bis 1,5:1 (Kendall & McDonnell 1998; Nestler et al. 2011). Die in dieser Studie gemessenen Verhältnisse liegen näher an für die Elbe festgestellten Assimilationswerten von 0,89:1 (Deutsch et al. 2009) und passen so generell zu dem Trend, der auf Aufnahmeprozesse rückschließen lässt.

Die Konzentration an PON steigt in G2 über den kompletten Verlauf der Gewässertypen an, zeigt aber keine Zusammenhänge mit den Isotopenwerten. Für G1 ist kein Ansteigen in den PON Konzentrationen und ebenso wie in G2, keine Beziehung zu den  $\delta^{15}\text{N-PON}$  Werten zu sehen. Dies spricht für ein Vorkommen verschiedener N-Quellen und zu gleicher Zeit stattfindender Assimilation und Dissimilation (Kendall et al. 2001; Voss et al. 2006).

Die Konzentration an Ammonium steigt von den Flüssen zum ersten Fjordstandort an. Rückschlüsse auf dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium sind schwierig, da

die Proben aus Oberflächenwasser stammen und dieses ausreichend mit Sauerstoff versorgt ist. Im weiteren Verlauf der beiden Fjorde finden eine Abnahme der Nitratkonzentration und keine Anreicherung an Ammonium statt. Dies kann an Aufnahme Prozessen liegen, weil Ammonium eine reduzierte Stickstoffverbindung ist und im Vergleich zu Nitrat bevorzugt aufgenommen wird (Dortch et al. 1991; Veuger et al. 2004).

Da photoautotrophe Organismen im Meer Stickstoff und Phosphor in einem Verhältnis von 16:1 aufnehmen, könnte das abnehmende N:P Verhältnis von Ausfluss bis Fjord ein Hinweis auf Aufnahme von Stickstoff sein, bis Phosphat die Aufnahme limitiert. Im Gegensatz zu Stickstoff wird Phosphat von keinen mikrobiellen Prozessen entfernt und akkumuliert (Voss et al. 2011). Auch Ablagerung von Phosphat im Sediment findet im inneren Bereich beider Fjorde im Sommer aufgrund Sauerstoffmangel nicht statt (Conley 2000; Nielsen et al. 2003; Carstensen & Henriksen 2009). In Limfjord zeigt sich ein N:P Verhältnis von 2 bis 0,3, so dass an allen Standorten höhere Konzentrationen an Phosphat als Nitrat vorliegen. Daher ist das Wachstum von Phytoplankton im Limfjord im Sommer durch die Verfügbarkeit von Stickstoff limitiert (Riemann & Hoffmann 1991). Im Randers Fjord reicht das N:P Verhältnis von 7 bis 2. Chlorophyll a (als Proxy für Phytoplanktonbiomasse) und Nährstoffkonzentrationen nehmen vom inneren Bereich des Fjordes zur Mündung hin ab. Die Primärproduktion im Randers Fjord ist nur im Mündungsbereich in das Kattegat N-limitiert. Die Verfügbarkeit von Phosphat kann das Wachstum im inneren und äußeren Bereich des Fjordes limitieren. Begründet wird es mit höheren Reduktionen in P- als N-Einträgen. Größte P-Quellen sind Abwässer und im Sommer Freisetzung von Phosphat aus dem Sediment (Conley 2000; Nielsen et al. 2003). Trotz Nährstoffreduktion von 1989 bis 2000 zeigten sich keine Veränderungen in den Chlorophyll a Konzentrationen im Randers Fjord (Nielsen et al. 2003).

#### **4.5 Konsequenzen hoher Nährstoffeinträge für Fjorde und Kattegat**

Für die Ostsee scheint es von Vorteil, dass die Ausflüsse aus den Feldern und Bächen in die Fjorde und nicht direkt in den Kattegat fließen. Dänische Ästuare und Fjorde wirken als Nährstofffilter und halten Nährstoffe zurück (Conley 2000). Durch die hohen Nährstofffrachten sind in beiden Fjorden Eutrophierungszustände wie erhöhte biologische Produktion, Verringerung der Lichteindringtiefe und Gebiete mit Hypoxia

vorzufinden. Die Phytoplanktonbiomasse in den Fjorden wird neben den verfügbaren Nährstoffen (bottom-up) auch durch filtrierende Organismen des Benthos (top down) kontrolliert. Hypoxische Bedingungen führen zu einem Absterben der benthischen Filtrierer und einem Ausfallen des Fraßdrucks auf das Phytoplankton. Im Limfjord sind vor allem die inneren Bereichen Skive Fjord und Lovns Bredning stark eutrophiert und weisen jeden Sommer Sauerstoffmangelereignisse auf (Carstensen & Henriksen 2009; Maar et al. 2010). Durch die hohe Phytoplanktondichte dringt das Licht nur wenig ein, was die Ansiedlung von Makroalgen und Seegras in der Tiefe begrenzen kann. Im Randers Fjord kommt Seegras als Indikator für die Lichteindringtiefe trotz geringer mittlerer Tiefe von 1,6 m nur im Mündungsbereich zum Kattegat vor. Ungeachtet der Verringerung der Nährstoffeinträge zeigt sich kein Wiedervordringen des Seegrases in innere Bereiche des Fjords (Nielsen et al. 2003; Atkins & Burdon 2006).

Seitzinger et al. (Seitzinger 1988) gibt an, dass etwa 50 % der Nährstoffe durch Ästuare zurückgehalten werden. Der wichtigste Prozess zur N-Entfernung in dänischen Fjorden sollte die Denitrifizierung sein (Conley 2000), aber aus den Daten dieser Studie ergeben sich keine Rückschlüsse daraufhin. Da alle Fluss- und Fjordproben aus Oberflächenwasser stammen ist es schwer möglich auf Denitrifizierung im Sediment oder in tieferen, eventuell sauerstoffarmen, Wasserschichten rückzuschließen. Trotzdem muss angenommen werden, dass etwa 60 % des im Randers Fjord verbleibenden Stickstoffs denitrifiziert wird. Insgesamt sollen etwa 90 % von dem durch Flusswasser in den Randers Fjord eingetragenen Stickstoff in den Kattegat exportiert werden (Nielsen et al. 2001). Neben Randers Fjord und Limfjord sind die meisten Ästuare und Küstengebiete Dänemarks durch kurze Residenzzeiten des Wassers und hohe Nährstofffrachten gekennzeichnet (Conley 2000; Carstensen & Henriksen 2009). Mehr als 95 % der N-Einträge in das Kattegat stammen aus diffusen Quellen (Mörth et al. 2007). Da die sommerliche Primärproduktion in dänischen Küstengewässern aufgrund Vermischung mit phosphatreichen Wasser aus offeneren Gebieten durch Stickstoff limitiert ist (Carstensen & Henriksen 2009), sollte eine Reduktion von landwirtschaftlichen N-Einträgen zu geringerer Biomasse sommerlichen Phytoplanktons führen. Die Chlorophyll a Konzentrationen im Kattegat zeigten jedoch trotz Nährstoffreduktion von 1989 bis 2000 keine Veränderung (Nielsen et al. 2003).

Ein Grund hierfür sind die sehr langen Rückhaltezeiten von Nährstoffen im Boden. Nährstoffe werden an Bodenpartikel gebunden und nach und nach an das Grundwasser

abgegeben und so über lange Zeit in die Flüsse und Richtung Meer transportiert. Es ist davon auszugehen, dass landwirtschaftliche N-Reduktionen erst mit einer Zeitverzögerung von 20 bis 30 Jahren zu einer Reduktion der Einträge in Oberflächengewässer führen werden (Lääne et al. 2002).

## **4.6 Auswirkungen hoher Stickstofffrachten auf andere Ökosysteme**

### **Atmosphäre**

Der Verbleib von landwirtschaftlichen N-Einträgen in der Ernte liegt bei etwa 50 % (Galloway & Cowling 2002). Der restliche Teil akkumuliert in Böden oder wird in die Atmosphäre, Grundwasser oder Oberflächenabflüsse transportiert, was in der Literatur als Stickstoff-Kaskade bezeichnet wird (Galloway et al. 2003). Die Problematik der Akkumulation im Boden und Verbleib in Oberflächenabflüssen wurde bereits erwähnt. Die Verflüchtigung von Ammoniak stellt lediglich eine lokale N-Entfernung dar, da es durch atmosphärische Deposition in der Nähe zu den Emissionsorten niederregnet und zur Bodenversauerung beiträgt (van Breemen & Wright 2004). Global hat sich die Ammoniakverflüchtigung von 1970 bis 1995 auf  $34 \text{ T g N y}^{-1}$  verdoppelt (Eickhout et al. 2006).

$\text{N}_2\text{O}$  kann bei Nitrifizierung und Denitrifizierung entstehen. Intensive N-Zugabe in landwirtschaftlichen Flächen führt zu steigenden Lachgasemissionen (Galloway et al. 2003).  $\text{N}_2\text{O}$  ist ein 300-mal potenteres Treibhausgas als  $\text{CO}_2$  und führt zu einer Erwärmung der Atmosphäre und einem Ansteigen der durchschnittlichen bodennahen Lufttemperatur (Solomon et al. 2007). Bei Übertritt in die Stratosphäre trägt  $\text{N}_2\text{O}$  zum Ozonabbau und Erhöhung der UV-Strahlung bei (Galloway et al. 2003; WBGU 2011). Im Jahr 2005 war die  $\text{N}_2\text{O}$  Konzentration mit 319 ppb um 18 % höher als Werte vor 1800 (Solomon et al. 2007). Heute stammen 84% der globalen  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen aus der Landwirtschaft (Smith et al. 2008).

### **Grundwasser**

Grundwasser wird regelmäßig untersucht, da es eine große Bedeutung in der Trinkwassergewinnung in Europa und Dänemark einnimmt (Grizzetti et al. 2011). Nitrat an sich ist nicht toxisch, wird aber im menschlichen Verdauungsstrakt zu Nitrit

reduziert. Nitrit wiederum reduziert Hämoglobin, welches dadurch nicht mehr in der Lage ist Sauerstoff zu transportieren (Di & Cameron 2002; Townsend et al. 2003).

Die Konzentrationen an Nitrat im Grundwasser in G2 sind am 31.05.2011 im Mittel bei  $687 \pm 608 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Die Richtwerte für Nitrat in Grundwasser betragen  $50 \text{ mg L}^{-1}$  bzw.  $806 \mu\text{mol L}^{-1}$  (World Health Organisation 1984). Vier der zwölf untersuchten Grundwasserstandorte weisen eine höhere Nitratkonzentration auf. EU-weit zeigen 15 % der permanent getesteten Grundwasserstandorte eine Nitratkonzentration von mehr als  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (Grizzetti et al. 2011). Im Untersuchungsgebiet liegt die Belastung mit 30 % doppelt so hoch.

Eine Anreicherung an Nitrat im Grundwasser kann geogen oder anthropogen verursacht sein. Eine Unterscheidung ist nicht immer möglich, aber hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser korrelieren mit landwirtschaftlicher Nutzung (Böhlke 2002). In verschiedenen Studien in Dänemark wird gezeigt, dass in Gebieten mit sandigen Böden der N-Anteil der ins Grundwasser fließt, höher ist, als in Gebieten mit lehmigen Böden (Postma et al. 1991; Andersen et al. 2001; Kyllmar et al. 2006). Bei den untersuchten Grundwasserstandorten in G2, mit überwiegend sandigen Böden und landwirtschaftlich genutzten Flächen, ist die Quelle sehr wahrscheinlich anthropogen. Ob es sich aufgrund der hohen Nitratkonzentrationen um junges Grundwasser handelt, kann nicht beurteilt werden, da für die Probenahme keine Tiefe bekannt ist.

Aravena und Robertson (Aravena & Robertson 1998) zeigten in einer Studie zu Denitrifizierung in Grundwasser eine Kopplung von  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ - $\text{NO}_3$  Anreicherung mit abnehmender Nitratkonzentration. Auch in dieser Diplomarbeit zeigt sich ein Zusammenhang zwischen höheren  $\delta^{15}\text{N}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ - $\text{NO}_3$  Werten bei geringeren Nitratkonzentrationen.

Bedingungen für die Denitrifizierung sind ein anaerobes Milieu, Nitrat und ein Elektronendonator. Auto- und Heterotrophe Denitrifizierer nutzen als Reduktionsmittel anorganische Substanzen wie Sulfid-Schwefel bzw. organische Kohlenstoffverbindungen. Permanente N-Einträge ins Grundwasser führen zu einer Abnahme des Denitrifizierungspotentials und langfristig zu einer Erschöpfung an fossilen Reduktionsmitteln (Mehranfar 2003).

## 4.7 Fazit und Ausblick

Die  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Werte des Nitrats in den Ausflüssen lassen auf intensive Landwirtschaft in den untersuchten Gebieten schließen. Weiter zeigen die Isotopensignaturen im Bodenwasser unterschiedliche Düngepraktiken in den beiden Gebieten. Die vielen parallel ablaufenden mikrobiellen Prozesse in landwirtschaftlichen Böden sind anhand des vorliegenden Datensatzes schwierig nachzuvollziehen und zeigen eine begrenzte Aussagekraft der Isotopenwerte in solchen Systemen. Trotzdem können einige Fakten festgehalten werden: Die Isotopenwerte zeigen das höhere Verhältnis von Gülle zu Mineraldünger in G2 im Vergleich zu G1. Aufgrund der geringen gemessenen  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte kann Nitrat aus Niederschlag als N-Eintragsquelle für die Felder ausgeschlossen werden. Sie weisen auf den dominierenden Prozess der Nitrifizierung im Boden hin.

Neben dem Bodenwasser der landwirtschaftlichen Flächen zeigen sich auch im Grundwasser hohe Nitratkonzentrationen. Eine deutliche Abnahme dieser Konzentrationen in den Bächen legt nahe, dass sich Nitrat im Grundwasser anreichert. Im Kontrast zu den landwirtschaftlichen Flächen scheinen Waldgebiete zu effektiver N-Entfernung befähigt.

Beim Zulauf in den Kattegat nehmen die Nitratkonzentrationen stark ab. Aufgrund der hohen Abnahme der Nitratkonzentration im Eintragspfad von G1 findet im Fluss Gudenå vermutlich N-Retention statt. Im Verlauf von G2 ist eine Zunahme an Nitrat im Lerkenfeld Å und eine deutliche Abnahme erst im Limfjord zu erkennen. Im Einzugsbereich des Lerkenfeld Å müssen weitere hohe N-Quellen vorkommen. Weiter ist von einem hohem N-Verbleib in inneren Becken des Limfjord auszugehen. Ein Ansteigen der  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  und  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Werte bei sinkenden Nitratkonzentrationen lassen auf Aufnahmeprozessen und Denitrifizierung schließen, wobei zumindest für den Randers Fjord ein ansteigendes  $\delta^{15}\text{N-}$  zu  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  Verhältnis von 0,76:1 auf Assimilation hinweisen.

In dieser Arbeit wurden Stichproben zum selben Zeitpunkt an verschiedenen Orten genommen. Die daraus gewonnenen Daten erlauben nur eingeschränkt ein Erkennen von Prozessen und des Verbleibs von Stickstoff. Um Prozesse wie Assimilation oder Denitrifizierung besser nachvollziehen zu können, wäre es besser einen Lagrange-

Ansatz anzuwenden und so dem Wasserabfluss vom Einzugsgebiet bis in den Kattegat zu folgen.

Ostseeweit hat die Eutrophierung seit den 1950er Jahren stark zugenommen. Obwohl die Sauerstoffzehrung im Tiefenwasser ein natürliches Problem ist, gewinnt sie durch die Eutrophierung an Intensität. Langfristig kann sie erfolgreich eingedämmt werden, wie Reduktionen der Nährstoffeinträge von Ostseeanrainern zeigen. Aber da Böden und Grundwasser mit Stickstoff angereichert sind, ist Zeit zwischen Änderungen in der landwirtschaftlichen Praxis und einer Verbesserung der Wasserqualität nötig (Artioli et al. 2008). Die meisten Punktquellen sind bekannt und werden bzw. wurden beseitigt. Die Reduktion von P- ist hierbei einfacher als die von N-Einträgen. N-Einträge sind diffuser und stärker mit unserem direkten Lebensstil wie Fleischkonsum oder dem Anbau von Energiepflanzen gekoppelt. Auch der politische Umbruch in Osteuropa kann Folgen für die Landwirtschaft und N-Einträge in die Ostsee haben. Eine Anpassung des Düngerverbrauches der baltischen Staaten an den Verbrauch Dänemarks oder Deutschlands würde zu einem Ansteigen der N-Frachten in den dortigen Flüssen führen.

## Literaturverzeichnis

- Ærtebjerg, G., Andersen, J. H. & Hansen, O. S. (2003) Nutrients and eutrophication in Danish marine waters. *A challenge for science and management. National Environmental Research Institute* **126**.
- Amberger, A. & Schmidt, H. (1987) Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51** (10), 2699–2705.
- Andersen, H. E., Kronvang, B. & Larsen, S. E. (1999) Agricultural practices and diffuse nitrogen pollution in Denmark: Empirical leaching and catchment models. *Water science and technology* **39** (12), 257–264.
- Andersen, H. E., Pedersen M. L., Jørgensen, O. & Kronvang, B. (2001) Analysis of the hydrology and flow of nitrogen in 17 Danish catchments. *Water science and technology* **44**, 63–68.
- Andersen, J. H., Axe, P., Backer, H., Carstensen, J., Claussen, U., Fleming-Lehtinen, V., Järvinen, M., Kaartokallio, H., Knuutila, S. & Korpinen, S. (2010) Getting the measure of eutrophication in the Baltic Sea: towards improved assessment principles and methods. *Biogeochemistry*, 1–20.
- Aravena, R. & Robertson, W. D. (1998) Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water: Study of Nitrate from a Large-Flux Septic System Plume. *Ground Water* **36** (6), 975–982.
- Artioli, Y., Friedrich, J., Gilbert, A. J., McQuatters-Gollop, A., Mee, L.D, Vermaat, J.E, Wulff, F., Humborg, C., Palmeri, L. & Pollehne, F. (2008) Nutrient budgets for European seas: A measure of the effectiveness of nutrient reduction policies. *Marine Pollution Bulletin* **56** (9), 1609–1617.
- Atkins, J. P. & Burdon, D. (2006) An initial economic evaluation of water quality improvements in the Randers Fjord, Denmark. *Marine pollution bulletin* **53** (1-4), 195–204.
- Barnes, C. J. & Allison, G. B. (1983) The distribution of Deuterium and <sup>18</sup>O in dry soils. *Journal of Hydrology* **60** (1-4), 141–156.
- Bastrup-Birk, A. & Gundersen, P. (2004) Water quality improvements from afforestation in an agricultural catchment in Denmark illustrated with the INCA model. *Hydrology an Earth System Sciences* **8** (4), 764–777.
- Blicher-Mathiesen, G., Mejlhede, P., Pedersen, L., Grant, R. & Olsen, B. (2010) *Oplandsmodellering af vand og kvælstof i umættet zone for oplandet til Oddebæk*. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 90 s. –Faglig rapport fra DMU nr. 740.
- Böhlke, J. K. (2002) Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal* **10** (1), 153–179.

- Böhlke, J. K., Mroczkowski, S. J. & Coplen, T. B. (2003) Oxygen isotopes in nitrate: new reference materials for  $^{18}\text{O}$ : $^{17}\text{O}$ : $^{16}\text{O}$  measurements and observations on nitrate-water equilibration. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **17** (16), 1835–1846.
- Callesen, I., Raulund-Rasmussen, K., Gundersen, P. & Stryhn, H. (1999) Nitrate concentrations in soil solutions below Danish forests. *Forest Ecology and Management* **114** (1), 71–82.
- Carstensen, J. & Henriksen, P. (2009) Phytoplankton biomass response to nitrogen inputs: a method for WFD boundary setting applied to Danish coastal waters. *Hydrobiologia* **633** (1), 137–149.
- Carstensen, J., Conley, D. J., Andersen, J. H. & Ærtebjerg, G. (2006) Coastal eutrophication and trend reversal: A Danish case study. *Limnology and Oceanography* **51** (1), 398–408.
- Casciotti, K. L., McIlvin, M. & Buchwald, C. (2010) Oxygen isotopic exchange and fractionation during bacterial ammonia oxidation. *Limnology and Oceanography* **55** (2), 753–762.
- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K. & Hilkert, A. (2002) Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method. *Analytical Chemistry* **74** (19), 4905–4912.
- Conley, D. J. (2000) Characteristics of Danish Estuaries. *Estuaries* **23** (6), 820–837.
- Conley, D. J., Bonsdorff, E., Carstensen, J., Destouni, G., Gustafsson, B. G., Hansson, L. A., Rabalais, N. N., Voss, M. & Zillén, L. (2009) Tackling hypoxia in the Baltic Sea: Is engineering a solution? *Environmental science & technology* **43** (10), 3407–3411.
- Conley, D. J., Markager, S., Andersen, J. H., Ellermann, T. & Svendsen, L. M. (2002) Coastal Eutrophication and the Danish National Aquatic Monitoring and Assessment Program. *Estuaries* **25** (4b), 848–861.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12** (1-2), 133–149.
- Craig, H. (1961) Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science* **133** (3467), 1833–1834.
- Deutsch, B. (2005) *Identification and Quantification of Diffuse Nitrogen Inputs by Means of Stable Nitrogen and Oxygen Isotopes in Nitrate: Investigations in the Warnow River System*. Dissertation, Universität Rostock.
- Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I. & Voss, M. (2006) Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic geochemistry* **37** (10), 1333–1342.

- Deutsch, B., Voss, M. & Fischer, H. (2009) Nitrogen transformation processes in the Elbe River: Distinguishing between assimilation and denitrification by means of stable isotope ratios in nitrate. *Aquatic Sciences* **71** (2), 228–237.
- Di, H. J. & Cameron, K. C. (2002) Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **64** (3), 237–256.
- Directive 2000/60/EC (2000) *establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy*, Official Journal L327/1.
- Directive 2008/664/EC (2008) *amending Decision 2005/294/EC concerning a request for derogation under point 2(b) of Annex III to and Article 9 of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources*, Official Journal L217/16.
- Directive 91/676/EEC (1991) *concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources*, Official Journal L375/1.
- Dortch, Q., Thompson, P. & Harrison, P. J. (1991) Short-term interaction between nitrate and ammonium uptake in *Thalassiosira pseudonana*: Effect of preconditioning nitrogen source and growth rate. *Marine Biology* **110**, 183–193.
- Eickhout, B., Bouwman, A. & Vanzeijts, H. (2006) The role of nitrogen in world food production and environmental sustainability. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **116** (1-2), 4–14.
- Elmgren, R. & Larsson, U. (2001) Nitrogen and the Baltic Sea: managing nitrogen in relation to phosphorus. *The Scientific World Journal* **1**, 371–377.
- Fallesen, G., Andersen, F. & Larsen, B. (2000) Life, death and revival of the hypertrophic Mariager Fjord, Denmark. *Journal of Marine Systems* **25** (3-4), 313–321.
- Forster, S. (1985) *Was bedeutet "Sauerstoffzehrung" bei marinen Sedimenten?* Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- Fry, B. (2006) *Stable isotope ecology*. Springer, New York.
- Galloway, J. N. & Cowling, E. B. (2002) Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **31** (2), 64–71.
- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B. & Cosby, B. J. (2003) The nitrogen cascade. *BioScience* **53** (4), 341–356.
- Granélli, E. & Granélli, W. (2008) Nitrogen in Inland Seas. In: Capone, D. G., Bronk, D. A., Mulholland, M. & Carpenter, E. J. (eds.) *Nitrogen in the Marine Environment*. Elsevier, pp. 683–704.

- Grant, R., Blicher-Mathiesen, G., Andersen, H. E., Lauble, A. R., Jensen, P. & Rasmussen, P. (1997) The Agricultural Watershed Monitoring Programme, 1997. *National Environmental Research Institute Report No. 210*, pp. 141.
- Grant, R., Blicher-Mathiesen, G., Jensen, P., Hansen, B. & Thorling, L. (2010) *L. 2010: Landovervågningsoplande 2009.: NOVANA*. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 124 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 802.
- Grasshoff, K. & Kremling, K. (1999) *Methods of seawater analysis. Third, revised and extended edition*. Verlag Chemie Weinheim, 159-193.
- Grimvall, A. & Stalnacke, P. (2001) Riverine Inputs of Nutrients to the Baltic Sea. In: Wulff, F. V., Rahm, L. A. & Larsson, P. (eds.) *A System Analysis of the Baltic Sea*. Springer, Berlin, pp. 113–131.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Billen, G., van Grinsven, H., Cardoso, A. C., Thieu, V., Garnier, J., Curtis, C., Howarth, R. & Jones, P. (2011) Nitrogen as a threat to European water quality. In: Sutton, M. A., Howard, C. M. & Erismann, J. W. (eds.) *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*. Cambridge Univ Pr.
- HELCOM (2009) Eutrophication in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment and eutrophication in the Baltic Sea region. *Baltic Sea Environment Proceedings 115B*.
- HELCOM (2010) Ecosystem Health of the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings 122*.
- HELCOM (2011) Fifth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-5). *Baltic Sea Environment Proceedings 128*.
- Hofmeister, R., Burchard, H. & Bolding, K. (2009) A three-dimensional model study on processes of stratification and de-stratification in the Limfjord. *Continental Shelf Research 29* (11), 1515–1524.
- Jones, M. N. (1984) Nitrate Reduction by shaking with cadmium alternative to cadmium columns. *Water Research 18* (5), 643–646.
- Kendall, C. & McDonnell, J. J. (1998) *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier, Amsterdam, Oxford.
- Kendall, C., Elliott, E. M. & Wankel, S. D. (2007) Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems: Chapter 12. In: Michener, R. L. K. (ed.) *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing, pp. 375–449.
- Kendall, C., Silva, S. & Kelly, V. J. (2001) Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes 15* (7), 1301–1346.

- Kirchmann, H., Johnston, A. E. J. & Bergström, L. F. (2002) Possibilities for reducing nitrate leaching from agricultural land. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **31** (5), 404–408.
- Kyllmar, K., Carlsson, C., Gustafson, A., Ulén, B. & Johnsson, H. (2006) Nutrient discharge from small agricultural catchments in Sweden. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **115** (1-4), 15–26.
- Lääne, A., Kraav, E. & Titova, G. (2005) *Baltic Sea, GIWA Regional assessment 17*. University of Kalmar on behalf of United Nations Environment Programme, Kalmar, Sweden.
- Lääne, A., Pitkänen, H., Arheimer, B., Behrendt, H., Jarosinski, W., Lucane, S., Pachel, K., Räike, A., Shekhovtsov, A. & Svendsen, L. M. (2002) *Evaluation of the implementation of the 1988 Ministerial Declaration regarding nutrient load reductions in the Baltic Sea catchment area*. The Finnish Environment, No. 524, Finnish Environment Institute.
- Ladekarl, U., Jensen, R., Grant, R., Blicher-Mathiesen, G., Mejlhede, P. & Olsen, B. Ø. (2009) *Oplandsmodellering af vand og kvælstof i umættet zone for oplandet til Horndrup Bæk*. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 76 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 717.
- Maar, M., Timmermann, K., Petersen, J. K., Gustafsson, K. E. & Storm, L. M. (2010) A model study of the regulation of blue mussels by nutrient loadings and water column stability in a shallow estuary, the Limfjorden. *Journal of Sea Research* **64** (3), 322–333.
- Madigan, M. T. & Martinko, J. M. (2006) *Brock Mikrobiologie*. Pearson Studium.
- Mariotti, A. (1983) Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural  $^{15}\text{N}$  abundance measurements. *Nature* **303** (5919), 685–687.
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. & Tardieux, P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant and Soil* **62** (3), 413–430.
- Mariotti, A., Landreau, A. & Simon, B. (1988)  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52** (7), 1869–1878.
- Mayer, B., Boyer, E. W., Goodale, C., Jaworski, N. A., van Breemen, N., Howarth, R. W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K. & Nadelhoffer, K. (2002) Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* **57** (1), 171–197.
- Mehranfar, O. (2003) *Laboruntersuchungen zum langfristigen Denitrifikationspotential im oberflächennahen Grundwasser hydromorpher Mineralböden Nordwestdeutschlands*. Dissertation, Universität Göttingen.

- Mengis, M., Schif, S. L., Harris, M., English, M. C., Aravena, R., Elgood, R. J. & MacLean, A. (1999) Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water  $\text{NO}_3^-$  elimination in a riparian zone. *Ground Water* **37** (3), 448–457.
- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S. M. & Wehrli, B. (2001) Limitations of using  $^{18}\text{O}$  for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environmental science & technology* **35**, 1840–1844.
- Mörth, C. M., Humborg, C., Eriksson, H., Danielsson, Å., Rodriguez Medina, M., Löfgren, S., Swaney, D. P. & Rahm, L. (2007) Modeling riverine nutrient transport to the Baltic Sea: a large-scale approach. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **36** (2), 124–133.
- Murphy, J. & Riley, J. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* **27**, 31–36.
- Nausch, G. (2011) Eutrophierung der Ostsee. Meeresverschmutzung und Meeresschutz. *Chemie in unserer Zeit* **45** (3), 164–170.
- Nestler, A., Berglund, M., Accoe, F., Duta, S., Xue, D., Boeckx, P. & Taylor, P. (2011) Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies. *Environmental Science and Pollution Research* **18**, 1–15.
- Nielsen, K., Risgaard-Petersen, N., Sørensen, B., Rysgaard, S. & Bergø, T. (2001) Nitrogen and phosphorus retention estimated independently by flux measurements and dynamic modelling in the estuary, Randers Fjord, Denmark. *Marine Ecology Progress Series* **219** (2465), 25–40.
- Nielsen, K., Sørensen, B., Ellegaard, C. & Krause-Jensen, D. (2003) Assessing reference conditions according to the European Water Framework Directive using modelling and analysis of historical data: an example from Randers Fjord, Denmark. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **32** (4), 287–294.
- Ochsner, T. E., Albrecht, K. A., Schumacher, T. W., Baker, J. M. & Berkevich, R. J. (2010) Water Balance and Nitrate Leaching under Corn in Kura Clover Living Mulch. *Agronomy Journal* **102** (4), 1169.
- Ostrom, N. E., Knoke, K. E., Hedin, L. O., Robertson, G. P. & Smucker, A. J. M. (1998) Temporal trends in nitrogen isotope values of nitrate leaching from an agricultural soil. *Chemical Geology* **146** (3-4), 219–227.
- Paaby, H. & Møhlenberg, F. (1996) Kvælstofbelastning af havmiljøet, Danish Ministry of the Environment and Energy, *National Environmental Research Institute TEMA-rapport 1996/9*, Roskilde, Denmark.
- Pedersen, M. I. (2009) Does Stocking of Danish Lowland Streams with Elvers Increase European Eel Populations? *American Fisheries Society Symposium* **58**, 149–156.

- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. & Larsen, F. (1991) Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research* **27** (8), 2027–2045.
- Rabalais, N. N., Turner, R. E. & Wiseman Jr, W. J. (2002) Gulf of Mexico Hypoxia, aka "The Dead Zone". *Annual Review of Ecology and Systematics*, 235–263.
- Riemann, B. & Hoffmann, E. (1991) Ecological consequences of dredging and bottom trawling in the Limfjord, Denmark. *Marine Ecology Progress Series MESEDT* **69** (1/2).
- Schipper, L. A. & Sparling, G. P. (2010) Nitrogen, soils and environment. *New Zealand Science Teacher* **125**, 16–21.
- Seitzinger, S. P. (1988) Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, 702–724.
- Seitzinger, S. P., Harrison, J. A., Dumont, E., Beusen, A. H. W. & Bouwman, A. F. (2005) Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global Biogeochemical Cycles* **19** (4), GB4S01.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M. & Böhlke, J. K. (2001) A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater. *Analytical Chemistry* **73** (17), 4145–4153.
- Sigman, D. M., Karsh, K. L. & Casciotti, K. L. (2009) Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean. *Encyclopedia of ocean science, 2nd edn.* Elsevier, Amsterdam.
- Simmelsgaard, S. E. (1998) The effect of crop, N-level, soil type and drainage on nitrate leaching from Danish soil. *Soil Use and Management* **14**, 30–36.
- Smith, P., Martino, D., Cai, Z., Gwary, D., Janzen, H., Kumar, P., McCarl, B., Ogle, S., O'Mara, F. & Rice, C. (2008) Greenhouse gas mitigation in agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **363** (1492), 789–813.
- Snider, D. M., Spoelstra, J., Schiff, S. L. & Venkiteswaran, J. J. (2010) Stable Oxygen Isotope Ratios of Nitrate Produced from Nitrification: <sup>18</sup>O-Labeled Water Incubations of Agricultural and Temperate Forest Soils. *Environmental Science & Technology* **44** (14), 5358–5364.
- Solomon, S., Qin, M., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. & Miller, H. L. (2007) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom; New York, USA.

- Townsend, A., Howarth, R. W., Bazzaz, F. A., Booth, M. S., Cleveland, C. C., Collinge, S. K., Dobson, A. P., Epstein, P. R., Holland, E. A. & Keeney, D. R. (2003) Human health effects of a changing global nitrogen cycle. *Frontiers in Ecology and the Environment* **1** (5), 240–246.
- Vagstad, N., Stalnacke, P., Andersen, H. E., Deelstra, J., Jansons, V., Kyllmar, K., Loigu, E., Rekolainen, S. & Tumas, R. (2004) Regional variations in diffuse nitrogen losses from agriculture in the Nordic and Baltic regions. *Hydrology and Earth System Sciences* **8** (4), 651–661.
- van Breemen, N. & Wright, R. F. (2004) History and prospect of catchment biogeochemistry: a European perspective based on acid rain. *Ecology* **85** (9), 2363–2368.
- Veuger, B., Middelburg, J. J., Boschker, H. T. S., Nieuwenhuize, J., van Rijswijk, P., Rochelle-Newall, E. J. & Navarro, N. (2004) Microbial uptake of dissolved organic and inorganic nitrogen in Randers Fjord. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **61** (3), 507–515.
- Voss, M., Deutsch, B., Elmgren, R., Humborg, C., Kuuppo, P., Pastuszak, M., Rolff, C. & Schulte, U. (2006) Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. *Biogeosciences* **3** (4), 663–676.
- Voss, M., Dippner, J. W., Humborg, C., Hürdler, J., Korth, F., Neumann, T., Schernewski, G. & Vernohr, M. (2011) History and scenarios of future development of Baltic Sea eutrophication. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **92**, 307–322.
- Wasmund, N., Nausch, G., Schneider, B., Nagel, K. & Voss, M. (2005) Comparison of nitrogen fixation rates determined with different methods: a study in the Baltic Proper. *Marine Ecology Progress Series* **297**, 23–31.
- WBGU (2011) *Welt im Wandel: Gesellschaftsvertrag für eine Große Transformation*. Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, Berlin, Deutschland.
- WHO (1984) *Guidelines for drinking water quality*. World Health Organisation, Geneva, Switzerland.
- Wulff, F., Humborg, C., Medina, M., Mörth, C.-M., Savchuk, O. & Sokolov, A. (2009) *Revision of the country allocation of nutrient reductions in the Baltic Sea Action Plan Section A: Hydrological adjusted riverine loads and atmospheric loads from different countries averaged for 2000–2006*, Baltic Nest Institute, Stockholm.

## Anhang

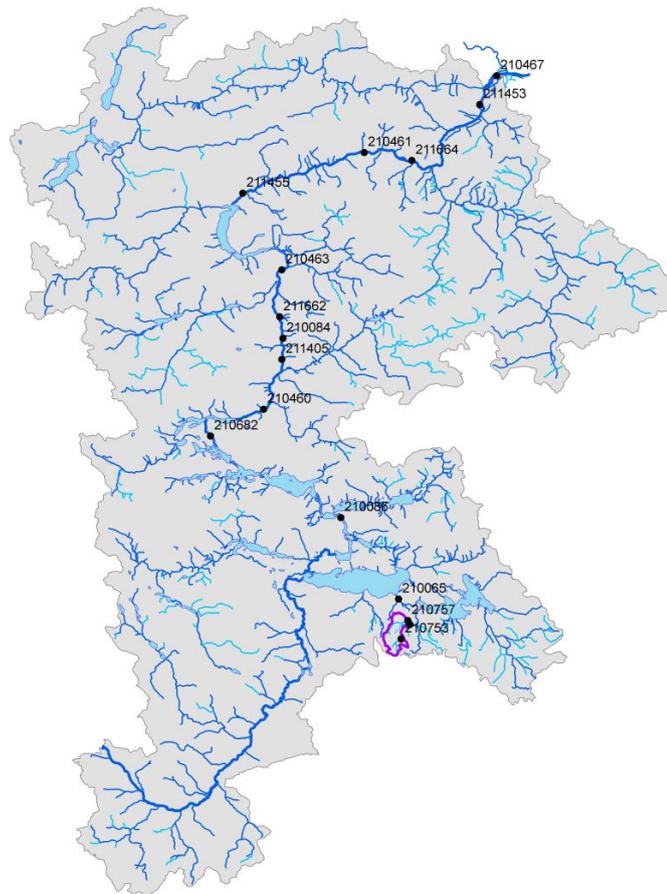


Abbildung 16: Einzugsgebiet des Fluss Gudenå. In Violett ist Gebiet 1 eingezeichnet (persönl. Mitteilung, Hans Estrup Andersen).

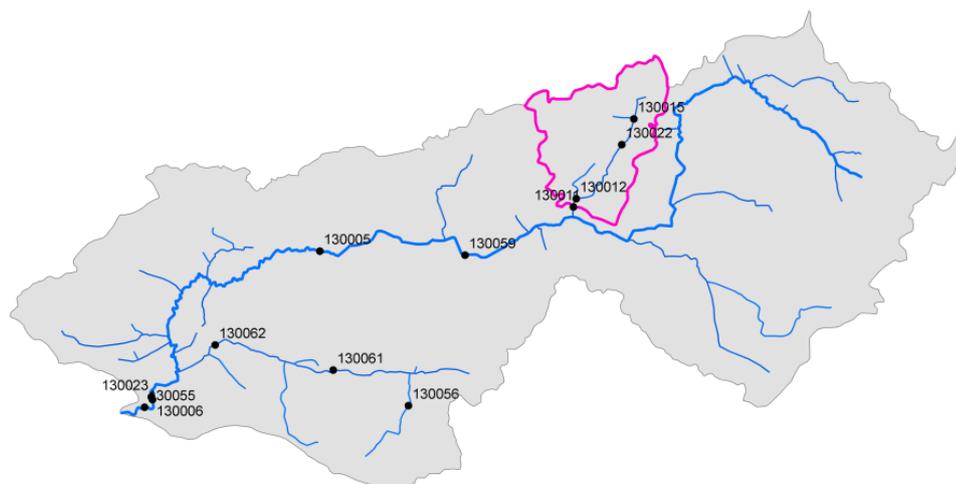


Abbildung 17: Einzugsgebiet des Fluss Lerkenfeld Å. In Violett ist Gebiet 2 eingezeichnet (persönl. Mitteilung, Hans Estrup Andersen).

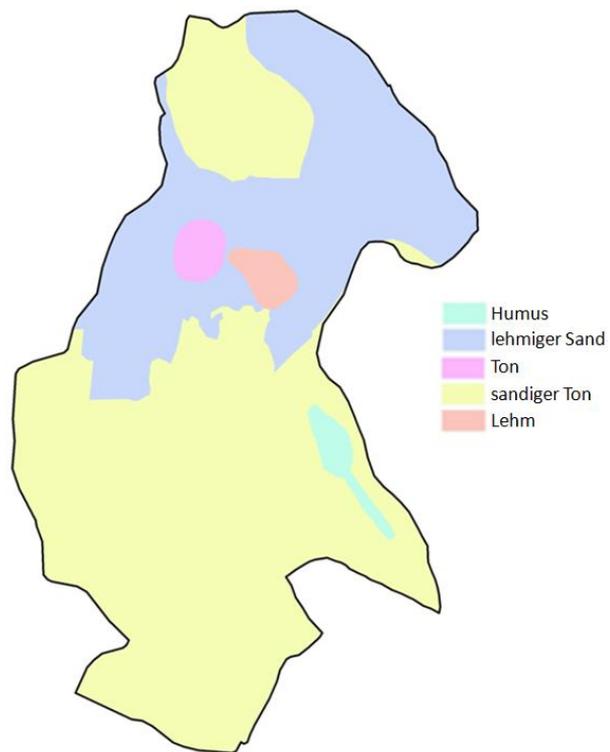


Abbildung 18: Bodenprofil für Gebiet 1 (nach Ladekarl et al. 2009).

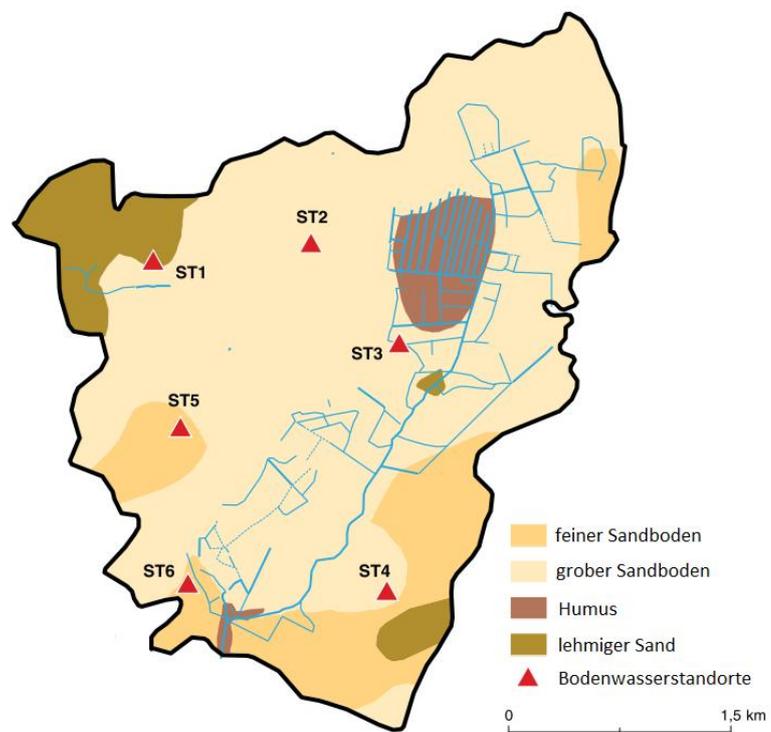


Abbildung 19: Bodenprofil für Gebiet 2 (nach Blicher-Mathiesen et al. 2010).

**Tabelle 5: Landwirtschaftliches N-Budget für Gebiet 2 in 2011. Dargestellt sind die Standorte Feld 1 – 6, mit jeweiligem Anbau, N-Eintrag und N-Entfernung durch Ernte. Die N-Bilanz gibt die Differenz zwischen N-Eintrag (ohne Niederschlag und Saatgut) und Ernte wieder (Gitte Blicher-Mathiesen, persönl. Mitteilung, 10.01.2012).**

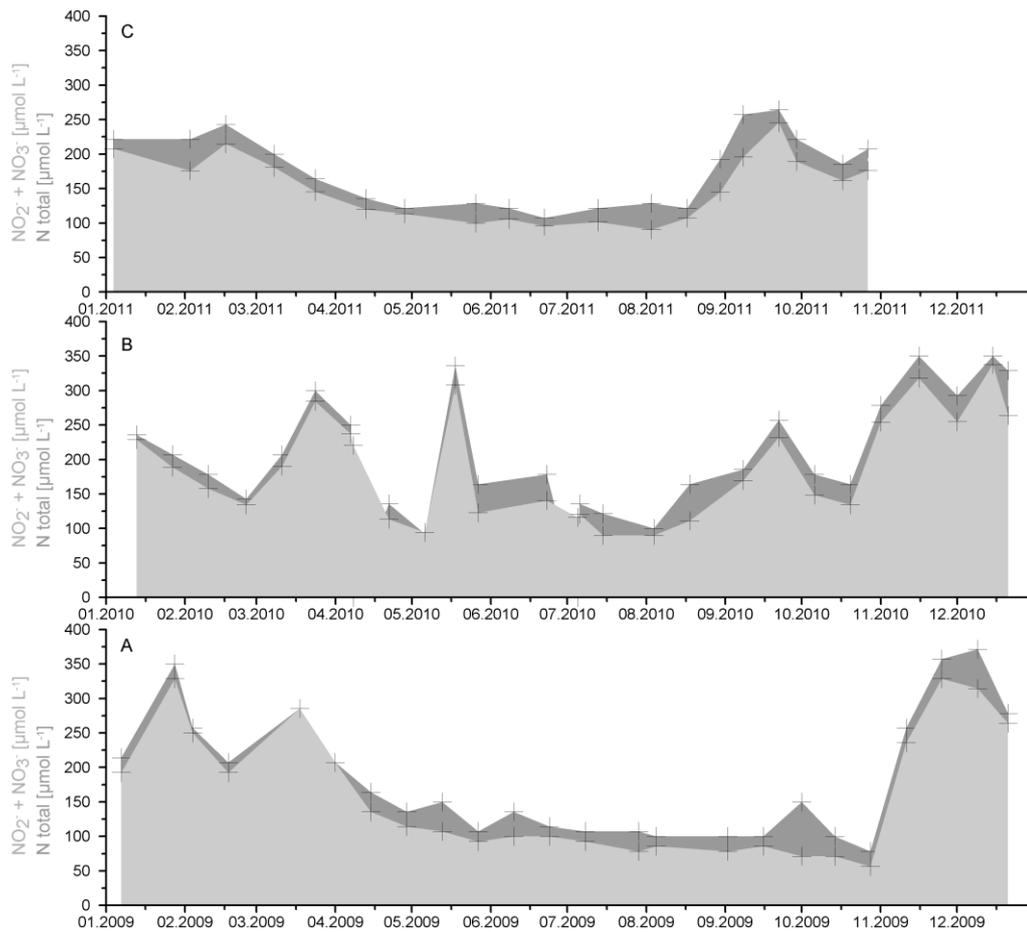
<b>Standort und Anbau</b>	<b>Mineral- dünger</b>	<b>Gülle</b>	<b>N-Fixierung</b>	<b>Ernte</b>	<b>N-Bilanz</b>
<b>1 Wintergerste</b>	63,7	187,9	2	92,9	160,7
<b>2 Sommergerste mit Gras</b>	34,8	234,7	2	122	149,5
<b>3 Gras mit Klee</b>	67	205	188,5	294,8	165,6
<b>4 Grünmais</b>	19,6	240	2	131,8	129,8
<b>5 Gras mit Klee</b>	69,6	195,5	212,7	332,4	145,3
<b>6 Grünmais mit Gras</b>	20,6	216,1	2	109,9	128,8

**Tabelle 6: Nährstoffkonzentrationen der Standorte in Gebiet 1. Feld, Weide und Wald sind Bodenwasserstandorte. Alle Konzentrationen der Bodenwasserstandorte sind Mittelwerte der einzelnen Stationen. Bodenwasser gemittelt stellt die Mittelwerte aller Bodenwasserproben dar. Bach-, Fluss- und Fjordwasser sind Oberflächenwasserproben.**

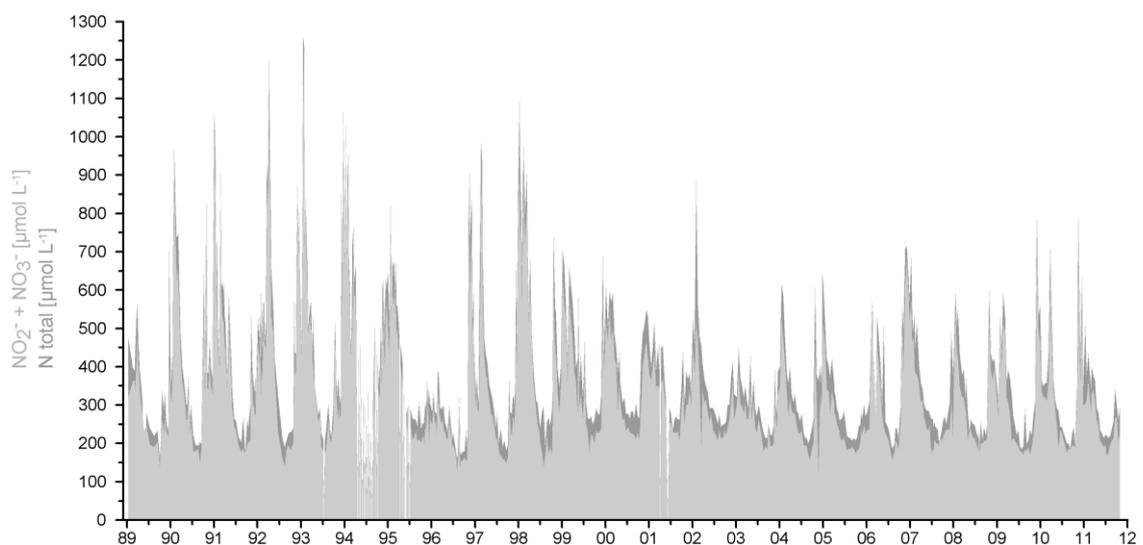
Standort	Datum	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	DIN: PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
<b>Feld 1</b>	07.06.	1409,64	19,98	9,82	3,70	389
	15.06.	1552,47	1,63	3,28	1,63	955
	21.09.	1718,72	2,46	3,88	2,85	605
<b>Feld 2</b>	07.06.	1017,99	39,56	19,30	8,09	133
	15.06.	1428,15	12,75	12,41	14,09	103
	21.09.	330,59	8,43	2,91	2,49	137
<b>Feld 3</b>	07.06.	754,86	2,64	2,03	1,89	402
	15.06.	788,71	1,16	2,41	2,34	339
	21.09.	502,71	0,11	1,29	4,37	115
<b>Weide</b>	07.06.	340,19	0,58	4,58	3,49	99
	15.06.	374,65	0,64	2,50	1,81	209
	21.09.	169,10	0,24	2,20	4,17	41
<b>Wald</b>	07.06.	296,30	0,30	1,59	3,28	91
	15.06.	72,62	0,15	1,79	6,59	11
	21.09.	20,13	0,24	0,70	3,87	5
<b>Bodenwasser gemittelt ± Standardabw.</b>	07.06.	763,80 ± 469	12,61 ± 17,15	7,46 ± 7,38	4,09 ± 2,35	192
	15.06.	843,32 ± 644,5	3,27 ± 5,33	4,48 ± 4,46	5,29 ± 5,32	161
	21.09.	548,25 ± 678,62	2,30 ± 3,57	2,20 ± 1,27	3,55 ± 0,83	156
<b>Ausfluss Horndrup Bæk</b>	07.06.	115,93	4,47	4,40	4,85	26
	14.09.	189,55	0,80	2,58	5,46	35
<b>Gudenå</b>	13.09.	22,15	1,01	3,02	3,53	7
<b>Randers Fjord 1</b>	13.09.	15,42	0,54	5,10	5,85	4
<b>Randers Fjord 2</b>	13.09.	8,49	0,58	4,77	1,91	7
<b>Randers Fjord 3</b>	13.09.	2,26	0,32	2,93	2,26	2

**Tabelle 7: Nährstoffkonzentrationen der Standorte in Gebiet 2. Feld 1-6 sind Bodenwasserstandorte. Alle Konzentrationen für Boden- und Grundwasser sind Mittelwerte der einzelnen Stationen. Bodenwasser gemittelt stellt die Mittelwerte aller Bodenwasserproben dar. Bach-, Fluss- und Fjordwasser sind Oberflächenwasserproben.**

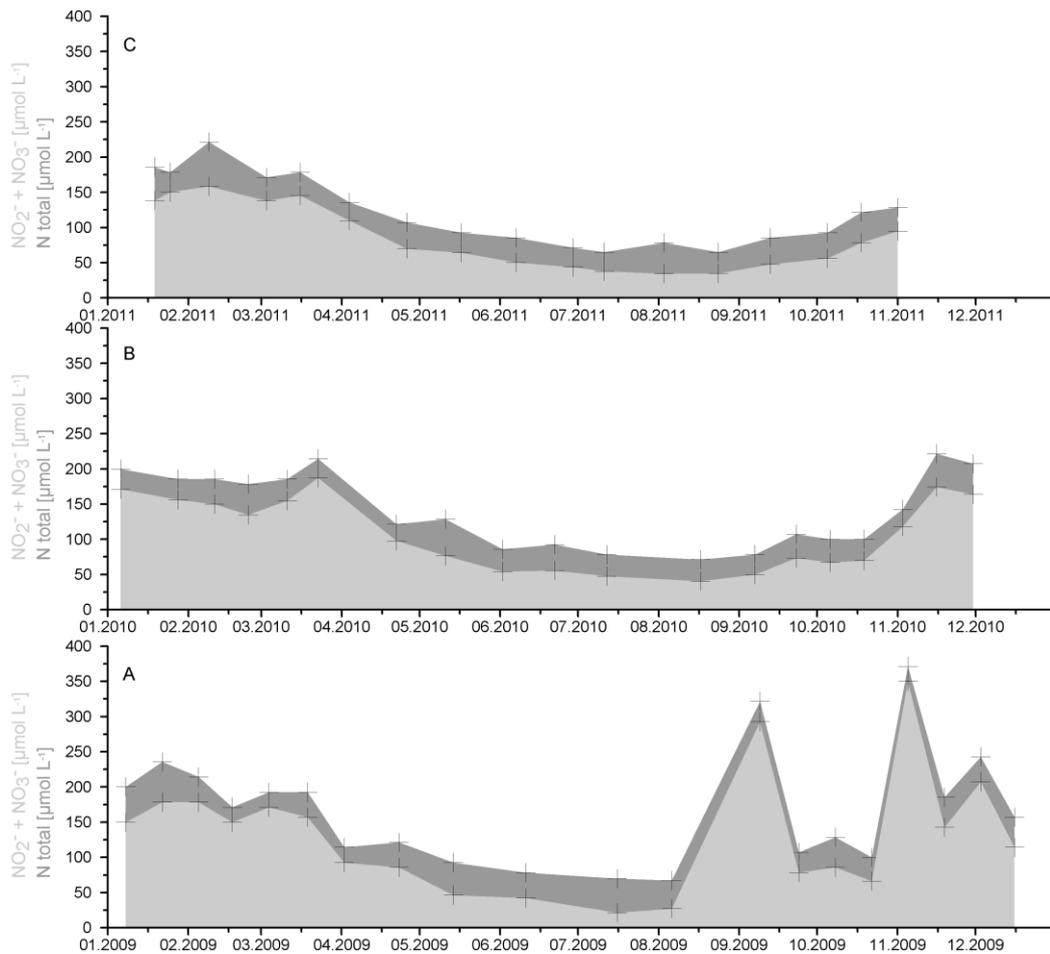
Standort	Datum	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [μmol L <sup>-1</sup> ]	DIN: PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
<b>Feld 1</b>	23.05.	2128,36	0,18	2,72	2,68	795
<b>Feld 2</b>	23.05.	1717,04	0,18	3,16	1,56	1103
	13.09.	562,24	0,71	2,95	2,32	244
<b>Feld 3</b>	23.05.	1640,43	0,62	1,81	2,04	805
	13.09.	1376,97	1,52	5,62	3,88	357
<b>Feld 4</b>	23.05.	977,14	0,17	1,47	1,11	882
	13.09.	5517,42	0,15	1,35	1,95	2830
<b>Feld 5</b>	23.05.	289,30	0,16	1,43	1,49	195
	13.09.	103,86	0,12	2,07	2,87	37
<b>Feld 6</b>	23.05.	898,11	0,15	2,12	1,15	783
	13.09.	3176,42	0,12	2,76	3,71	857
<b>Bodenwasser gemittelt ± Standardabw.</b>	23.05.	1275,06 ± 672,24	0,24 ± 0,19	2,12 ± 0,7	1,67 ± 0,6	765
	13.09.	2147,38 ± 2219,14	0,52 ± 0,61	2,95 ± 1,62	2,95 ± 0,84	729
<b>Grundwasser ± Standardabw.</b>	31.05.	687,21 ± 607,52	1,13 ± 2,84	3,30 ± 2,63	7,04 ± 7,54	98
<b>Drainage</b>	09.06.	239,10	1,45	13,64	0,81	314
	14.09.	104,02	1,05	13,48	7,19	16
<b>Ausfluss Odder Bæk</b>	09.06.	142,39	3,38	16,46	2,45	66
	14.09.	198,30	3,05	9,42	3,62	58
<b>Lerkenfeld Å</b>	13.09.	250,57	3,30	3,70	7,94	32
<b>Limfjord 1</b>	13.09.	2,02	0,50	5,05	3,41	2
<b>Limfjord 2</b>	13.09.	0,46	0,33	0,32	4,42	0
<b>Limfjord 3</b>	13.09.	0,85	0,43	0,30	4,10	0



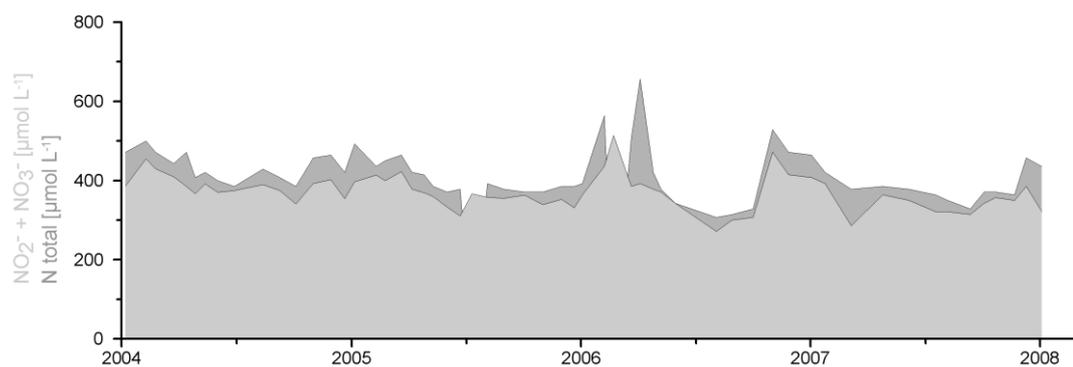
**Abbildung 20: Horndrup Bæk, Ausfluss aus G1 von 2009 bis 2011. Dargestellt sind Konzentrationen von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (hell), und N total (dunkel) für 2009 (A), 2010 (B) und 2011 (C) (Benny Andersen, persönl. Mitteilung, 21.12.2012).**



**Abbildung 21: Odder Bæk, Ausfluss aus G2 von 1989 bis 2011. Dargestellt sind Konzentrationen von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (hell), und N total (dunkel) (Kirsten Elisabeth Broch, persönl. Mitteilung, 20.12.2012).**



**Abbildung 22: Ausfluss aus dem Fluss Gudenå in den Randers Fjord. Dargestellt sind Konzentrationen von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (hell), und N total (dunkel) für 2009 (A), 2010 (B) und 2011 (C) (Benny Andersen, persönl. Mitteilung, 21.12.2012)**



**Abbildung 23: N-Konzentrationen im Fluss Lerkenfeld Å. Dargestellt sind Konzentrationen von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (hell), und N total (dunkel) für 2004 bis 2008 für den Standort 130005 (Abbildung 17) (Hans Estrup Andersen, persönl. Mitteilung, 04.01.2012)**

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen (siehe § 25, Abs. 7 der Diplomprüfungsordnung Biologie 2000) und Hilfsmittel verwendet habe.

Mir ist bekannt, dass gemäß § 8, Abs. 3 der Diplomprüfungsordnung Biologie 2000 die Prüfung wegen einer Pflichtwidrigkeit (Täuschung u. a.) für nicht bestanden erklärt werden kann.

Rostock, Februar 2012

Axel Kreutle

## Danksagung

Besonders möchte ich mich bei Maren Voss und Barbara Deutsch für die Bereitstellung und Zustandekommen des Themas, ihre sehr gute Betreuung, sowie ihre Unterstützung während der kompletten Zeit bedanken.

Für Erlernen und permanente Unterstützung im Labor geht besonderer Dank an Iris Liskow, Frederike Korth und Claudia Frey. Weiterer Dank gebührt Nicola Wannicke für die Möglichkeit als HiWi zu arbeiten und Matthias Thäns für seine Hilfe bei der Probenahme in Dänemark. Der kompletten Arbeitsgruppe „Mariner Stickstoffkreislauf“ danke ich für die moralische Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Joachim Dippner und dem Amber Projekt möchte ich für die Ermöglichung der Reisen nach Dänemark und Schweden danken.

Hans Estrup Andersen, Gitte Blicher-Mathiesen, Shenglan Lu, Kirsten Broch, Bent Jensen, Benny Andersen, Arne und Nis gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, Informationen und Erklärungen über Gegebenheiten in Dänemark, Bereitstellung von Daten und Ermöglichen der Probenahme.

Bei Heike Siegmund möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Laserspektroskopie bedanken.