



Diplomarbeit

Sommerliche Nährstoffdynamik von Stickstoff- und Phosphorverbindungen eines eutrophierten Ostseezuflusses am Beispiel des Warnowästuars

vorgelegt von
Matthias Thäns

Gutachter:
Dr. rer. nat. habil. Brigitte Nixdorf
Dr. habil. Maren Voß

Rostock Februar 2012

Kurzfassung

Um die Dynamik der Nährstoffe im Warnowästuar zu erfassen, wurden entlang des Salzgradienten monatlich von März bis August 2011 Wasserproben genommen und die Konzentrationen von TP, PO_4^{3-} , TN, DIN, DON, PON, POC, Chl-a sowie die Isotopenverhältnisse $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$, $\delta^{15}\text{N-PON}$, $\delta^{13}\text{C-POC}$ bestimmt.

Molare TN/TP und DIN/PO_4^{3-} Verhältnisse von 30 - 315 und 12 - 2000 zeigten, dass die Nährstoffsituation im Versuchszeitraum überwiegend phosphorlimitiert war. Die Nitratkonzentrationen betragen 25 - 188 $\mu\text{mol/l}$ im Inneren des Ästuars und 1 - 35 $\mu\text{mol/l}$ an der Mündung. Der Verlauf der Konzentrationen und der Isotopenwerte von $\delta^{15}\text{N} = 13,3 \pm 3,0 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = 5,8 \pm 2,6 \text{ ‰}$ des Nitrates deuteten weder auf einen Assimilations- noch auf einen Nitrifikationsprozess hin. Die niedrigen NH_4^+ Konzentrationen von 0 - 2 $\mu\text{mol/l}$ im Mai und Juli schienen somit eher die Folge einer Ammoniumaufnahme durch das Phytoplankton zu sein. Der Anstieg der NH_4^+ Konzentrationen auf bis zu 12 $\mu\text{mol/l}$ in den anderen Monaten zeigte, dass zudem Remineralisierungsprozesse einen Einfluss auf die Nährstoffdynamik zu haben schienen. Die DON Konzentrationen betragen im Mittel $175 \pm 51 \mu\text{mol/l}$. Die zwischenzeitliche Konzentrationszunahme entlang des Salzgradienten in Bereichen erhöhter Chl-a Konzentrationen deutete darauf hin, dass die DON Freisetzung gegenüber der Aufnahme durch das Phytoplankton überwog.

Diese Arbeit zeigt, dass ein Großteil des in das Warnowästuar eingetragenen Gesamtstickstoffes nicht zurückgehalten wird. Die Unterwarnow scheint deshalb eher eine Transport- als Pufferfunktion zu übernehmen, wodurch die Warnow erheblich zum Eintrag vor allem von Nitrat und DON in die vorgelagerten Küstengewässer beiträgt.

Abstract

To comprehend the dynamic of nutrients in the Warnow estuary, watersamples along the salinity gradient were taken monthly from March to August 2011 and concentrations of TP, PO_4^{3-} , TN, DIN, DON, PON, POC, Chl-a as well as the isotope ratios $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$, $\delta^{15}\text{N-PON}$, $\delta^{13}\text{C-POC}$ were determined.

Molar TN/TP and DIN/PO_4^{3-} ratios of 30 - 315 and 12 - 2000 showed that the nutrient situation during the sampling period was mainly phosphor limited.

Nitrate concentrations were 25 - 188 $\mu\text{mol/l}$ in the inner part of the estuary and 1 - 35 $\mu\text{mol/l}$ at the river mouth. The behavior of the concentrations and isotope values of $\delta^{15}\text{N} = 13,3 \pm 3,0 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = 5,8 \pm 2,6 \text{ ‰}$ of nitrate indicated neither a assimilation nor a nitrification process. Therefore, the low NH_4^+ concentrations of 0 - 2 $\mu\text{mol/l}$ in May and July seemed to be the result of ammonium uptake by phytoplankton. The increase of the ammonium concentrations up to 12 $\mu\text{mol/l}$ in the other months showed that also remineralisation processes seemed to have influence on the nutrient dynamic. The mean DON concentrations were $175 \pm 51 \mu\text{mol/l}$. The interim increase of the concentrations along the salinity gradient in areas of higher Chl-a concentrations indicated that the release of DON prevailed the uptake by phytoplankton.

This work shows that the bulk of the total nitrogen, entering the Warnow estuary, is not being retained. Therefore, the Unterwarnow seems to have more a transport than a buffer function, whereby the Warnow contribute significantly to the input especially of nitrate and DON to the coastal waters.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Material und Methoden	5
2.1 Untersuchungsgebiet	5
2.2 Probennahme und Aufbereitung.....	6
2.3 Analytische Methoden.....	7
2.3.1 Bestimmung der Nährstoffkonzentrationen	7
2.3.2 Bestimmung der Chlorophyll-a Konzentrationen	8
2.3.3 Bestimmung der Konzentrationen des gelösten organischen Stickstoffes und Gesamtphosphors	8
2.3.4 Bestimmung der Konzentrationen von partikulärem organischen Stickstoff, partikulärem organischen Kohlenstoff sowie der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.....	9
2.3.5 Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im gelösten Ammonium	9
2.3.6 Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im gelösten Nitrat.....	10
2.3.7 Funktionsweise des Massenspektrometers	11
2.4 Mischungsmodell	13
3 Ergebnisse	14
3.1 Hydrographische Parameter	14
3.2 Anorganische Nährstoffe und Isotopenzusammensetzung.....	19
3.3 Partikuläres organisches Material und Chlorophyll-a-Konzentrationen	25
3.4 Gelöster organischer Stickstoff	30

4	Diskussion	32
4.1	Hydrographie des Warnowästuars.....	32
4.2	Stickstoff- und Phosphoreinträge in das Warnowästuar	33
4.3	Dynamik der Nährstoffkomponenten	40
4.3.1	Nitratquellen und -senken.....	40
4.3.2	Aufnahme und Freisetzung von Ammonium	45
4.3.3	Bedeutung des gelösten organischen Stickstoffes.....	48
4.4	Fazit	49
	Literaturverzeichnis	51
	Danksagung	IX
	Erklärung	X

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Klassifizierung des Eutrophierungsstatus der Ostsee mittels HEAT (nach HELCOM, 2004).....	1
Abb. 2: A) Verlauf der Warnow B) Untersuchungsgebiet Unterwarnow mit den 10 festen Probenahmestationen (schwarze Kreuze)	5
Abb. 3: Durchflüsse der Warnow an der Geinitzbrücke / Rostock als Monatsmittel (Q_{MM}) mit Standardabweichung sowie als Tageswert (Q_t) am Tag der Probenahme	16
Abb. 4: Temperatur – Längs- und Tiefenprofil von Mühlendamm bis Warnemünde für April bis August 2011.....	17
Abb. 5: Salzgehalt – Längs- und Tiefenprofil von Mühlendamm bis Warnemünde für April bis August 2011.....	18
Abb. 6: Konzentrationen und Isotopenwerte von Nitrat und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	21
Abb. 7: Konzentrationen und Isotopenwerte von Ammonium und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	23
Abb. 8: Konzentration von Phosphat und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	24
Abb. 9: Konzentrationen und Isotopenwerte vom partikulären organischen Stickstoff und konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011.....	26
Abb. 10: Konzentrationen und Isotopenwerte vom partikulären organischen Kohlenstoff und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	27
Abb. 11: Molare C/N Verhältnisse entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	28

Abb. 12: Chlorophyll-a Konzentrationen und POC/Chl-a Verhältnis und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	29
Abb. 13: Konzentrationen vom gelösten organischen Stickstoff und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011	31
Abb. 14: Verlauf der Oberflächensalzgehalte vom Mühlendamm bis Warnemünde für Juni und August 2011	32
Abb. 15: Identifizierung von Nitratquellen anhand der $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Nitrat (nach Meyer et al., 2002) und Einordnung der ermittelten Isotopenwerte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ von März bis August 2011	39

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Morphologische und hydrologische Parameter für das Gebiet Unterwarnow und Breitling (nach LUNG-MV, 2005).....	6
Tab. 2: Verwendete internationale und laborinterne Standards für die Messung stabiler Isotope (aus Deutsch, 2005).....	11
Tab. 3: Geschwindigkeit und Richtung (N = Nord, O = Ost, S = Süd und W = West) des Windes am Tag der Probenahme und am Vortag (Werte in Klammern).....	14
Tab. 4: Monatssumme der Niederschlagshöhen (RSS), Maximum der täglichen Niederschlagshöhen (RSX) und Niederschlagshöhen am Probennahmetag (RR_t) an der Station 10170 (Warnemünde-Rostock) von März bis August 2011	15
Tab. 5: Gesamtphosphor- und Gesamtstickstofffrachten (t/a) aus verschiedenen Quellen in die Unterwarnow für den Zeitraum 1986 – 2000 (LUNG-MV, 2005)	34
Tab. 6: Konzentrationen in der Warnow für TN, DIN, DON, TP und PO₄³⁻ in µmol/l an den Probennahmetagen von März bis August 2011	35
Tab. 7: Mittlere und maximale Ablaufkonzentrationen für NH₄⁺-N und DIN-N der Zentralen Kläranlage Rostock aus Qualifizierte Stichproben aus dem Jahr 2009 (Eurawasser, 2010)	43

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/Symbol	Einheit	Bezeichnung
cwm	-	konzentrationsgewichteter Mittelwert
DCAA	-	gelöste gebundene Aminosäuren
DFFA	-	gelöste freie Aminosäuren
DIN	$\mu\text{mol/l}$	gelöster anorganischer Stickstoff
DN	$\mu\text{mol/l}$	gelöster Stickstoff
DON	$\mu\text{mol/l}$	gelöster organischer Stickstoff
DWD	-	Deutscher Wetterdienst
HEAT	-	HELCOM Eutrophication Assessment Tool
HELCOM	-	Helsinki Commission
LUNG-MV	-	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie- Mecklenburg Vorpommern
POC	$\mu\text{mol/l}$	partikulärer organischer Kohlenstoff
POM	$\mu\text{mol/l}$	partikuläres organisches Material
PON	$\mu\text{mol/l}$	partikulärer organischer Stickstoff
Q_{MM}	m^3/s	mittlerer monatlicher Durchfluss
Q_{t}	m^3/s	mittlerer täglicher Durchfluss
RR_{t}	mm	tägliche Niederschlagshöhe
RSS	mm	Monatssumme der Niederschläge
RSX	mm	Maximum der täglichen Niederschlagshöhe
StALU-MM	-	Staatliches Amt für Landwirtschaft und Umwelt Mittleres Mecklenburg
t_{a}	d	Wasseraufenthaltszeit
TN	$\mu\text{mol/l}$	Gesamtstickstoff
TP	$\mu\text{mol/l}$	Gesamtphosphor
v_{mean}	m/s	mittlere Windgeschwindigkeit (Tagesmittel)
w_{dir}	-	Windrichtung
WRRL	-	Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung

Die Ostsee ist vielfältigsten Belastungen und Problemen ausgesetzt. Neben dem Eintrag von gefährlichen Stoffen (Schwermetalle, Öl, persistente organische Stoffe), der Fischerei (Überfischung und Beifänge) und der Schifffahrt, entwickelte sich die Eutrophierung für das Meeresökosystem zur gravierendsten Bedrohung (SRU, 2004).

Unter Eutrophierung versteht man die natürliche oder anthropogen bedingte Anreicherung von Nährstoffen im Wasser. Folgen können ein verstärktes Algenwachstum, die Erhöhung der Primärproduktion und eine erhebliche Sauerstoffzehrung sein, die beim Abbau der gebildeten Biomasse erfolgt. (Kaiser et al., 2005; BLMP, 2007). Wie akut die Ostsee durch die Eutrophierung bedroht ist, zeigt Abbildung 1, eine Grafik der Helsinki Commission (HELCOM). Die Bewertung von 189 Gebieten bestehend aus 17 Becken und 172 Küstengebieten/Stationen mittels dem

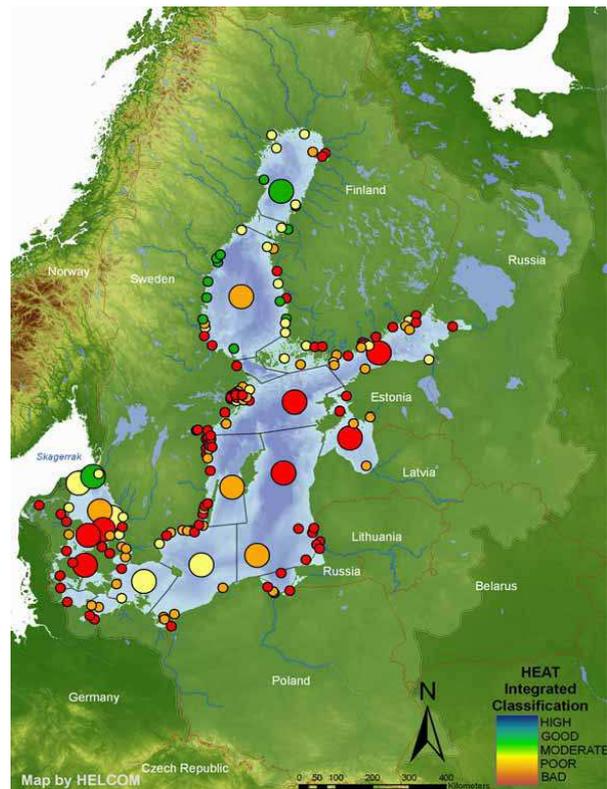


Abb. 1: Klassifizierung des Eutrophierungsstatus der Ostsee mittels HEAT (nach HELCOM, 2004)

HELCOM Eutrophication Assessment Tool (HEAT) ergab, dass lediglich 13 Gebiete nicht von der Eutrophierung betroffen sind. Für die anderen 176 Gebiete besteht dringend Handlungsbedarf (HELCOM, 2009). Zur Bewertung dienten neben den Indikatoren der Sichttiefe, die Chlorophyll-a Konzentration, der Sauerstoffgehalt, das Aufkommen und die Artenzusammensetzung bentischer Lebensgemeinschaften sowie submerser Vegetation auch die Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Phosphat (PO_4^{3-}) (HELCOM, 2009). Zudem gewann die Betrachtung von gelöstem organischen Stickstoff (DON) in den letzten Jahren an Bedeutung. Jüngste Arbeiten zeigen, dass wesentliche Fraktionen von DON nicht nur für Bakterien, sondern auch für Phytoplankton bioverfügbar sind und somit ebenfalls Einfluss auf die Eutrophierung der Küstengewässer nehmen (Bronk et al., 2007).

Die Einträge der Nährstoffe erfolgen zum größten Teil über die Zuflüsse. Zusammen mit den direkten Einträgen machen diese 75 % der Stickstoff- und 95 % der Phosphorfrachten aus. Für den Zeitraum 2001 – 2006 gelangten über diesen Pfad im Jahresmittel 641.000 Tonnen Stickstoff und 30.222 Tonnen Phosphor in die Ostsee (HELCOM, 2009). Entlang dieses Eintragspfades nehmen die Ästuarare eine bedeutende Stellung für die Meere ein (Mann et al., 1991). Als Bindeglied zwischen dem System Land-Fluss und dem Meer kommt ihnen eine wichtige Puffer- und Filterfunktion zu. Die eingetragenen Nährstoffe verweilen, bedingt durch den sich erweiternden Fließquerschnitt und durch die sich aus der Mischung von Salz- und Süßwasser ergebenden Wasserzirkulation, länger im Mündungsbereich und stehen damit verstärkt internen Stoffkreisläufen zur Verfügung (Schiewer, 2008). Die in diesen Kreisläufen wesentlich untersuchten biochemischen Prozesse sind die Nährstoffaufnahme durch Algen und Bakterien (Lebo, 1990; Magnien et al., 1992), die Remineralisierung (Lipschultz et al., 1986; Gardner et al., 1997), die Nitrifikation (Pakulski et al., 2000; Feliatra et al., 1993) sowie die Denitrifikation, die verstärkt vor allem im Sediment stattfinden kann und eine massive Stickstoffsene darstellen kann (Seitzinger et al., 1996; Seitzinger et al., 2006). Ästuarare können somit wesentlich zur Reduzierung der Nährstoffeinträge in die äußeren Küstengebiete beitragen.

Um abzuschätzen, ob die Konzentrationsänderungen der Nährstoffe entlang des Salzgradienten auf eine konservative Mischung zwischen Süß- und Salzwasser zurückzuführen sind oder der Verlauf der Nährstoffkonzentrationen durch die Wirkung der genannten biochemischen Prozesse beeinflusst wird, hat sich die Anwendung eines Mischungsmodelles bewährt. Weichen die gemessenen Konzentrationen über die konservative Mischungslinie ab, lässt sich eine Quelle vermuten. Hingegen geben Konzentrationen, die unter der Geraden liegen, einen Hinweis auf aktive Senken im Ästuar (Loder et al., 1981). Problematisch ist dieser Ansatz jedoch wenn sich Konzentrationsänderungen durch gegenläufige Vorgänge aufheben (Dähnke et al., 2008). So würde die Nitrifikation zu einer Zunahme von Nitrat führen, während die Assimilation und Denitrifikation gleichzeitig als Senken aktiv sein könnten. Eine Möglichkeit, dennoch eine biologische Umsetzung der Nährstoffkomponenten zu erkennen, bietet die Messung der stabilen Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{15}\text{N}$ (Wankel et al., 2006; Sebilo et al., 2006). Dabei nutzt man den Umstand, dass das leichtere Isotop gegenüber dem schwereren in kinetischen Reaktionen schneller reagiert, da die zu brechenden Bindungskräfte geringer sind (Fry, 2006). Die Stärke dieser

Fraktionierung ist dabei vom Prozess abhängig und gibt einen Hinweis, welche Reaktion für die Dynamik der Nährstoffe maßgeblich ist.

Neben Untersuchungen zu den Stoffkreisläufen, Sediment-Wasser-Interaktionen bis hin zu Bilanzrechnungen für einzelne Ästuarerlangte die Identifizierung von diffusen Quellen zunehmend Aufmerksamkeit. Auch hier hat sich die Bestimmung stabiler Isotopenverhältnisse für Stickstoff und Sauerstoff in vielen Studien als nützliches Werkzeug herausgestellt (Mayer et al., 2002). Speziell für die Warnow gelang es Deutsch et al. (2006), anhand der quellenspezifischen Unterschiede der $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Nitrat, die Quellen als atmosphärische Deposition, Grundwasser und Dränwasser genauer zu benennen und zu quantifizieren.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Ästuarer für die Eutrophierung der vorgelagerten Küstengebiete soll im Rahmen dieser Arbeit die sommerliche Dynamik der einzelnen Stickstoff- und Phosphorkomponenten in der Unterwarnow untersucht werden. Beprobte wird das Ästuar entlang des Gradienten im Salz von März bis August. Die hier untersuchten Stickstoffkomponenten sind der gelöste anorganische Stickstoff (DIN), als Summe aus Nitrit (NO_2^-), Nitrat und Ammonium, der gelöste organische Stickstoff (DON), und der partikuläre organische Stickstoff (PON). Als Phosphorkomponenten wurden der gesamte Phosphor (TP) sowie das Phosphat bestimmt. Um die Einflüsse einer Nährstofflimitierung zu beurteilen, werden N/P Verhältnisse genutzt. Um die Dynamik der N-Umsätze besser zu erfassen, werden die Isotopenwerte $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im gelösten Nitrat, $\delta^{15}\text{N}$ im gelösten Ammonium sowie $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im partikulären organischen Material (POM) bestimmt. Die Entwicklung der Phytoplanktonbiomasse wurde über die Messung der Chlorophyll-a Konzentration verfolgt.

Anhand der gesammelten Daten sollen folgende Fragen beantwortet werden:

1. Wie verändern sich die Konzentrationen aller Variablen entlang des Salzgradienten von März bis August?
2. Welche Rückschlüsse lassen die N/P Verhältnisse hinsichtlich einer Nährstofflimitierung zu?
3. Wie verändern sich die Isotopenwerte ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ Werte im gelösten Nitrat, die $\delta^{15}\text{N}$ Werte im gelösten Ammonium sowie die $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ Werte im POM) und die dazugehörigen Konzentrationen mit dem Salzgradienten von März bis August?

4. Welche Umsetzungs-, Aufnahme- und Verdünnungsprozesse lassen sich anhand der Isotopenmessungen für die einzelnen Komponenten vom Petridamm bis zur Mündung ausmachen und definieren?

Die Arbeitshypothesen lauten:

1. Die Nährstoffkonzentrationen von N und P nehmen entlang des Ästuargradienten aufgrund von Verdünnungs- und Aufnahmeprozessen ab. Einhergehend mit der Verknappung von DIN wird das Phytoplankton zunehmend auch DON aufnehmen.
2. Anhand der Isotopensignaturen $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ vom gelösten Nitrat, $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ vom PON und $\delta^{15}\text{N}$ im gelösten Ammonium lassen sich Quellen der Stickstoffkomponenten identifizieren. Änderungen in den Konzentrationen gehen mit Veränderungen durch Fraktionierung einher. Hierbei sind die Verdünnung und die Assimilation im Frühjahr gegenüber den Prozessen der Nitrifikation und Denitrifikation im Sommer maßgeblich.

2 Material und Methoden

2.1 Untersuchungsgebiet

Die Warnow entspringt nahe der Ortschaft Grebbin, südöstlich von Schwerin (Abb. 2-A). Von dort fließt sie auf einer Lauflänge von 152 km bis zum Mühlendammwehr in Rostock und umfasst dabei ein Einzugsgebiet von 3.304 km² (LUNG-MV, 2005), dessen Nutzung stark landwirtschaftlich geprägt ist (Thiele et al., 1995).

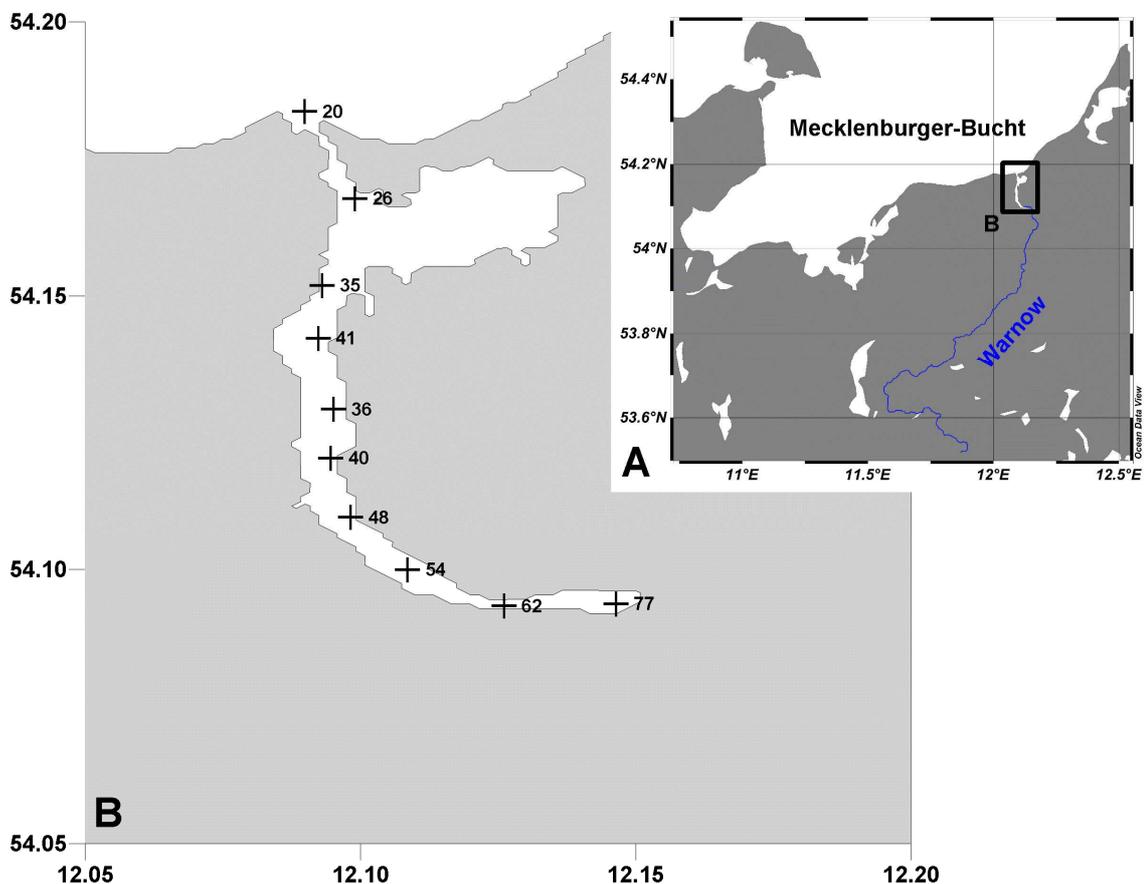


Abb. 2: A) Verlauf der Warnow B) Untersuchungsgebiet Unterwarnow mit den 10 festen Probenahmestationen (schwarze Kreuze)

Die Untersuchungen erfolgten in der brackwasserbeeinflussten Unterwarnow (Abb. 2-B), die sich unterhalb des Wehres anschließt und nach 13,5 km die offene See bei Warnemünde erreicht. Im Norden steht die Unterwarnow mit dem Breitling in Verbindung, mit welchem sie eine Fläche von 12,5 km² einnimmt. Das Volumen beträgt 49,2 km³ bei einer variierenden Breite von 0,2 – 0,9 km und einer mittlere Tiefe von 4

m. Im Mündungsbereich wurde eine maximale Tiefe von 14,5 m gemessen. Im Mittel der Zeitreihe von 1966 – 2000 steht einer Flusswasserzufuhr von 527 km³ pro Jahr, wovon 95 % aus der Warnow stammen, ein Ostseewassereinstrom von 924 km³ / a gegenüber. Der mittlere jährliche Ausstrom für den genannten Zeitraum beträgt 1.450 km³ (LUNG–MV, 2005). Die jährliche Wassererneuerung (WE) ergibt sich als Quotient aus Volumen und mittleren jährlichen Ausstrom zu 29,9 WE/a. Dies entspricht einer Wasseraufenthaltszeit (t_a) von ca. 12 Tagen. Die wichtigsten morphologischen und hydrologischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Morphologische und hydrologische Parameter für das Gebiet Unterwarnow und Breitling (nach LUNG-MV, 2005)

Unterwarnow und Breitling	
Fläche	12,5 km ²
Volumen	49,2 km ³
Länge	13,5 km
Breite	0,2 – 0,9 km
Mittlere Tiefe	4 m
Maximale Tiefe	14,5 m
Mittlere Flusswasserzufuhr (1966 – 2000)	527 km ³ /a
Mittlere Ostseewassereinstrom (1966 – 2000)	924 km ³ /a
Mittlere jährliche Ausstrom (1966 -2000)	1.450 km ³ /a

Nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wird die Unterwarnow als mesohalines, inneres Küstengewässer (Typ B2) eingeordnet. Die Bewertung der Trophie erfolgte nach einer internen Richtlinie des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie – Mecklenburg Vorpommern (LUNG–MV) und ergab für den südlichen Bereich polytrophe Verhältnisse, hingegen der nördliche Teil mit Breitling als eutroph eingestuft wurde. Genaueres zur angewandten Richtlinie lässt sich dem Gewässergütebericht 1991 des Landes Mecklenburg Vorpommern entnehmen.

2.2 Probennahme und Aufbereitung

Die Probennahme erfolgte vom Katamaran *Klaashahn* des IOW, einmal pro Monat von März bis einschließlich August. Beprobte wurden im März 5 und ab April 10 Stationen (Abb. 1-B), die gleichmäßig über die Strecke vom Petridamm bis zur Mündung verteilt wurden. Zusätzlich wurden bis zu 5 weitere Proben genommen, welche erforderlich

wurden, wenn sich der Salzgehalt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stationen um mehr als 2 änderte. Zur Orientierung dienten die zur Fahrinnenbegrenzung eingesetzten Tonnen. Für jede Station wurde mit einem Thermosalinometer (WTW Microprocessor Conductivity Meter LF 196) ein Tiefenprofil (Intervall 0,5 m) für Salzgehalt und Temperatur aufgenommen. Die Entnahme der Proben erfolgte aus den oberen 50 cm mit den Probebehältern. Befüllt wurden je ein 5 l Kanister, eine 500 ml und eine 100 ml Flasche, die dunkel und gekühlt gelagert wurden. Für die weiteren Messungen wurden aus dem 5 l Kanister insgesamt 1,5 l Wasser über einen geglühten (4 h, 450 °C) Whatman® GF/F Filter (ø 25 mm) filtriert und das Filtrat und die Filter bei -20 °C eingefroren. Die 500 ml Probeflaschen wurden an die Sektion Meereschemie übergeben, wo sie für die DN, TP und PO₄³⁻ Messungen im Autoanalyzer vorbereitet wurden. Die 100 ml unfiltrierter Probe wurden gleich am Probenahmetag für die Bestimmung der Ammoniumkonzentration verwendet.

2.3 Analytische Methoden

2.3.1 Bestimmung der Nährstoffkonzentrationen

Die Konzentrationen von Ammonium, Nitrit, Nitrat und Phosphat wurden nach Grasshoff et al. (1983) ermittelt.

Ammonium:

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte photometrisch als Indophenolblau. Nach Zugabe von 1 cm³ einer Phenol-Reagenz und Misch-Reagenz zu 35 ml der unfiltrierten Probe, wurde diese für 6 Stunden abgedunkelt stehen gelassen. Die Bestimmung der Extinktion erfolgte mit einem UV-Vis Spektrometer (SHIMADZU-UVmini-1240, 5 und 1 cm Küvetten) bei einer Wellenlänge von 630 nm. Die Nachweisgrenze der Methodik liegt bei 0,1 µmol/l. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1 µmol/l.

Nitrit:

Die Bestimmung von Nitrit erfolgte photometrisch als pinkfarbener Azofarbstoff. Zu 50 ml der filtrierten Probe wurde zunächst 0,5 cm³ Sulfanilamid-Reagenz gegeben. Nach 3 bis 5 min erfolgte die Zugabe von 0,5 cm³ N-(1-naphthyl) äthylendiamin-Reagenz. Die Probe wurde dann für mindestens 20 min abgedunkelt stehen gelassen. Die Bestimmung der Extinktion erfolgte in einer 5 cm Küvette bei einer Wellenlänge von 543 nm. Die Nachweisgrenze der Methodik liegt bei 0,1 µmol/l bei einer Genauigkeit von ± 0,02 µmol/l.

Nitrat:

Die Bestimmung der Nitratkonzentration beruhte auf der vollständigen Reduzierung des Nitrates zu Nitrit. Dazu wurden 3*10 ml der filtrierten Probe über Reduktionssäulen geschickt, welche mit verkupferten Cadmiumspänen gepackt waren. Die letzten 10 ml der Probe wurden aufgefangen und wie oben beschrieben die Nitritkonzentration durch Zugabe von 0,2 cm³ der Reagenzien bestimmt. Die Nitratkonzentration ergab sich nach Abzug der zuvor gemessenen Nitritkonzentration. Die Nachweisgrenze der Methodik liegt bei 0,1 µmol/l. Die Genauigkeit ist von der Konzentration abhängig und beträgt ± 0,1 µmol/l für eine Konzentration von 0 - 5 µmol/l, ± 0,2 µmol/l für 5 - 10 µmol/l und ± 0,5 µmol/l für höhere Konzentrationen.

Phosphat:

Die Bestimmung der Phosphatkonzentration erfolgte mittels Autoanalyser (Alliance Instruments - EVOLUTION II) als Molybdänblau durch Zugabe einer Molybdat- und Antimon-Reagenz zu 5 ml der filtrierten Probe. Die Extinktion wurde bei einer Wellenlänge von 885 nm detektiert. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 µmol/l. Die Genauigkeit beträgt ± 15 % bis 0,2 µmol/l, ± 5 % bis 0,9 µmol/l, ± 2 % bis 2,8 µmol/l.

2.3.2 Bestimmung der Chlorophyll-a Konzentrationen

Zur Bestimmung der Chlorophyll-a und Phaeopigment Konzentration wurden die Filter in Zentrifugengläsern durch Zugabe von 10 ml 96 %igem Ethanol für mindestens 3 Stunden im Dunkeln extrahiert. In dieser Zeit wurde die Probe mindestens drei Mal umgeschwenkt. Die Messung erfolgte mittels Fluorometer (TURNER 10-AU-005) bei einer Wellenlänge von 670 nm. Um die Fluoreszenz der Phaeopigmente zu erfassen, wurde die Probe nach der Messung mit 100 µl 1N Salzsäure versetzt und nach mindestens 30 Sekunden erneut gemessen. Die Konzentrationen für Chlorophyll-a und Phaeopigmente errechnen sich nach Edler (1979):

$$Chla [mg/m^3] = F_m * (F_m - 1) * (F_o - F_a) * K_x * V_e * V_p^{-1}$$

$$Phaeo [mg/m^3] = F_m * (F_m - 1) * [(F_m - F_a) - F_o] * K_x * V_e * V_p^{-1}$$

Hierbei ist F_m der Ansäuerungskoeffizient, F_o die relative Fluoreszenz vor Ansäuerung, F_a die relative Fluoreszenz nach Ansäuerung, K_x der lineare Kalibrationsfaktor, V_e das Extraktionsvolumen und V_p das Filtratvolumen.

2.3.3 Bestimmung der Konzentrationen des gelösten organischen Stickstoffes und Gesamtphosphors

Die Bestimmung des gelösten organischen Stickstoffes erfolgte durch die Bestimmung von DN und anschließendem Abzug der DIN Konzentrationen. 40 ml der filtrierten

Probe wurden in PTFE-Aufschlussbehälter überführt und mit 6 ml Oxidationslösung, bestehend aus Kaliumperoxidsulfat, Natriumhydroxid und Borsäure, versetzt. Nach 30 minütigem Aufschluss in der Mikrowelle (MARS Xpress / MD-2665) bei 180 °C waren alle Verbindungen zu NO_3^- oxidiert. Die Konzentration wurde bestimmt und nach Abzug des Blindwertes mit dem Faktor 1,15 multipliziert, der sich aus dem Gesamtvolumen von Probe und Reagenz zu Probevolumen ergab. Zur Kontrolle der Messung wurde eine Standard EDTA Lösung mitgeführt. Um die TP Konzentration zu ermitteln, wurde der Vorgang mit einer unfiltrierten Probe wiederholt.

2.3.4 Bestimmung der Konzentrationen von partikulärem organischen Stickstoff, partikulärem organischen Kohlenstoff sowie der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Zur Bestimmung des Stickstoff- und Kohlenstoffgehaltes sowie der Isotopenzusammensetzung des partikulären organischen Materials wurden die zuvor eingefrorenen Filter verwendet (vgl. 2.2). Pro Monat und Station wurde 1 Filter aufgetaut und über Nacht bei ca. 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Dann wurden sie in Zinnschiffchen verpackt und zu Pellets gepresst. Diese wurden anschließend in einem Elementar Analyser (Flash EA 1112) verbrannt und die Isotopenzusammensetzung der Gase in einem Massenspektrometer (FINNIGAN Delta S) bestimmt (vgl. 2.3.7). Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0,2$ %.

2.3.5 Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im gelösten Ammonium

Die Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im gelösten Ammonium erfolgte nach Velinsky et al. (1989).

Ein Liter der filtrierten Probe wurde in einen Glaskolben überführt und 2 g Magnesiumoxid (MgO) hinzugegeben. Durch die Zugabe von 10 %iger Natronlauge (NaOH) wurde der pH-Wert auf einen Anfangswert von größer 9,7 angehoben um sicher zu stellen, dass alles Ammonium als Ammoniak vorlag. Der Kolben wurde auf einen Heizpilz gesetzt und mit einem Kühler verbunden. 300 ml des Destillats wurden in einem Messzylinder aufgefangen in dem 20 ml 0,00025N Salzsäure (HCL) vorgelegt waren. Durch diese wurde das Ammoniak/Ammonium Gleichgewicht im Destillat wieder Richtung Ammonium verschoben. Das Destillat wurde in einen Glaskolben überführt und 50 mg des Molekularsiebes (Typ: IDNSIV W-85), ein Zeolith 4A ($\text{Na}_x\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_n$), hinzugegeben, an dem sich das Ammonium binden konnte. Nach einer halben Stunde wurde das Molekularsieb über geglühte (4 h, 450 °C) Whatman® GF/F

Filter (\varnothing 25 mm) abfiltriert und der Filter im Trockenschrank bei ca. 60 °C über Nacht getrocknet. Anschließend wurde das Molekularsieb als trockenes Pulver vom Filter entfernt, in Zinnschiffchen überführt und zu Pellets gepresst. Diese wurden danach im Elementar Analyser verbrannt und die Isotopenzusammensetzung der Gase im Massenspektrometer bestimmt (vgl. 2.3.7). Nach Versuchen von Velinsky et al. (1989) ergaben sich für den Schritt der Bindung des Ammoniums an das Molekularsieb eine mittlere Wiederfindungsrate von $96,4 \pm 1,6$ %. Die Messung der Isotopenzusammensetzung von Standards ergab eine Genauigkeit von $\pm 0,5$ %.

2.3.6 Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im gelösten Nitrat

Die Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im gelösten Nitrat erfolgte mit der „Denitrifizierer Methode“ nach Sigmann et al. (2001) und Casciotti et al. (2002). Das Prinzip beruht auf der Umsetzung des in der Probe befindlichen Nitrates zu N_2O durch Bakterien der Gattung *Pseudomonas aureofaciens* und anschließender Messung der isotopischen Zusammensetzung des Gases im Massenspektrometer.

Die zuvor mit Bakterien beimpfte und 2 Tage inkubierte Nährlösung wurde in 12 sterile 50 ml Falcon-Röhrchen überführt und 8 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Die Flüssigkeit über den konzentrierten Zellen wurde abdekantiert und 65 ml eines nitratfreien Mediums auf die Gefäße verteilt. Nach Homogenisieren der Flüssigkeit wurde diese in 2 Falcon-Röhrchen vereinigt und, um ein Aufschäumen zu verhindern, Antifoam B hinzugegeben. Anschließend wurde das Bakterienkonzentrat gleichmäßig auf 31 Vials verteilt. Die Vials wurden gasdicht verschlossen, mit einer Belüftungsnadel versehen und 5 h mit Helium begast. Nach dieser Zeit wurden die Proben in diese Gefäße mit einer gasdichten Spritze injiziert. Das Probevolumen richtete sich dabei nach einer angestrebten Konzentration von 20 bzw. 10 nmol Nitrat. Die Vials wurden über Nacht umgedreht stehen gelassen, um die mikrobielle Umwandlung des Nitrates zu N_2O zuzulassen, ehe die Bakterien durch Zugabe von 10 Tropfen 10N Natronlauge abgetötet wurden. Die Proben wurden anschließend im Massenspektrometer (FINNIGAN Delta plus) gemessen (vgl. 2.3.7). Die Methodik kann ab einer Nitratkonzentration von 1 $\mu\text{mol/l}$ angewandt werden. Laut Sigman et. al (2001) beträgt die Genauigkeit $\pm 0,2$ %.

2.3.7 Funktionsweise des Massenspektrometers

Standards und Deltanotation:

Die Isotopenzusammensetzung der Proben wurde in Deltanotation erfasst. Der Deltawert entspricht dem Verhältnis des schweren zum leichten Isotop in der Probe im Vergleich zu einer Referenz und ist definiert als:

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

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

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

Als Referenz dienen die Gase N₂, CO₂ und CO, welche gegen internationale Standards kalibriert wurden (Tab. 2). Die Messung laborinterner Standards diente zur Korrektur von gerätebedingten Abweichungen und zur Quantifizierung des Signals.

Tab. 2: Verwendete internationale und laborinterne Standards für die Messung stabiler Isotope (aus Deutsch, 2005)

Standard	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
Internationale Standards			
IAEA-N1	0,4 ± 0,07	-10,43 ± 0,13	25,1 ± 0,6
IAEA-N2			
IAEA C6	20,3 ± 0,009	-29,74 ± 0,12	32,2 ± 0,2
NBS 22			
IAEA N3			
IAEA C3			
USGS 34			-27,9 ± 0,75
Interne Laborstandards			
Pepton	5,8 ± 0,2	-22,11 ± 0,17	
Acetanilid	-1,7 ± 0,2	-29,81 ± 0,19	

Messung der Filter:

Zur Messung der Probe musste diese in einen gasförmigen Zustand überführt werden. Dazu wurden die verpackten Filter in einem Elementaranalyser (Flash EA 1112) verbrannt. Die Verbrennungstemperatur wurde bei der sogenannten „flash combustion“

durch Sauerstoffzufuhr von 1.020 °C auf 1.800 °C erhöht. Die Verbrennungsprodukte Kohlendioxid, elementarer Stickstoff, Stickoxide, Schwefeldioxid und Wasser wurden durch einen Heliumstrom als Trägergas in einen Reduktionsofen überführt. Dort wurden die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert. Das Wasser wurde anschließend mittels einer Wasserfalle abgetrennt. Das verbliebene Stickstoff- und Kohlendioxidgas wurde gaschromatographisch getrennt und ein Teil der Gase (< 1 %) in das Massenspektrometer transportiert. Dort wurde es ionisiert, die Ionen beschleunigt und durch ein Magnetfeld entsprechend ihrer Massen unterschiedlich stark abgelenkt, so dass sie getrennt voneinander auf den Detektor trafen. Dieser erfasste die Ionen und erzeugte elektrische Impulse, die von einem Computer verrechnet wurden. Als Blindwert wurden geglühte, leere Filter mitgemessen. Zur Quantifizierung der Probensignale erfolgte eine Mehrpunktkalibrierung mit Acetanilid (C₆H₉NO, 71,09 % C und 10,36 % N). Nach jeder fünften Probe wurde Pepton gemessen ($\delta^{13}\text{C} = -22,12 \text{ ‰}$, $\delta^{15}\text{N} = 5,75 \text{ ‰}$). Die Abweichung vom Mittelwert ging in einen Korrekturfaktor ein, mit dem die Proben korrigiert wurden.

Messung N₂O:

Anders als bei der Filtermessung lagen die Proben bei der „Denitrifizierer Methode“ (vgl. 2.3.6) bereits als N₂O-Gas in Glasröhrchen vor. Die Gasströme wurden durch ein Valco Ventil gelenkt, welches sich entweder im Lade- oder Injizierungsmodus befand.

Im Lade-Modus wurde das Probegas durch einen Autosampler entnommen. Als Trägergas diente Helium (25 l/min). Um Wasser und CO₂ zu entfernen, durchlief die Probe einen Nafion Trockner und eine chemische Gasfalle (geschichtetes Phosphorpentoxid und Ascarit), ehe es in das Finnigan Gas Bench II System eintrat. In diesem lenkte das Valco Ventil das Probegas durch eine Kühlmittelfalle, welche den Gasstrom mit flüssigem Stickstoff kühlte (-196 °C). Dabei kondensierte das N₂O sowie das verbliebende Wasser und CO₂, während die unkondensierten Gase (Helium und N₂) in die Atmosphäre entwichen. Das Gas erreichte das Ventil, welches nach 800 Sekunden in den Injizierungs-Modus schaltete.

In diesem wurde das Probegas durch einen zweiten, langsameren Heliumstrom (3 ml/min) durch eine weitere baugleiche Kühlmittelfalle geführt, bevor im Gaschromatographen die Trennung von N₂O und CO₂ erfolgte. Der Ausstrom durchlief einen letzten Nafion Trockner, ehe das Gas, wie oben beschrieben, im Massenspektrometer gemessen wurde.

2.4 Mischungsmodell

Um abzuschätzen, ob Änderungen der Konzentrationen und Isotopenwerte entlang des Salzgradienten auf eine konservative Mischung zurückzuführen sind, wurden konservative Mischungslinien nach Fry (2002) berechnet. Diese ergeben sich für die Konzentration als C_{Mix} zu:

$$C_{\text{Mix}} = f \cdot C_{\text{R}} + (1-f) \cdot C_{\text{M}}$$

Wobei C_{R} und C_{M} für die Konzentrationen der Süßwasser- und Salzwasserendglieder stehen, welche durch den niedrigsten bzw. den an der Mündung der Warnow gemessenen Salzgehalt definiert sind. Da der niedrigste Salzgehalt in dieser Arbeit nicht exakt Null betrug, wird der Anteil des Süßwasser f , in Abhängigkeit der Salzgehalte, abweichend von Fry (2002) als

$$f = (S_{\text{M}} - \text{gemessener Salzgehalt}) / (S_{\text{M}} - S_{\text{R}})$$

berechnet. Dabei steht S_{M} für den Salzgehalt des Salzwasserendgliedes und S_{R} für den des Süßwassers.

Für die Kalkulation der Isotopenwerte wird eine Gewichtung anhand der Konzentrationen der Endglieder vorgenommen. Die sich ergebenden Mischungskurven zeigen damit für gewöhnlich einen gekrümmten Verlauf im Gegensatz zur Linearität der Konzentrationen und ergeben sich als δ_{Mix} zu:

$$\delta_{\text{Mix}} = [f \cdot C_{\text{R}} \cdot \delta_{\text{R}} + (1-f) \cdot C_{\text{M}} \cdot \delta_{\text{M}}] / C_{\text{Mix}}$$

Wobei δ_{R} und δ_{M} , analog zu den Konzentrationen, den Werten der Endglieder entsprechen.

3 Ergebnisse

3.1 Hydrographische Parameter

Wind- und Niederschlagsdaten

Die Winddaten für die Station Rostock – Warnemünde (Stations - ID: 4271) wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) zur Verfügung gestellt. Eingeholt und aufbereitet wurden die Daten von Dr. Torsten Seifert, Mitarbeiter der Abteilung physikalische Ozeanographie und Messtechnik im IOW. In Tabelle 3 sind die Tageswerte der Windgeschwindigkeiten (v_{mean}), gemittelt aus stündlicher Messung von 0 – 24 Uhr, sowie die vorherrschende Windrichtung (w_{dir}) für den Probenahmetag und den Vortag zusammengefasst.

Tab. 3: Geschwindigkeit und Richtung (N = Nord, O = Ost, S = Süd und W = West) des Windes am Tag der Probenahme und am Vortag (Werte in Klammern)

Datum	v_{mean} (m/s)	w_{dir}
(23.) 24. März 2011	(8,9) 6,6	(W) W
(13.) 14. April 2011	(5) 9,9	(WNW) NW
(17.) 18. Mai 2011	(3,1) 5,7	(SSW) W
(22.) 23. Juni 2011	(4,6) 3,8	(SW) S
(19.) 20. Juli 2011	(4,2) 3	(N) SSO
(22.) 23. August 2011	(3,2) 4,8	(OSO) W

Während der Probennahme sowie an dem Tag davor kam es zu keinen starken Windereignissen. Die höchsten Windgeschwindigkeiten wurden mit 9 - 10 m/s (entspricht Windstärke 5 Beaufort) am Vortag der Probennahme im März sowie am Tag der Ausfahrt im April gemessen, wobei der Wind aus Nord und West wehte. In den anderen Monaten betragen die Windgeschwindigkeiten im Mittel $4,1 \pm 1$ m/s, wobei er mal vom Land als Süd und Südostwind als auch aus Norden vom Meer wehte.

Niederschlagsdaten wurden für die Station 10170 Warnemünde-Rostock online von der Seite des Deutschen Wetterdienstes (DWD) abgerufen. Die Monatssumme der Niederschläge (RSS), das Maximum der täglichen Niederschlagshöhen (RSX) sowie die Niederschlagshöhe für den Probennahmetag (RR_t) fasst Tabelle 4 zusammen. Es zeigte

sich eine Zunahme der Niederschläge von 14,6 mm im März bis auf sommerliche Niederschlagshöhen von 343,9 mm im Juli und 192,9 mm im August. Dieser Entwicklung folgten auch die Tagesmaxima. Während diese mit 4,1 mm im März am geringsten waren, führten starke Regenereignisse im Sommer zu einer maximalen täglichen Niederschlagshöhe von bis zu 111 mm im Juli.

Tab. 4: Monatssumme der Niederschlagshöhen (RSS), Maximum der täglichen Niederschlagshöhen (RSX) und Niederschlagshöhen am Probennahmetag (RR_t) an der Station 10170 (Warnemünde-Rostock) von März bis August 2011

	RSS [mm]	RSX [mm]	RR_t [mm]
März	14,6	4,1	0
April	24,2	10	8
Mai	56,4	18,4	2,4
Juni	95,1	19,3	11,9
Juli	343,9	111,4	0
August	192,9	53,3	0

Die Messung der täglichen Niederschlagshöhen erfolgte für den Zeitraum von 6:51 bis 6:50 MEZ des Folgetages. Da die Probennahme von 9 bis 11 Uhr stattfand, wurde zur Beurteilung des Niederschlageinflusses auf die Messparameter auf die Niederschlagshöhen des Vortages zurückgegriffen. Dabei gingen der Probennahme im Mai, April und Juni Niederschläge von 2,4 mm, 8 mm und 11,9 mm voraus. In den anderen Monaten fielen keine Niederschläge vor der Ausfahrt.

Zufluss aus der Warnow

Um den Süßwasserzufluss aus der Warnow zu erfassen, wurde auf die gemittelten monatlichen Durchflüsse (Q_{MM}) sowie die Durchflüsse am Tag der Probennahme (Q_t) an der Geinitzbrücke / Rostock zurückgegriffen (Abb. 3). Die Durchflussdaten stellte das Staatliche Amt für Landwirtschaft und Umwelt Mittleres Mecklenburg (StALU MM) zur Verfügung.

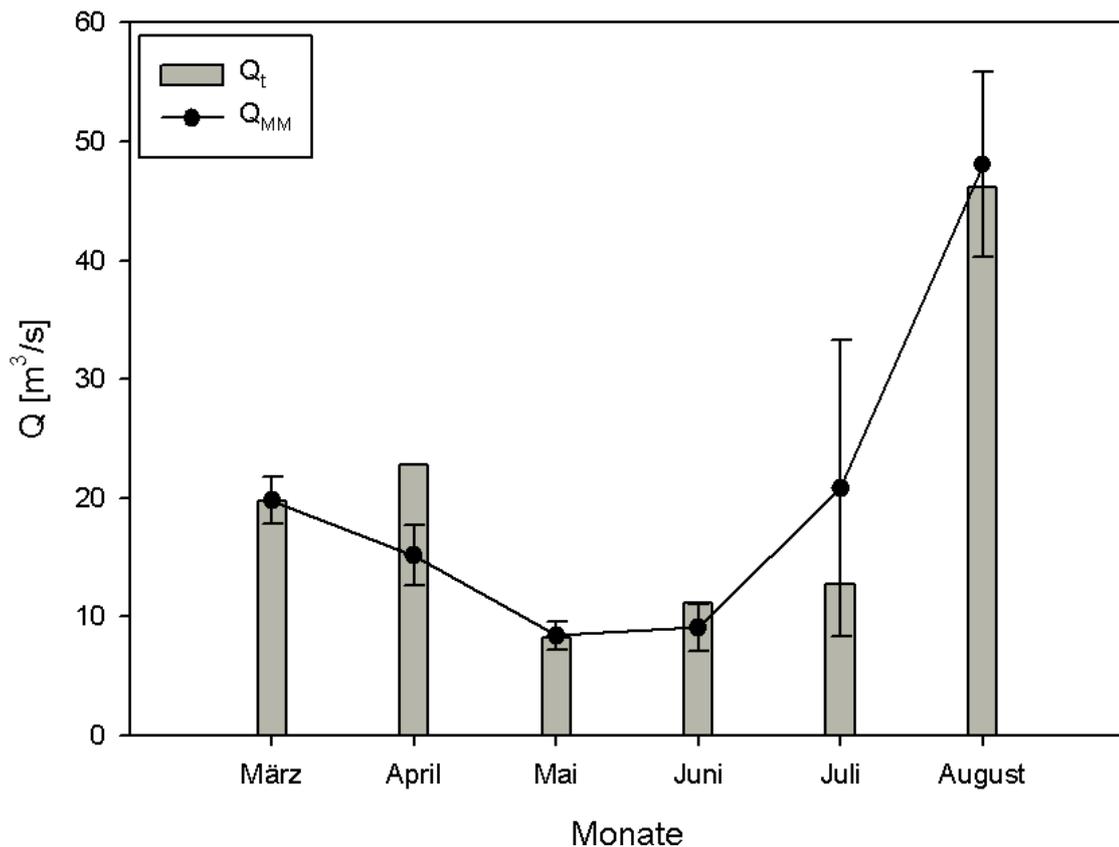


Abb. 3: Durchflüsse der Warnow an der Geinitzbrücke / Rostock als Monatsmittel (Q_{MM}) mit Standardabweichung sowie als Tageswert (Q_t) am Tag der Probennahme

Die höchsten Monatsmittel wurden im März mit $19,8 \pm 2,0 \text{ m}^3/\text{s}$ und August mit $48,1 \pm 2,6 \text{ m}^3/\text{s}$ erreicht, während die geringsten Durchflüsse in den Monaten Mai und Juni mit $8,4 \pm 1,2 \text{ m}^3/\text{s}$ bzw. $9,1 \pm 2,6 \text{ m}^3/\text{s}$ gemessen wurden. Für die Tage der Probennahme schwankten die Durchflüsse von $8,19 \text{ m}^3/\text{s}$ am 18. Mai bis $46,14 \text{ m}^3/\text{s}$ am 23. August und lagen am 14. April mit $22,76 \text{ m}^3/\text{s}$ deutlich über und am 20. Juli mit $12,75 \text{ m}^3/\text{s}$ deutlich unter den Monatsmitteln von $15,2 \pm 2,6 \text{ m}^3/\text{s}$ bzw. $20,8 \pm 12,5 \text{ m}^3/\text{s}$.

Temperatur und Salzprofile

Auf der Grundlage der Tiefenprofile wurden mit der Software „Oceans Data View“ Querschnitte der Unterwarnow erstellt, welche die Temperatur und Salzverteilung vom Mühlendamm (Kilometer 13) bis zur Mündung (Kilometer 0) verdeutlichen (Abb. 4 und 5). Für den März lagen aufgrund von Ausfällen der Messtechnik nur Oberflächenwerte (Tiefe 50 cm) vor. Die unterschiedlichen Bodentopographien der Profile resultieren zu einem aus der variierenden Strömung, welche die Sonde zeitweise stark ablenkte, sodass die Tiefenbestimmung nicht immer lotrecht erfolgte. Zum anderen war es durch das Abtreiben des Bootes nicht möglich immer exakt die gleiche Stelle zu beproben.

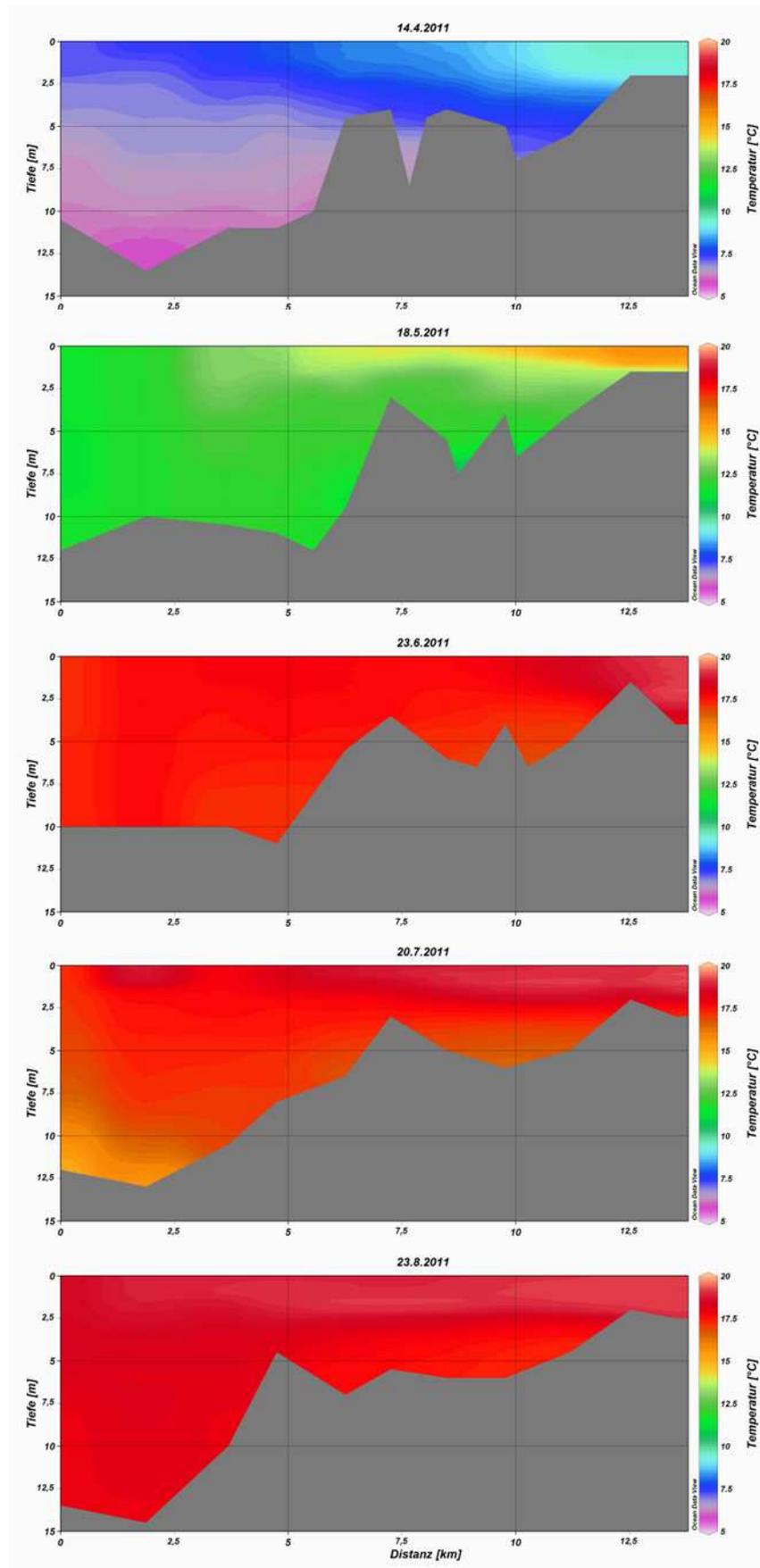


Abb. 4: Temperatur – Längs- und Tiefenprofil von Mühlendamm bis Warnemünde für April bis August 2011

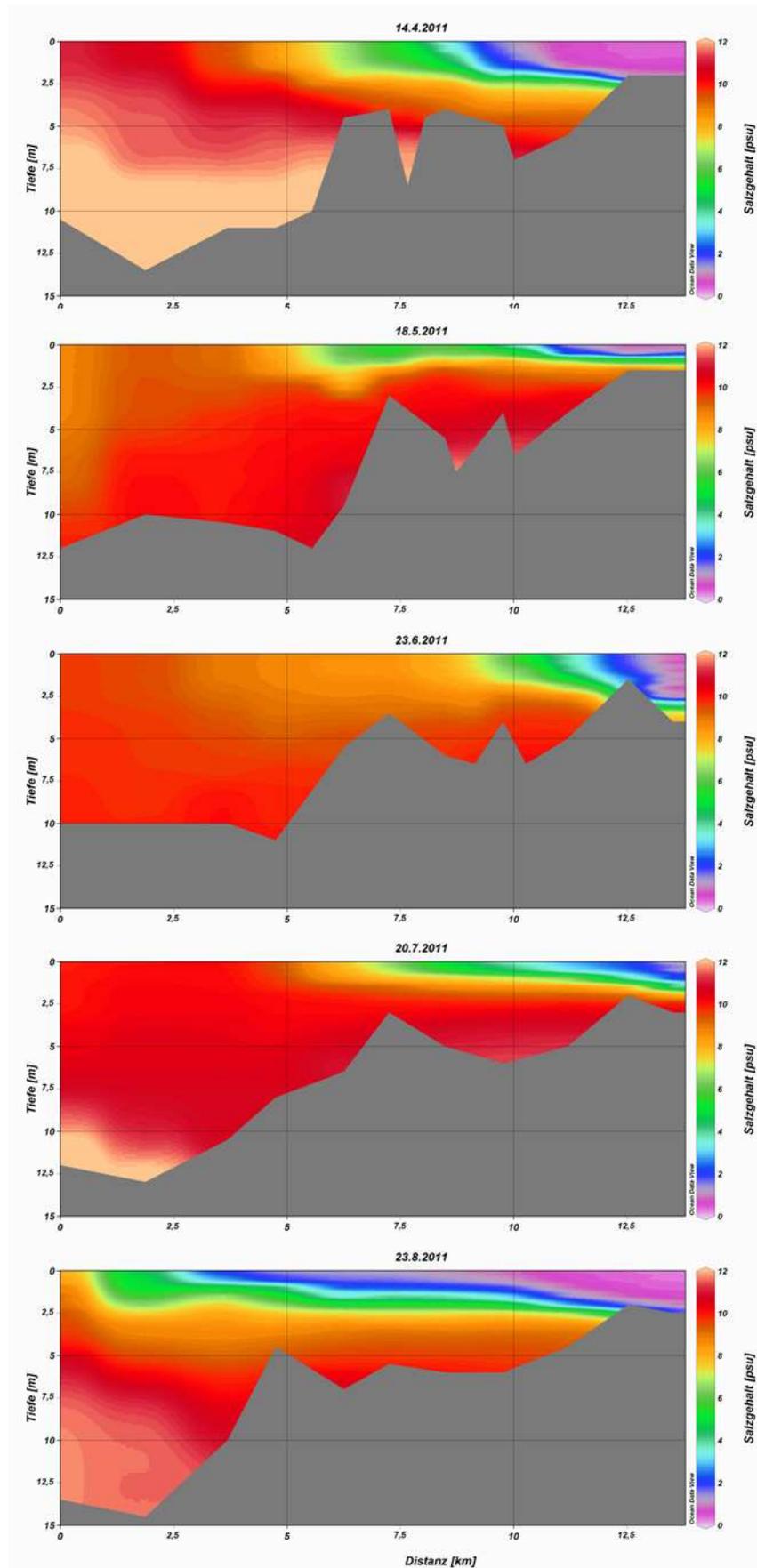


Abb. 5: Salzgehalt – Längs- und Tiefenprofil von Mühlendamm bis Warnemünde für April bis August 2011

Die Wassertemperaturen an der Oberfläche stiegen vom 24. März bis 18. Mai von 3 auf 16 °C im Inneren des Ästuars und von 3 auf 11,5 °C in Mündungsnähe an, wobei ein Temperaturunterschied von bis zu +5 °C zum Bodenwasser auszumachen war. Folgend erwärmte sich der gesamte Wasserkörper auf eine mittlere Temperatur von $18,4 \pm 0,6$ °C, welche bis in den August vorhielt. Der Oberflächensalzgehalt im Inneren des Ästuars betrug im Versuchszeitraum $0,4 \pm 0,1$ psu und nahm bis zur Mündung auf durchschnittlich $9,6 \pm 1,1$ psu zu. In allen Monaten war die Bildung einer bis zu 2,5 m mächtigen, erwärmten Deckschicht zu erkennen, die sich im Vergleich zum bodennahen Wasser durch geringere Salzgehalte auszeichnete. Die horizontale Ausdehnung dieser Schichtung war für die einzelnen Messungen sehr unterschiedlich. Am 23. August war sie bis annähernd zur Mündung deutlich ausgeprägt. Ein deutlicher Anstieg im Salzgehalt war hier erst ab Kilometer 3,5 auszumachen. Am 23. Juni hingegen war bereits ab Kilometer 8,5 eine vollständige Vermischung von Salz- und Süßwasser zu erkennen. An den anderen Tagen wurde ein gleichmäßigerer Anstieg der Salzgehalte beobachtet.

3.2 Anorganische Nährstoffe und Isotopenzusammensetzung

Nitrat

Den größten Anteil am gelösten anorganischen Stickstoff hatte das Nitrat (83 ± 17 %). Die höchsten Konzentrationen wurden am niedrigsten Salzgehalt gemessen, dabei zeigte sich ein saisonaler Verlauf mit Höchstwerten von 189 $\mu\text{mol/l}$ am 24. März und einem Minimum von 25 $\mu\text{mol/l}$ am 18. Mai. Bis zum 23. August stiegen die Nitratkonzentrationen wieder stetig auf 60 $\mu\text{mol/l}$ an. Im Mündungsbereich waren am 14. April mit 18 $\mu\text{mol/l}$ und 23. August mit 35 $\mu\text{mol/l}$ nennenswerte Konzentrationen vorhanden. Die ermittelten $\delta^{15}\text{N}$ Werte aller Proben betragen im Mittel $13,3 \pm 3,0$ ‰ und die $\delta^{18}\text{O}$ Werte $5,8 \pm 2,6$ ‰. Eine Probe vom 24. März konnte aufgrund einer Nitratkonzentration von unter 1 $\mu\text{mol/l}$ nicht gemessen werden. Zwei weitere Proben vom 18. Mai zeigten mit ca. 30 ‰ gegenüber dem Mittelwert der anderen Proben unverhältnismäßig hohe $\delta^{18}\text{O}$ Werte und gingen ebenfalls nicht in die Betrachtung ein. Zur Kontrolle der Messung wurden in jedem Durchlauf einige Proben mehrfach gemessen und dessen Mittelwert verwendet. Die Standardabweichungen dieser Proben betragen im Mittel 0,35 ‰ im $\delta^{15}\text{N}$ und 0,25 ‰ im $\delta^{18}\text{O}$. Für die Standards IAEA N3

und USGS 34 wurden mittlere Standardabweichungen von 0,22 bzw. 0,49 ‰ im $\delta^{15}\text{N}$ und 0,51 bzw. 0,64 ‰ im $\delta^{18}\text{O}$ bestimmt.

Den Verlauf der Nitratkonzentration mit den zugehörigen Isotopenverhältnissen von Stickstoff und Sauerstoff zeigt Abbildung 6. Am 24. März war die deutlichste Abnahme der Nitratkonzentrationen von 189 auf annähernd 0 $\mu\text{mol/l}$ auszumachen. Die ermittelten $\delta^{15}\text{N}$ Werte nahmen mit steigendem Salzgehalt leicht von 10,5 auf 8,7 ‰ ab, während die $\delta^{18}\text{O}$ mit $3,8 \pm 0,2$ ‰ konstant blieben. Am 14. April betrug die durchschnittlichen Nitratkonzentrationen bis zu einem Salzgehalt von 5 psu 90 ± 6 $\mu\text{mol/l}$, ehe sie sich dem Verlauf der Mischungsgraden näherten. Anschließend stieg die Konzentration nochmals auf 67 $\mu\text{mol/l}$ und verringerte sich dann auf 18 $\mu\text{mol/l}$ an der Mündung. Die $\delta^{18}\text{O}$ blieben mit $4,9 \pm 0,3$ ‰ konstant, während bei der Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ Werte von 11,3 auf 9,3 ‰ ein zwischenzeitlicher Anstieg auf 12,4 ‰ beobachtet wurde. Am 18. Mai nahmen die Nitratkonzentrationen von 25 auf 1 $\mu\text{mol/l}$ zur Mündung ab und folgten dabei der konservativen Mischungslinie. In den $\delta^{15}\text{N}$ Werten wurde eine zwischenzeitliche Steigung auf bis zu 13 ‰ bei Anfangs- und Endwerten von 9,6 und 9,2 ‰ beobachtet. Mit der zwischenzeitlichen Anreicherung von ^{15}N im Nitrat stiegen auch die $\delta^{18}\text{O}$ mit Ausnahme einer Spitze von 12,6 ‰ (Salzgehalt 6 psu) auf durchschnittlich $8,4 \pm 0,6$ ‰ an. Ein deutlicher Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ Werte von 3,3 auf 12,1 ‰ war am 23. Juni zu beobachten. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte folgten überwiegend der Mischungslinie bis zu einem Endwert von 6,2 ‰. Zwischen Salzgehalten von 7,5 – 8,5 psu stiegen sie auf 12,9 – 15,1 ‰. Gleiches galt für die Nitratkonzentrationen, die sich von 36 auf 2 $\mu\text{mol/l}$, bei einem zwischenzeitlichen Anstieg auf 30 $\mu\text{mol/l}$, verringerten. Am 20. Juli nahmen die Nitratkonzentrationen konservativ von 61 auf 3 $\mu\text{mol/l}$ und die $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte von 11,2 auf 6 bzw. 4,2 auf 2,8 ‰ ab. Am 23. August blieben bei Salzgehalten < 2 psu sowohl die Nitratkonzentrationen (62 ± 3 $\mu\text{mol/l}$) als auch die $\delta^{15}\text{N}$ ($11,1 \pm 0,2$ ‰) konstant und leicht über der Mischungslinie. Im weiteren Verlauf verringerten sie sich auf 35 $\mu\text{mol/l}$ bzw. 8,85 ‰ an der Mündung. Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte blieben mit $3,23 \pm 0,25$ ‰ über den ganzen Salzgradienten auf einem konstanten Niveau.

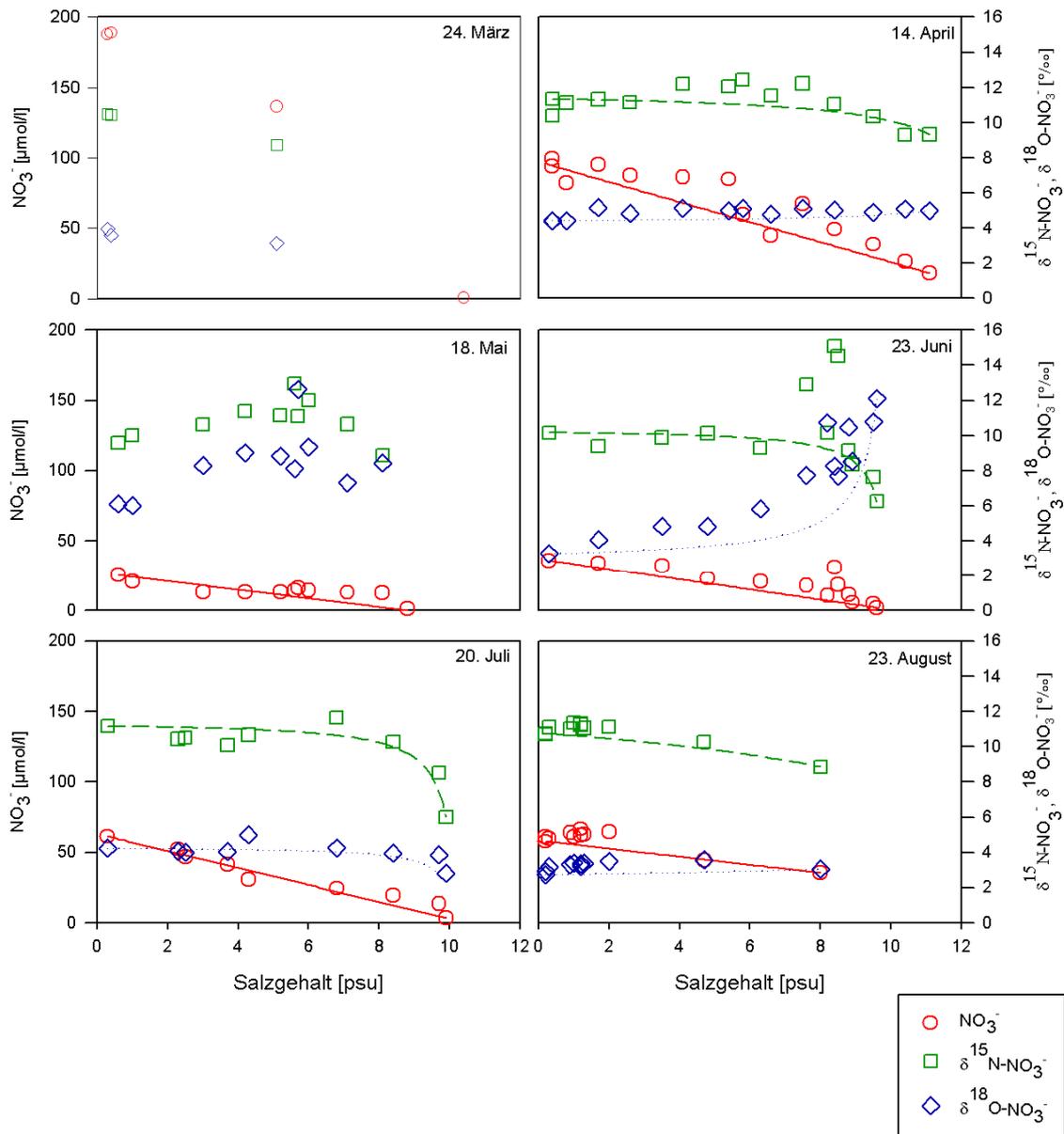


Abb. 6: Konzentrationen und Isotopenwerte von Nitrat und zugehörige konservative Mischungslinien entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

Ammonium

Zur Ermittlung der $\delta^{15}\text{N}$ Werte im Ammonium kamen nur Proben mit einer NH_4^+ Konzentration von über 1 $\mu\text{mol/l}$ in Betracht. Des Weiteren wurden nur die Werte dargestellt, bei denen die Wiederfundrate zwischen 70 und 130 % lag. Als Ergebnis konnte somit auf 25 Werte von insgesamt 67 Proben zurückgegriffen werden. Diese lagen zwischen 7,4 und 18,1 ‰ ($13,2 \pm 3,0$ ‰) und sind zusammen mit den Ammoniumkonzentrationen in Abbildung 7 dargestellt.

Ein ausschließlich konservatives Mischungsverhalten war für keinen der Monate auszumachen. Am 24. März sanken die NH_4^+ Konzentrationen von 2 auf annähernd 0

$\mu\text{mol/l}$ an der Mündung, während sie bei einem Salzgehalt von 5 psu kurzzeitig auf 2,6 $\mu\text{mol/l}$ anstiegen. Der einzige $\delta^{15}\text{N}$ Wert wurde hier mit 13,7 ‰ bestimmt. Am 14. April zeigte sich zwischen Ammoniumkonzentrationen von 2,2 $\mu\text{mol/l}$ im Bereich des Warnowzuflusses und Mündungswerten von 3 $\mu\text{mol/l}$ ein dynamischer Verlauf. Der anfänglichen (Salzgehalt < 2 psu) Abnahme der NH_4^+ Konzentration auf 0,2 $\mu\text{mol/l}$ folgte ein deutlicher Anstieg auf 5,5 $\mu\text{mol/l}$ bis zu einem Salzgehalt von 10 psu. Anschließend sanken die Ammoniumkonzentrationen auf ihre Endkonzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte nahmen ab einem Salzgehalt von 6 psu von 12,3 ‰ auf 10 ‰ an der Mündung ab. Der niedrigste Wert wurde mit 8,1 ‰ an der vorletzten Station gemessen. Ähnlich wie am 14. April sank die Ammoniumkonzentration am 18. Mai ausgehend von 5,3 $\mu\text{mol/l}$ deutlich und war im Salzbereich zwischen 3 und 6 psu zeitweise nicht mehr bestimmbar. Erst an der Mündung waren wieder höhere Konzentrationen um 1 $\mu\text{mol/l}$ nachweisbar. Der einzige $\delta^{15}\text{N}$ -Wert wurde am Beginn des Salzgradienten mit 17,6 ‰ bestimmt. Im Gegensatz zum 18. Mai lagen die Ammoniumkonzentrationen am 23. Juni zum Großteil über der Mischungslinie, deren Anfangs- und Endkonzentration 6,6 bzw. 5,8 $\mu\text{mol/l}$ betrug. Entlang des Salzgradienten stieg die Ammoniumkonzentration zunächst bis auf den im Versuchszeitraum höchsten Wert von 11,8 $\mu\text{mol/l}$ (Salzgehalt 8 psu). Anschließend zeigten sich bis zur Mündung starke Schwankungen zwischen 2,2 und 10 $\mu\text{mol/l}$, bevor die Konzentration auf ihr Endniveau von 5,8 $\mu\text{mol/l}$ abfiel. Dabei stiegen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von anfänglichen 15,4 ‰ zusammen mit den NH_4^+ Konzentrationen. Der höchste $\delta^{15}\text{N}$ -Wert betrug, kurz nach Überschreiten des NH_4^+ Maximums, 18,1 ‰, ehe er auf den Endwert von 7,5 ‰ abnahm. Am 20. Juli waren die Anfangs- und Endkonzentrationen mit 3,3 $\mu\text{mol/l}$ annähernd gleich. Im Streckenverlauf kam es zu einem Absinken der Werte auf durchschnittlich $1 \pm 0,52$ $\mu\text{mol/l}$. Der einzige $\delta^{15}\text{N}$ Wert wurde mit 11,44 ‰ an der Mündung bestimmt. Für den 23. August war bis zur Mündung ein Anstieg von 3,7 auf 7,8 $\mu\text{mol/l}$ auszumachen. Die Konzentrationen lagen bei Salzgehalten < 2 psu mit 3,8 bis 7,6 $\mu\text{mol/l}$ ($5,9 \pm 1,3$ $\mu\text{mol/l}$) über der Mischungslinie. Gleiches galt für den Höchstwert von 9,9 $\mu\text{mol/l}$ bei einem Salzgehalt von 5 psu. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte zeigten entlang des Salzgradienten einen Anstieg von 13 auf 15 ‰.

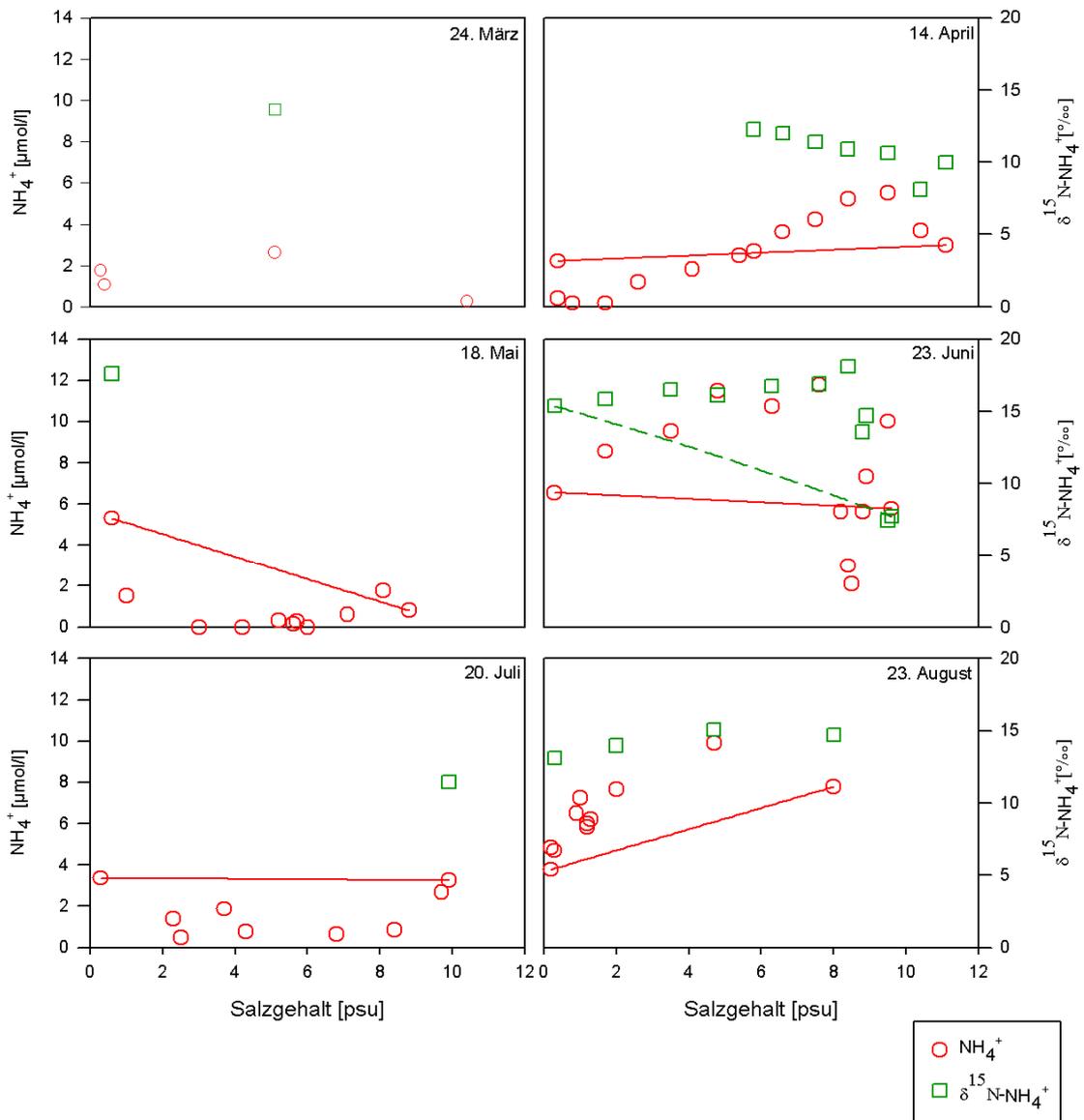


Abb. 7: Konzentrationen und Isotopenwerte von Ammonium und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

Nitrit

Die Nitritkonzentrationen (nicht dargestellt) waren für alle Monate über den gesamten Salzgradienten gering und stiegen erst ab dem 20. Juli über $2 \mu\text{mol/l}$ im Inneren des Ästuars. Zur Mündung erfolgte eine Abnahme, wobei die Konzentrationen mit Ausnahme vom 23. August ($1,6 \mu\text{mol/l}$) nicht mehr erwähnenswert waren.

Phosphat

Die Phosphatkonzentrationen (Abb. 8) waren entlang der beprobten Salzgradienten der Monate März bis Mai mit $0,17 \pm 0,11 \mu\text{mol/l}$ sehr gering. Die leichte Abnahme mit anfänglichen Werten von $0,25 \pm 0,21$ auf $0,12 \pm 0,07 \mu\text{mol/l}$ an der Mündung folgte

dabei der konservativen Mischungslinie. Ab dem 23. Juni traten höhere Phosphatkonzentrationen auf. Ausgehend von 1 $\mu\text{mol/l}$ verringerte sich die Phosphatkonzentration auf 0,34 $\mu\text{mol/l}$ an der Mündung. Dabei kam es entlang des Salzgradienten zu einem Anstieg der Konzentrationen auf maximal 2,47 (Mittelwert $1,79 \pm 0,45 \mu\text{mol/l}$) bei Salzgehalten von 2 - 8 psu. Für den 20. Juli zeigte sich ein ähnliches Bild. Die Anfangs- und Endkonzentrationen betragen 0,88 und 0,56 $\mu\text{mol/l}$. Dazwischen war ein Anstieg der Phosphatwerte auf bis zu 1,5 $\mu\text{mol/l}$ auszumachen. Gleiches galt für den 23. August, in dem die Abnahme von anfänglichen 2,19 auf 1,47 $\mu\text{mol/l}$ an der Mündung mit einer zwischenzeitlichen Steigung der Konzentrationen auf 3,9 $\mu\text{mol/l}$ verbunden war, während die meisten Werte mit $2,85 \pm 0,59 \mu\text{mol/l}$ über der Mischungsraden lagen.

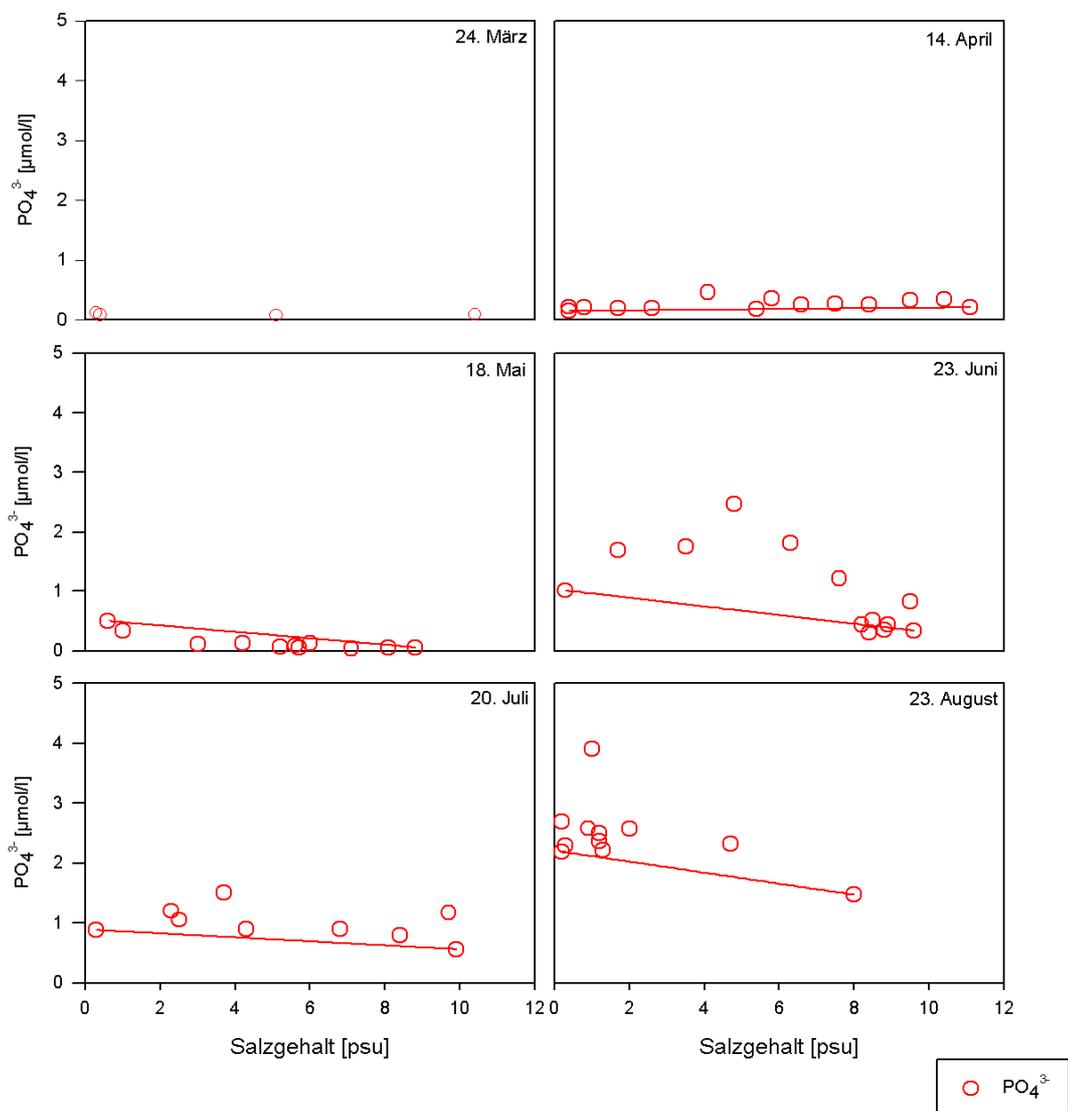


Abb. 8: Konzentration von Phosphat und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

3.3 Partikuläres organisches Material und Chlorophyll-a-Konzentration

PON

Den Verlauf des partikulären organischen Stickstoffes mit den zugehörigen Isotopenverhältnissen zeigt Abbildung 9. Die höchsten PON Konzentrationen wurden in den Proben aus den Monaten März bis Mai mit $29,7 \pm 7,6 \mu\text{mol/l}$ im Inneren des Ästuars (Salzgehalt $< 2 \text{ psu}$) gemessen. Die Konzentrationen in den Proben vom Juni bis August überstiegen im gesamten Streckenverlauf nie $10 \mu\text{mol/l}$. Entlang des Salzgradienten war für alle Monate eine Abnahme auf Werte zwischen 2 bis $6 \mu\text{mol/l}$ auszumachen. Die isotopische Zusammensetzung des partikulären organischen Stickstoffes wies über den Versuchszeitraum Werte zwischen 3,9 bis $13,2 \text{ ‰}$ ($7,3 \pm 1,6 \text{ ‰}$) auf. Dabei schwankten die Werte stark, nahmen aber mit Ausnahme vom 23. August zum Mündungsbereich ab. Am 14. April stieg die PON Konzentration im Inneren des Ästuars zunächst leicht bis $32,6 \mu\text{mol/l}$ an. Folgend schwankten die Werte um die Mischungslinie, ehe ab einem Salzgehalt von 8 psu eine konservative Mischung beobachtet wurde. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte lagen zum größten Teil leicht unter der Mischungslinie, deren Ausgangs- und Endwert $9,5$ bzw. $6,5 \text{ ‰}$ betrug. Eine deutliche Abweichung vom konservativen Mischungsverhalten ließ sich am 18. Mai beobachten. Mit Ausnahme eines Wertes betrugen die PON Konzentrationen $26,9 \pm 3,9 \mu\text{mol/l}$ bei Salzgehalten von 1 bis 6 psu und näherten sich erst im weiteren Verlauf der Endkonzentration an. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte erhöhten sich bei einem Salzgehalt von 6 psu auf $12,8 \text{ ‰}$ während sie sonst mit $9,7 \pm 1,2 \text{ ‰}$ größtenteils leicht über der Mischungslinie lagen. Am 23. Juni verhielten sich sowohl die PON Konzentrationen als auch die $\delta^{15}\text{N}$ Werte bis zu einem Salzgehalt von 6 psu konservativ. Anschließend erhöhten sie sich bei Salzgehalten zwischen 7 und 9 psu nochmals auf $9,3 \mu\text{mol/l}$ bzw. 12 ‰ , ehe sie zu den Endwerten ($2 \mu\text{mol/l}$, $5,95 \text{ ‰}$) abfielen. Die Konzentrationen vom PON am 23. Juli verhielten sich ähnlich zum 18. Mai. Mit Werten zwischen 4 und $9,8 \mu\text{mol/l}$ ($5,9 \pm 2,1 \mu\text{mol/l}$) waren sie geringer, lagen aber ebenso über der Mischungslinie. Gleiches galt für die $\delta^{15}\text{N}$ Werte, welche entlang des Salzgradienten im Mittel $11,7 \pm 1,3 \text{ ‰}$ betrug. Eine durchgehend konservative Mischung der PON Konzentrationen von $7,2$ auf $2 \mu\text{mol/l}$ war nur im August auszumachen. Die $\delta^{15}\text{N}$ Werte deckten dabei eine breite Spanne zwischen $5,3$ und $10,00 \text{ ‰}$ ($6,7 \pm 11,6 \text{ ‰}$) ab.

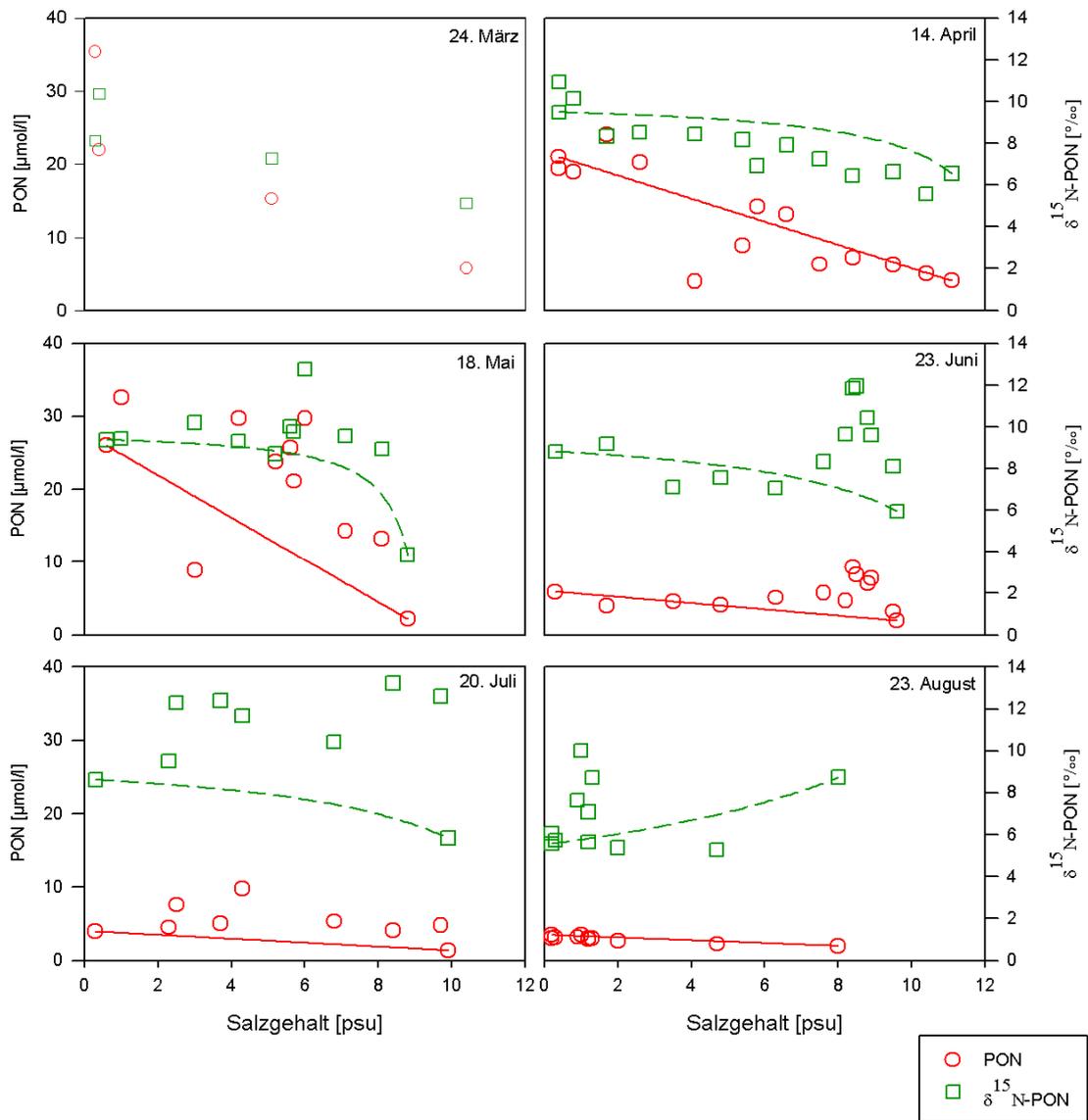


Abb. 9: Konzentrationen und Isotopenwerte vom partikulären organischen Stickstoff und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

POC

Abbildung 10 zeigt die Konzentrationen des partikulären organischen Kohlenstoffes sowie die zugehörige Isotopenkomposition. Die höchsten POC Konzentrationen wurden im Inneren des Ästuares mit $350 \mu\text{mol/l}$ am 24. März ermittelt. In den folgenden zwei Monaten verringerte sich die POC Anfangskonzentration auf $170 \pm 10 \mu\text{mol/l}$. Bis zur Mündung fiel sie jedoch stets stark ab. Ab dem 23. Juni stiegen die POC Konzentrationen entlang des gesamten Streckenverlaufes nicht mehr über $55 \mu\text{mol/l}$ und betragen im Mittel $31 \pm 11 \mu\text{mol/l}$, wobei sie zur Mündung wieder abnehmen. Dort ließen sich nennenswerte POC Konzentrationen nur für den 24. März und 14. April mit

61 bzw. 36 $\mu\text{mol/l}$ ausmachen. Der genaue Verlauf entlang des Salzgradienten entsprach dabei exakt dem vom PON.

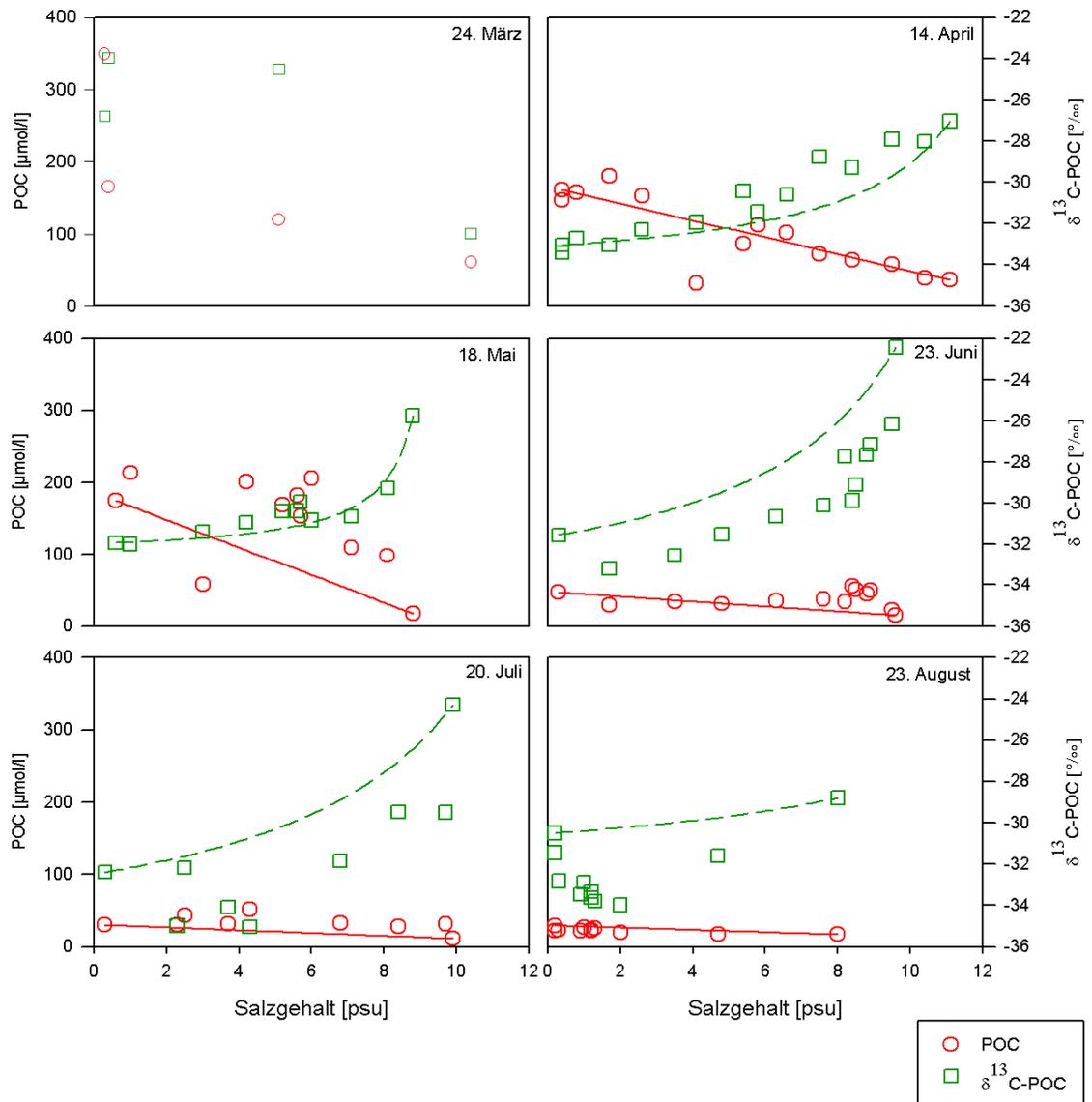


Abb. 10: Konzentrationen und Isotopenwerte vom partikulären organischen Kohlenstoff und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte im POM betragen im Versuchszeitraum zwischen -35 und -22,4 ‰ ($-29,4 \pm 2,8$ ‰). Dabei war für alle Monate eine Zunahme entlang des Salzgradienten zu erkennen. Vom 24. März bis 23. Juni betragen die anfänglichen $\delta^{13}\text{C}$ Werte im Mittel $-31,4 \pm 1,4$ ‰ und wurden zum Mündungsbereich mit $-25,2 \pm 2$ ‰ deutlich leichter. Im Juli bildete sich zunächst bei Salzgehalten zwischen 2 und 4 psu mit $-34,7 \pm 0,5$ ‰ das niedrigste Niveau im Versuchszeitraum. Erst ab einem Salzgehalt von 7 psu reichert sich im POM isotopisch schwererer Kohlenstoff an, so dass bis zu letzten Station eine

Erhöhung auf $-24,3\text{ ‰}$ zu beobachten war. Im August zeigt sich eine Erhöhung auf $-28,8\text{ ‰}$ erst am Ende des Salzgradienten. Zuvor sanken die Werte von $-30,5\text{ ‰}$ auf durchschnittlich $-33,2 \pm 0,8\text{ ‰}$ ab.

C/N

Die molaren C/N Verhältnisse (Abb. 11) waren am 24. März und 14. April am höchsten. Mit Ausnahme eines Wertes im April (11,3) schwankten sie zwischen 7,5 und 10,5 ($8,3 \pm 0,9$). In den folgenden drei Monaten sanken die Werte ab und variierten in einem Bereich von 6 bis 8 ($6,9 \pm 0,7$) mit Ausnahme eines Wertes am 18. Mai (9,3). Im August waren die Schwankungen entlang der Strecke nicht so groß. Hier bewegten sich die Werte um $7,7 \pm 0,5$. Ein einheitlicher Trend entlang der Fließstrecke ließ sich nicht ausmachen. Mit Ausnahme einiger Werte, vornehmlich im Juni und Juli, lagen die Werte über dem molaren Redfield-Verhältnis von 6,625.

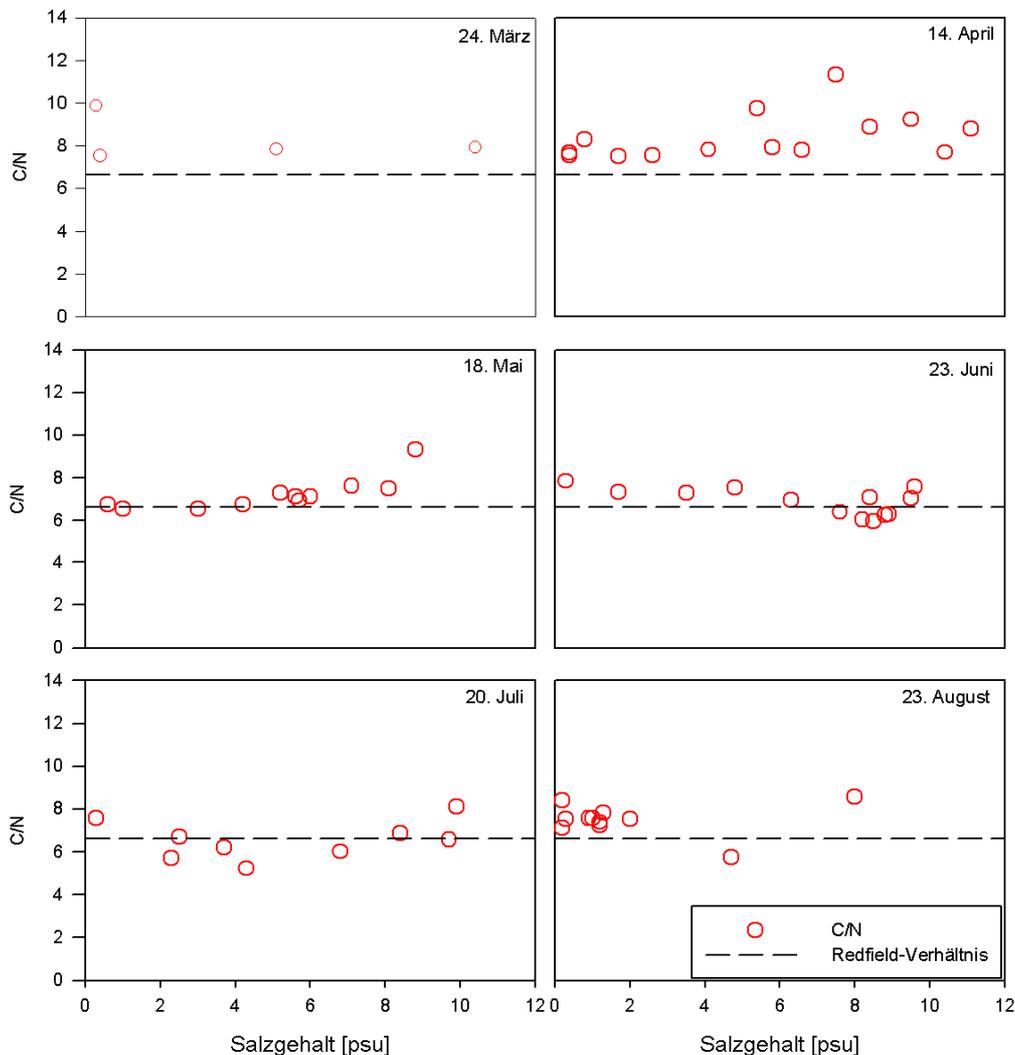


Abb. 11: Molare C/N Verhältnisse entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

Konzentration von Chlorophyll-a und Verhältnis Chl-a/POC

Die Chlorophyll-a Konzentrationen (Abb. 12) betragen am Beginn des Salzgradienten zwischen 30 $\mu\text{g/l}$ am 18. Mai und 10 $\mu\text{g/l}$ am 23. August ($20 \pm 7 \mu\text{g/l}$) und nahmen zur Mündung auf unter 6 ($3,33 \pm 2,32 \mu\text{g/l}$) ab. Im Verlauf lagen die Werte ab dem 18. Mai fast alle über der Mischungslinie, wobei sie nie unter 10 $\mu\text{g/l}$ absanken. Vereinzelt Höchstwerte von 35 und 50 $\mu\text{g/l}$ traten am 23. Juni und 20. Juli auf.

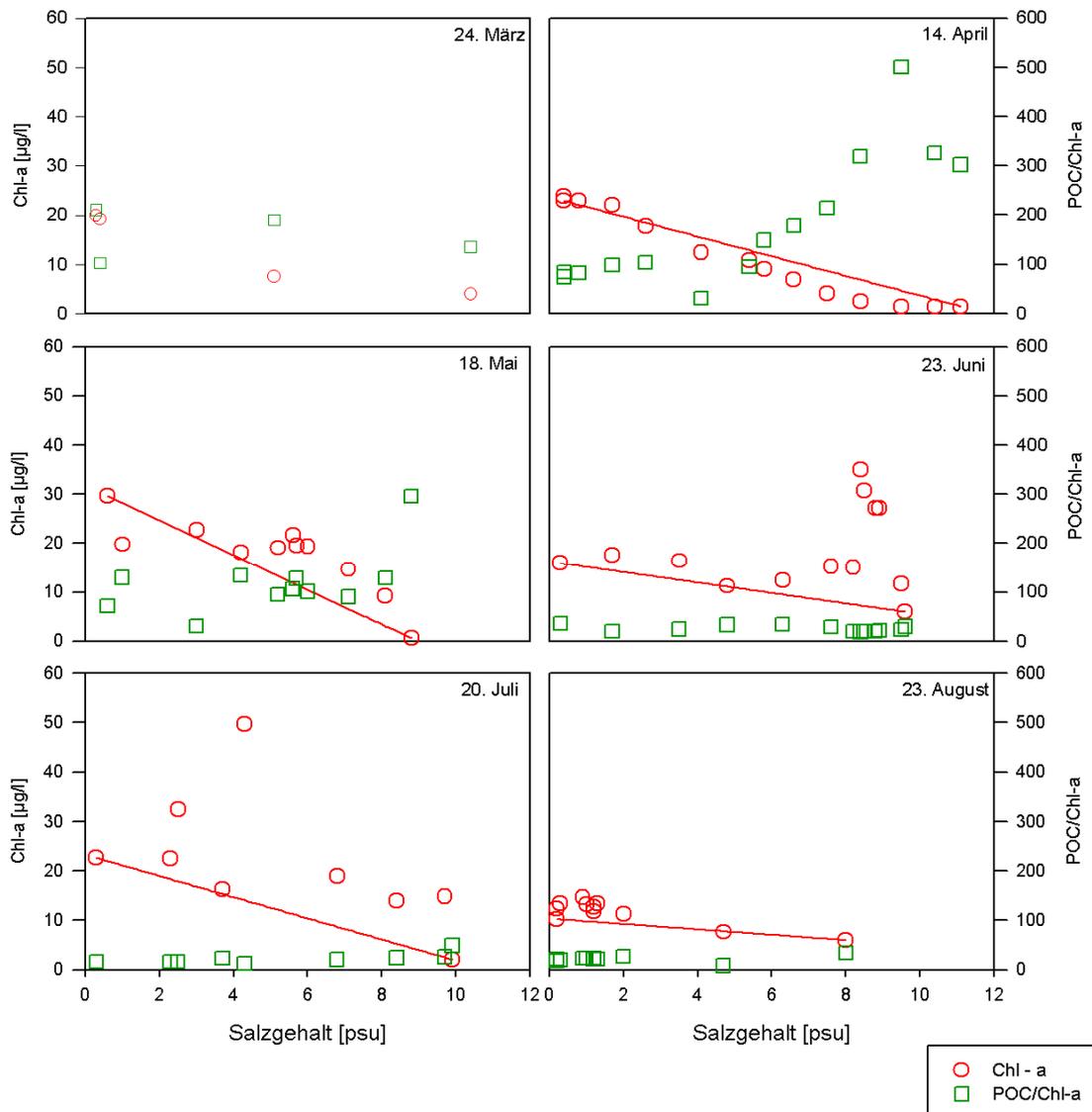


Abb. 12: Chlorophyll-a Konzentrationen und POC/Chl-a Verhältnis und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

Während die POC zu Chlorophyll-a Verhältnisse am 24. März unregelmäßig bis zur Mündung zwischen 105 und 210 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ (165 ± 44) schwankten, zeigten sich am 14. April, mit einer Ausnahme (30, Salzgehalt 4 psu), zunächst Werte um 90 ± 11 . Mit folgender Abnahme der Chlorophyll-a Konzentrationen stiegen die POC/Chl-a Werte

bis zur Mündung deutlich auf 300 an. Dieser Anstieg beruhte auf den gleichzeitigen, aber im Verhältnis schneller fallenden POC Konzentrationen. Am 18. Mai wurde das höchste Verhältnis von 295 ebenfalls an der Mündung bestimmt, während es zuvor mit Ausnahme eines Wertes (30, Salzgehalt 3 psu) 109 ± 22 betrug. Ab dem 23. Juni war eine deutliche Verringerung der Werte auszumachen. Bis zum Versuchsende betrug die Werte im Mittel nur noch 26 ± 10 , was durch die konstant gebliebenen Chlorophyll-a Werte zu denen im Vergleich wesentlich niedrigen POC Gehalten zu erklären war.

3.4 Gelöster organischer Stickstoff

Die Konzentration des gelösten organischen Stickstoffes (Abb. 13) hatten mit 76 ± 16 % den größten Anteil am Gesamtstickstoff. Am 24. März und 14. April stiegen die DON Konzentrationen mit dem Salzgehalt von 36 bzw. 130 $\mu\text{mol/l}$ auf 130 bis 170 $\mu\text{mol/l}$ an. Für die anderen Monate waren die anfänglichen DON Konzentrationen mit 226 ± 29 $\mu\text{mol/l}$ deutlich höher und nahmen zur Mündung hin ab. Am Ende des Salzgradienten betrug die Werte am 18. Mai und 20. Juli 102 ± 3 $\mu\text{mol/l}$. Am 23. Juni und 23. August waren in diesem Bereich mit 137 und 203 $\mu\text{mol/l}$ noch deutlich höhere Konzentrationen vorhanden. Eine überwiegend konservative Mischung war nur am 23. August zu beobachten. Für die anderen Monate lagen die Konzentrationen in einem breiten Bereich der Salzgehalte von 4 bis 10 psu zum großen Teil über der Mischungslinie.

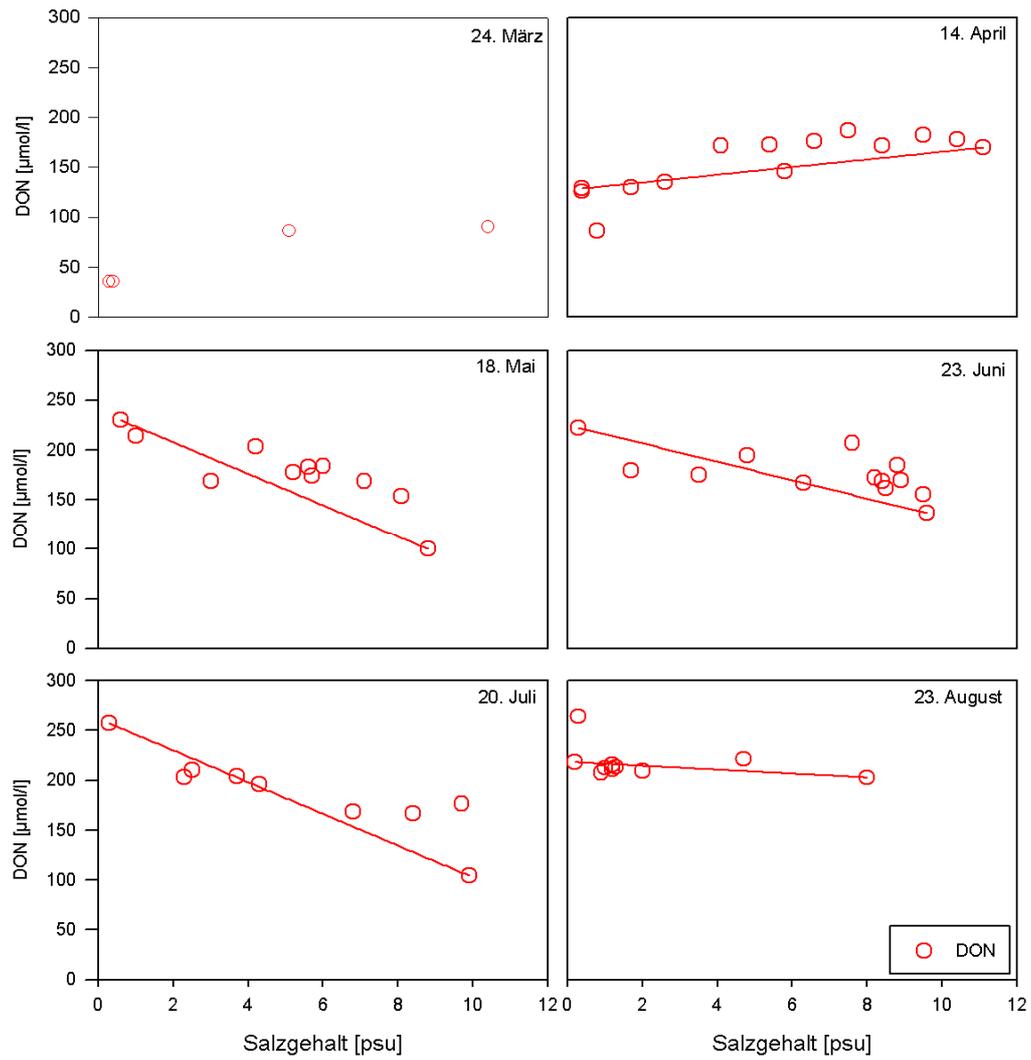


Abb. 13: Konzentrationen vom gelösten organischen Stickstoff und zugehörige konservative Mischungslinie entlang des Salzgradienten für die Monate März bis August 2011

4 Diskussion

4.1 Hydrographie des Warnowästuars

Die Hydrographie des Warnowästuars wird im Wesentlichen durch das bodennah einströmende Ostseewasser, den Süßwasserzufluss aus der Warnow, sowie durch das örtlichen Windfeld geprägt (BAW, 2003). Unterschiede in der Temperatur und dem Salzgehalt und damit in der Dichte des oberflächennahen und des darunter liegenden Wassers führten in allen Monaten zu einer Schichtung des Wasserkörpers. Die Unterwarnow kann deshalb nach Mann et al. (1991) als Salzkeil-Ästuar typisiert werden. Aufgrund des Dichtegradienten kam es im räumlichen Verlauf zu einer allmählichen Vermischung und Abbau der Schichtung, sichtbar im Anstieg des Oberflächensalzgehaltes vom Warnowzufluss (Salzgehalt $0,4 \pm 0,1$ psu) bis zur Mündung (Salzgehalt $9,6 \pm 1,1$ psu). Der Anstieg der Salzgehalte entlang der Fließstrecke war am 24. März, 14. April, 18. Mai und 20. Juli signifikant linear ($r = 0,93 - 0,99$, $p = 0,001$). Am 23. Juni und 23. August zeigten sich deutliche Unterschiede in der Ausprägung der Salzgradienten (Abb. 14).

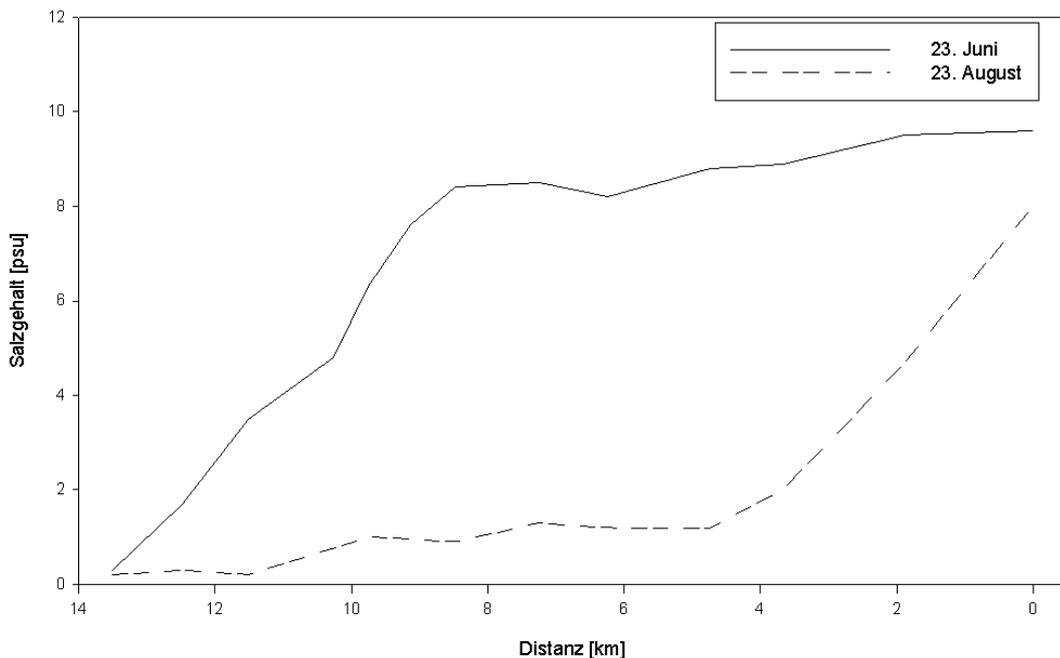


Abb. 14: Verlauf der Oberflächensalzgehalte vom Mühlendamm bis Warnemünde für Juni und August 2011

Am 23. Juni stieg der Salzgehalt bereits zwischen Kilometer 13,5 und 8,5 von 0,3 psu auf 8,4 psu an, womit eine starke Durchmischung der Wassersäule verbunden war. Anschließend erhöhte er sich nur noch leicht auf 9,6 psu an der Mündung. Am 23. August hingegen blieb die Schichtung länger stabil. Der Salzgehalt stieg erst ab Kilometer 3,5 über 2 psu an und betrug an der Mündung 8 psu. Die lokale Variation der Salzgehalte lässt sich zunächst durch die Unterschiede in der Menge der Süßwasserzufuhr aus der Warnow erklären. Diese betrug im August mit $46,2 \text{ m}^3/\text{s}$ mehr als das Vierfache im Vergleich zum Juni mit $11,2 \text{ m}^3/\text{s}$. Zusätzlich zu der Variabilität der Süßwasserzuflüsse kann auch das örtliche Windfeld einen Einfluss haben. Denkbar wäre, dass im Juni um den Zeitpunkt der Probennahme starker Nordwind salzhaltiges Wasser weit in das Innere des Ästuars gedrückt und somit zu höheren Salzgehalten geführt hat. Diese Vermutung lässt sich anhand der vorliegenden Winddaten nicht bestätigen. Sowohl die Windgeschwindigkeiten von $4,6 \text{ m/s}$ am Probenahmetag bzw. $3,8 \text{ m/s}$ am Tag davor, als auch die Windrichtung aus Südwest bzw. Süd und damit aus dem Landesinneren sprechen dagegen. Der Einfluss des Windes wird damit jedoch nicht ausgeschlossen. So muss kritisch darauf hingewiesen werden, dass die Winddaten von einer Station stammen, welche über Land liegt und damit die Windsituation für das Warnowästuar eventuell nicht ausreichend beschreiben.

4.2 Stickstoff- und Phosphoreinträge in das Warnowästuar

Die Stoffkreisläufe in Ästuaren werden stark von den externen landseitigen Einträgen, von gelösten Nährstoffen und partikulärem organischen Material beeinflusst (Nixon, 1995; Nixon et al., 1996). Dabei überwiegt meistens der Eintrag aus diffusen Quellen gegenüber den punktuellen Quellen aus Kläranlagen (Howarth et al., 1996). Der Einfluss von marinen Quellen ist dagegen in der Regel gering und nur in manchen Ästuaren dominant (Smith et al., 1991). Der Eintrag von Stickstoff und Phosphor in das Warnowästuar erfolgt hauptsächlich über die Warnow und über die Zentrale Kläranlage Rostock. Wie Tabelle 5 zeigt, konnte der Direkteintrag aus der Kläranlage durch die Modernisierung und den späteren Neubau der Anlage für den Zeitraum 1986 - 2000 um 99 % für TP bzw. 80 % für TN erheblich gesenkt werden. Begünstigt wurde diese Entwicklung zudem durch die Einführung der Phosphathöchstmengenverordnung vom 4. Juni 1980, die eine fortschreitende Eutrophierung der Gewässer durch Begrenzung der Phosphatgehalte in Wasch- und Reinigungsmitteln entgegenwirken sollte und dazu führte, dass derzeit ausschließlich phosphatfreie Textilwaschmittel eingesetzt werden.

Tab. 5: Gesamtphosphor- und Gesamtstickstofffrachten (t/a) aus verschiedenen Quellen in die Unterwarnow für den Zeitraum 1986 – 2000 (LUNG-MV, 2005)

Zeitraum	Gesamtphosphor			Gesamtstickstoff		
	1986 - 1990	1991 - 1995	1996 - 2000	1986 - 1990	1991 - 1995	1996 - 2000
Kläranlage Rostock	521	79	3,6	1090	922	205
Warnow	93	68	49	1471	2057	1537

Auch im Einzugsgebiet der Warnow wurden viele Kläranlagen modernisiert oder neu gebaut, wodurch die eingetragenen Phosphorfrachten um ca. 50 % reduziert wurden. Für die Stickstofffrachten hingegen war ein solcher Trend nicht auszumachen. Hier resultierten die Schwankungen vor allem aus der engeren Kopplung an das Abflussgeschehen mit höheren Frachten in abflussreicheren Zeiträumen (1991 - 1995) und verminderten Frachten in abflussärmeren Zeiträumen (1986 - 1990, 1996 - 2000) (LUNG-MV, 2005). Zwar lagen für diese Arbeit keine aktuellen Abflusskonzentrationen aus dem Klärwerk vor, das Ergebnis der oben aufgezeigten Entwicklung ließ sich aber an den Zuflusskonzentrationen der Warnow deutlich beobachten. Dafür wurde auf die Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen zurückgegriffen, die an den Stationen mit dem niedrigsten Salzgehalt ($< 0,6$ psu) ermittelt wurden und den Nährstoffeintrag durch die Warnow am besten erfassen (Tab. 6). Es zeigte sich, dass die Gesamtstickstoffkonzentrationen mit durchschnittlich 280 ± 28 $\mu\text{mol/l}$ gegenüber dem Gesamtphosphor mit $3,3 \pm 1,7$ $\mu\text{mol/l}$ um ein vielfaches höher waren, was zu molaren TN/TP Verhältnissen von 50 - 330 führte. Dabei blieben die TN Konzentrationen in allen Monaten auf einem hohen Niveau von ca. 200 - 330 $\mu\text{mol/l}$. Die TP Konzentrationen variierten nur gering (4 ± 1 $\mu\text{mol/l}$) mit Ausnahme des 20. Juli (1 $\mu\text{mol/l}$). Eine Saisonalität in der Konzentrationsentwicklung von TN und TP war nicht zu erkennen. Diese ließ sich anhand der Konzentrationen der einzelnen Komponenten und ihrem Einfluß auf die Änderungen der Zusammensetzung des Gesamtstickstoffes ausmachen.

Tab. 6: Konzentrationen in der Warnow für TN, DIN, DON, TP und PO₄³⁻ in µmol/l an den Probenahmetagen von März bis August 2011

Datum	TN	DIN	DON	PON	TP	PO ₄ ³⁻
24. März	206,5	189	35,6	35,4	-	0,12
14. April	246,5	97,2	128,3	21	-	0,14
18. Mai	287,8	31,8	230	26	3,06	0,5
23. Juni	272,5	44,2	222,4	5,9	4,81	1,01
20. Juli	327,9	66,6	257,4	3,9	1,04	0,88
23. August	285,2	63,5	218,2	3,5	4,44	2,19

Die dominante anorganische Stickstoffkomponente, welche in die aquatische Umwelt eingetragen wird, ist das Nitrat (Addiscott et al., 1992). Das zeigte sich auch in dieser Arbeit durch einen Nitratanteil von $83 \pm 17 \%$ (entspricht 25 - 188 µmol/l) am DIN. Der Anteil von Ammonium und Nitrit am DIN war im Versuchszeitraum wesentlich kleiner und betrug $8 \pm 7 \%$ (entspricht 1,6 - 6,6 µmol/l) bzw. $2 \pm 2 \%$ (0 - 2 µmol/l). Die DIN Konzentrationen waren somit wesentlich von der Entwicklung der Nitratkonzentrationen abhängig.

Gleichzeitig mit der Abnahme der DIN Konzentrationen stiegen die DON Konzentrationen vom 24. März zum 18. Mai von 35,6 auf 230 µmol/l an. In den Proben vom 23. Juni bis 23. August dominierte der gelöste organische Stickstoff und machte mit Konzentrationen von $232,7 \pm 21,5$ µmol/l ca. 80 % des Gesamtstickstoffes aus. Der hohe Anteil an gelöstem organischen Stickstoff ist dabei typisch für den flussseitigen Eintrag von DON, der laut Meybeck (1982) weltweit nahezu 70 % des Gesamtstickstoffeintrages in die Küstenregionen ausmacht. Für Ästuare stellt der Anteil an gelöstem organischen Stickstoff eine wichtige (30 - 40 %) bis, wie hier beobachtet, dominante Komponente ($\geq 80 \%$) des Gesamtstickstoffes dar (Boynton et al., 2008).

Während die DON Komponente ab Juni die Zusammensetzung des Gesamtstickstoffes klar dominiert, spielt der Anteil des partikulären organischen Stickstoffes mit 2 % ($4,4 \pm 1,3$ µmol/l) im Vergleich zu den Frühlingsmonaten von März bis Mai mit 11,5 % ($27,5 \pm 7,3$ µmol/l) nur noch eine untergeordnete Rolle. Partikuläres organisches Material in Ästuaren kann zum einen autochthonen Ursprungs sein und aus Phytoplankton, Mikrophytobenthos und höheren Wasserpflanzen bestehen (Heip et al., 1995; Artemyev, 1996). Zum anderen stellen marine und flussseitige Einträge allochthone

Quellen dar, wobei die Flüsse oft einen Großteil an terrestrischem Material, welches durch Oberflächenabflüsse eingetragen wird, transportieren (Middelburg et al., 1998). Um den Einfluss von terrestrischem bzw. flussseitigem und marinem partikulärem Material in Ästuaren zu untersuchen, wurde in verschiedenen Studien neben der Ermittlung von molaren C/N Verhältnissen die Messung von stabilen Isotopenverhältnissen $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im POM angewandt (Peters et al., 1978; Cifuentes et al., 1988; Middelburg et al., 1998). Diese basieren auf der unterschiedlichen isotopischen Zusammensetzung von terrestrischem Material ($\delta^{15}\text{N} = -2$ bis 0 ‰, $\delta^{13}\text{C} = -30$ bis -23 ‰) und marinen Plankton ($\delta^{15}\text{N} = 4 - 6$ ‰, $\delta^{13}\text{C} = -22$ ‰) (Boutton, 1991; Wada et al., 1991). Die am Anfang der beprobten Salzgradienten bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -POC und $\delta^{15}\text{N}$ -PON Werte von -32 ± 1 ‰ und 8 ± 1 ‰ sowie die molaren C/N Verhältnisse von 8 ± 1 ähneln Beobachtungen von Middelburg et al. (1998) für den Fluss Rupel, der in das Schelde Ästuar übergeht ($\delta^{13}\text{C}$ -POC = -30 ‰, $\delta^{15}\text{N}$ -PON = -9 ‰, C/N = 7,5). Terrestrisches Material weist nach Middelburg et al. (1998) vor allem höhere C/N Verhältnisse von 21 und niedrigere $\delta^{15}\text{N}$ -PON von 3,5 ‰ auf. Peters et al. (1978) und Thornton et al. (1994) geben für terrestrisches Material $\delta^{15}\text{N}$ -PON Werte von 2 ‰ bzw. 1,9 ‰ an. Die ermittelten $\delta^{15}\text{N}$ -PON Werte und C/N Verhältnisse weisen somit darauf hin, dass sich das durch die Warnow eingetragene partikuläre organische Material nicht ausschließlich aus terrestrischem Material zusammensetzt, sondern auch aus Flussalgen und Detritus besteht. Entlang des Salzgradienten stiegen die $\delta^{13}\text{C}$ -POC entsprechend des zunehmenden marinen Einflusses auf -22 bis -29 ‰ an, während die $\delta^{15}\text{N}$ -PON an der Mündung 4-9 ‰ betragen. Die molaren C/N Verhältnisse betragen 9 ± 1 . Im Vergleich zu ermittelten marinen Werten von Middelburg et al. (1998, $\delta^{13}\text{C}$ -POC = -18 ‰, $\delta^{15}\text{N}$ -PON = 9 ‰, C/N = 8), Peters et al. (1978, $\delta^{13}\text{C}$ -POC = -20 ‰, $\delta^{15}\text{N}$ -PON = 9 ‰) und Cifuentes et al. (1988, $\delta^{13}\text{C}$ -POC = $-20,4$ ‰, $\delta^{15}\text{N}$ -PON = 9,7 ‰) lag vor allem der $\delta^{13}\text{C}$ -POC im August mit 29 ‰ deutlich höher. Das lässt sich damit erklären, dass hier der Einfluss der Warnow gegenüber der Ostsee, bedingt durch die hohen Süßwasserzuflüsse ($46 \text{ m}^3/\text{s}$) im Vergleich zu den anderen Monaten, noch deutlich ausgeprägter war.

Die zeitliche Konzentrationsentwicklung der eingetragenen Stickstoffkomponenten kann nicht allein durch die sich ändernden Zuflussmengen begründet werden. Zwar wurden die niedrigsten DIN Konzentrationen am 18. Mai ($31,8 \mu\text{mol/l}$) und 23. Juni ($44,2 \mu\text{mol/l}$) zusammen mit den niedrigsten Zuflüssen ($9,7 \pm 2,1 \text{ m}^3/\text{s}$) registriert, eine signifikante Korrelation zwischen diesen Größen bestand aber nicht. Auch für die

anderen Stickstoffkomponenten DON und PON sowie für TP und PO_4^{3-} lagen keine signifikanten Beziehungen zu den Zuflusswerten vor. Die Höhe der Stickstoff- und Phosphoreinträge scheint deshalb neben den sich ändernden hydrologischen Bedingungen auch von weiteren Umständen abhängig zu sein. Berücksichtigt werden muss, dass der Oberlauf der Warnow auf den letzten 40 km aufgrund eines sehr niedrigen Gefälles und dem Rückstau durchs Mühlendammwehr einen Seecharakter mit Wasseraufenthaltszeiten von 6 - 8 Tagen annimmt (Freese et al., 2007). Das könnte die Aufnahme und den Umsatz der Stickstoff- und Phosphorkomponenten durch biochemische Prozesse fördern und die beobachteten Konzentrationsentwicklungen mit bestimmen. Die stetige Zunahme der DON Konzentrationen bei sinkendem PON Anteil ließe sich durch die mit den steigenden Wassertemperaturen erhöhte biologische Aktivität und den Abbau des partikulären organischen Materials im Oberlauf erklären. Die Aufnahme von anorganischen Nährstoffen oberhalb des Mühlendammwehres könnte zudem der Grund dafür sein, dass von März bis Mai nicht nur die DIN Konzentrationen deutlich sanken, sondern auch sehr geringe Konzentrationen an Phosphat ($< 0,5 \mu\text{mol/l}$) nachweisbar waren. Der Umstand, dass das Phosphat bereits zu Beginn der Wachstumsphase annähernd aufgebraucht war und zum Sommer steigende Konzentrationen zeigte, entsprach vorherigen Beobachtungen von Freese et al. (2007), steht aber im Gegensatz zu anderen Systemen, in welchen die Konzentrationen sowohl im Frühjahr als auch im Sommer durch die erhöhte biologische Aktivität niedrig sind (Neal et al., 2005). Ein Grund für den sommerlichen Anstieg der Zuflusskonzentrationen von PO_4^{3-} und DIN könnte die mit dem Ende der Wachstumsphase verminderte Aufnahme der Nährstoffe sein, während durch den Abbau des partikulären organischen Materials vermehrt Nährstoffe im Oberlauf freigesetzt werden. Zwar stiegen dadurch die anorganischen Nährstoffkonzentrationen wieder an, die deutliche Dominanz des eingetragenen DIN gegenüber PO_4^{3-} blieb aber bestehen. So implizierten im gesamten Warnowästuar molare $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}$ Verhältnisse von 70 bis 2000 in der Wachstumsphase sowie bis zu 75 in den Folgemonaten eine starke Phosphatlimitierung.

Die beobachtete hohe Nährstoffbelastung (vornehmlich durch Nitrat) in der Unterwarnow ist wie in vielen Ästuaren eine direkte Folge zunehmender menschlicher Aktivität im Einzugsgebiet (Meybeck, 1982; Howarth et al., 1996). So besteht eine positive Beziehung zwischen hohen Nitratkonzentrationen in Flüssen und der landwirtschaftlichen Nutzung (Nagumo et al., 2004), die für das Einzugsgebiet der

Warnow 63 % beträgt (Pagenkopf, 2001). Neben den hohen Konzentrationen spiegelt sich der anthropogene Einfluss auch in der isotopischen Zusammensetzung des eingetragenen Nitrates wieder. Mayer et al. (2002) weisen in einer Studie an 16 Gewässern in den USA eine positive Beziehung zwischen der prozentualen landwirtschaftlichen und urbanen Nutzung im Einzugsgebiet und den $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werten im Nitrat nach. Die in dieser Arbeit ermittelten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werte von $13,3 \pm 3,0 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte von $5,8 \pm 2,6 \text{ ‰}$ sind nach Meyer et al. (2002) typisch für Gewässer, die durch eine intensive Nutzung des Einzugsgebietes charakterisiert sind und $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werte von $> 5 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte von $< 15 \text{ ‰}$ aufweisen. Hingegen sind Gewässer, die überwiegend durch Waldgebiete verlaufen, durch $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werte von $< 5 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte von 12 - 19 ‰ charakterisiert. Der anthropogene Einfluss zeigte sich anhand der hohen Isotopenwerte an den meisten beprobten Stationen entlang des Salzgradienten. Geringere $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werte, die annähernd typischen Werten marinen Nitrates von $\sim 5 \text{ ‰}$ (Liu et al., 1989) entsprachen, wurden nur im Juni ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 6,24 \text{ ‰}$) und Juli ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 6,01 \text{ ‰}$) an der Mündung gemessen.

Der Ansatz einer kombinierten Betrachtung von $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werten erlaubt zusätzlich eine präzisere Quellenidentifizierung. Vorher war dies aufgrund teilweise überlappender $\delta^{15}\text{N}$ Werte von verschiedenen Quellen nicht möglich (Mayer et al., 2002). Durch den Fortschritt in der Messmethodik ließen sich schließlich vier Hauptquellen von Nitrat ausmachen (Abb. 15). Diese sind die atmosphärische Deposition ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -10 - 8 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 25 - 70 \text{ ‰}$), Abwässer und Gülle ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 7 - 20 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = < 15 \text{ ‰}$), Nitrat welches durch Nitrifikation im Boden gebildet wurde ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -3 - 5 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 0 - 14 \text{ ‰}$) und mineralischer Dünger, der aufgrund seines Herstellungsprozesses mit atmosphärischem Stickstoff ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 0 \text{ ‰}$) und Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 23,5 \text{ ‰}$), $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werte von $0 \pm 3 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte von $22 \pm 3 \text{ ‰}$ aufweist (Amberger et al., 1987; Wassenaar, 1995; Aravena et al., 1993; Kendall, 1998; Mayer et al., 2002, 2001). Trägt man die in dieser Arbeit gemessenen Isotopenwerte in Abbildung 15 ein, entsteht zunächst der Eindruck, dass das Nitrat ausschließlich aus Abwässern und den auf den Feldern aufgetragenen organischen Düngern stammt.

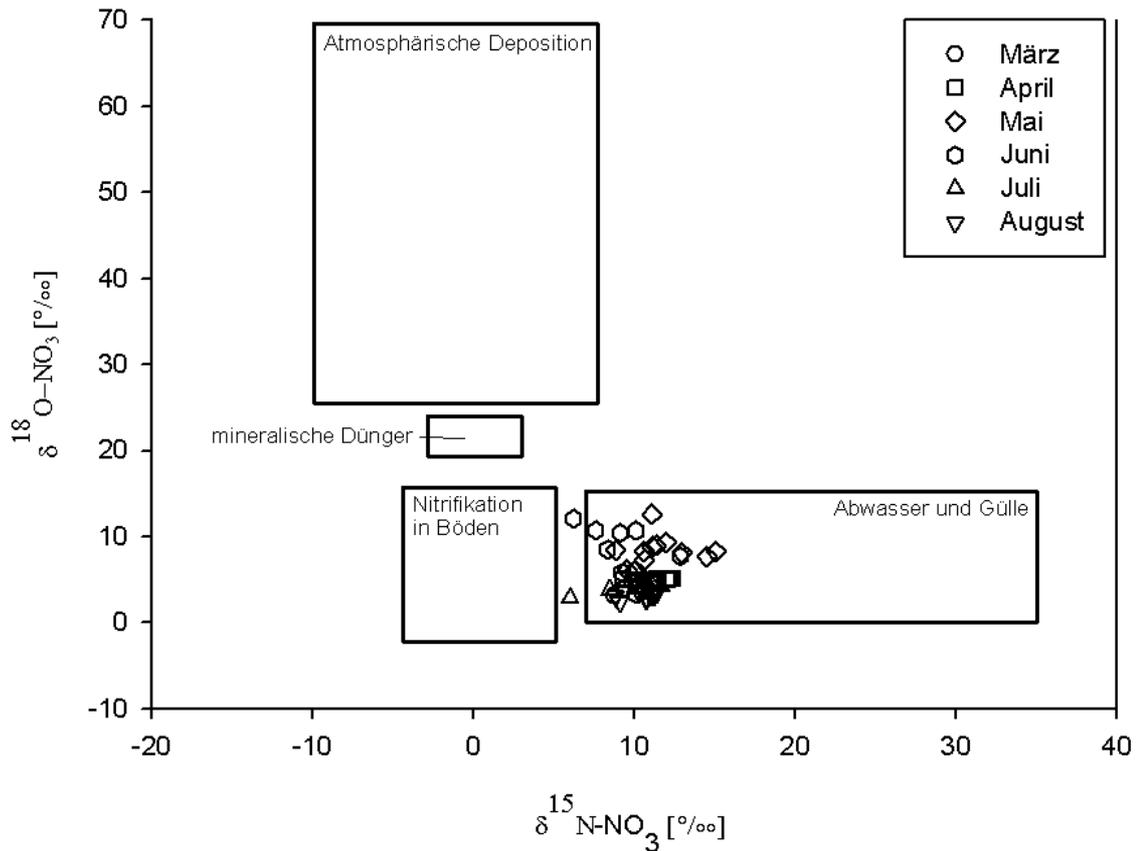


Abb. 15: Identifizierung von Nitratquellen anhand der $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Nitrat (nach Meyer et al., 2002) und Einordnung der ermittelten Isotopenwerte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ von März bis August 2011

Das Isotopensignal in der Warnow spiegelt jedoch nicht nur diese eine Quelle wieder, sondern ist vielmehr eine Mischung verschiedener Signale, die in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration verschieden starken Einfluss auf das Mischsignal haben und zusätzlich durch Fraktionierungsprozesse beeinflusst werden (vgl. 4.3). Um die diffusen Nitratquellen zu identifizieren und zu quantifizieren, ermittelten Deutsch et al. (2006a) Konzentrationen und konzentrationsgewichtete Isotopenwerte (cwm) von Nitrat aus der Warnow (cwm $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 9,0 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 6 \text{ ‰}$), aus Niederschlägen (cwm $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 0,1 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 51,7 \text{ ‰}$), dem Grundwasser (cwm $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 0,6 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 1,4 \text{ ‰}$) und von Dränagewasser (cwm $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 10,4 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 4,7 \text{ ‰}$) aus zwei landwirtschaftlich geprägten Flächen. Anschließend wurden durch die Berechnung eines Mischungsmodells die Anteile bestimmt, mit denen die drei Quellen zur Nitratkonzentration in der Warnow beitragen. Dabei ergab sich, dass 86 % des in der Warnow nachweisbaren Nitrates aus dem Dränagewasser stammten und nur 11 % bzw. 3 % aus dem Grundwasser und Niederschlägen. Vergleicht man die in dieser Studie ermittelten Werte von $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 13,3 \pm 3,0 \text{ ‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 5,8 \pm 2,6 \text{ ‰}$

mit den von Deutsch et al. (2006a) für die Warnow und dem Dränwasser bestimmten Werten, lässt sich auch für diese Arbeit vermuten, dass sich die hohen Nitratkonzentrationen zum größten Teil aus dem Dränwasserabfluss aus landwirtschaftlich genutzten Gebieten ergeben. Hohe Nitratausträge aus landwirtschaftlichen Böden finden nach Kirchmann et al. (2002) und Lammel (1990) vor allem im Winter und Herbst, bedingt durch die höhere Mineralisierung von organischem Stickstoff statt. In Verbindung damit führt die geringere Evapotranspiration in den Wintermonaten zu höheren bodeninneren Abflüssen, wodurch mehr Nitrat in das Dränagesystem eingetragen wird (Lammel, 1990). Die rapide Abnahme der Nitratkonzentrationen von Maximalwerten am 24. März ($188 \mu\text{mol/l}$) und am 14. April ($94 \mu\text{mol/l}$) auf durchschnittlich $45 \pm 17 \mu\text{mol/l}$ in den Folgemonaten lässt sich dadurch begründen.

4.3 Dynamik der Nährstoffkomponenten

Die zunehmende menschliche Aktivität in den Einzugsgebieten von Flüssen und die daraus folgenden hohen Einträge von Stickstoff und Phosphor führen dazu, dass Ästuare weltweit als die stärksten mit Nährstoffen belasteten Systeme betrachtet werden (Boynton et al., 2008). Die Dynamik der Stickstoff- und Phosphorkomponenten in Ästuaren ist neben der Variabilität der Einträge von der Aufnahme und Freisetzung der Nährstoffe respektive der Produktion und Zersetzung des partikulären organischen Materials abhängig. Die daran beteiligten Stoffkreislaufprozesse werden durch Faktoren wie der Morphologie des Ästuars, der Wasseraufenthaltszeit, der Durchmischung der Wassersäule sowie den Lichtbedingungen und der Zusammensetzung der biologischen Gemeinschaft mit beeinflusst (Boynton et al., 1996; Valiela et al., 2000; Wulff et al., 1990). Ob die Unterwarnow ein Ort für die Umsetzung der eingetragenen Stickstoff- und Phosphorfrachten ist oder nur eine Transportfunktion übernimmt, wird nachfolgend diskutiert.

4.3.1 Nitratquellen und -senken

Mit Beginn der Wachstumsphase im März wurde innerhalb des Warnowästuars eine verstärkte assimilatorische Nitrataufnahme erwartet. Diese konnte anhand der Nitratkonzentrationen nicht beobachtet werden. Deren Abnahme korrelierte am 23. März, 18. Mai und 20. Juli vom Warnowzufluss ($91 \pm 85 \mu\text{mol/l}$) zur Mündung ($2 \pm 1 \mu\text{mol/l}$) signifikant positiv mit dem Salzgehalt ($r = 0,90 - 0,98$, $p = 0,001$). Eine

Abweichung von diesem konservativen Mischungsverhalten zeigte sich am 14. April und 23. Juni. Hier nahmen die Nitratkonzentrationen zur Mündung von 94 bzw. 36 $\mu\text{mol/l}$ auf 18 bzw. 2 $\mu\text{mol/l}$ ab und lagen zum Teil oberhalb der theoretischen Mischungsgraden. Die maximalen Abweichungen von $25 \pm 2 \mu\text{mol/l}$ bei Salzgehalten von 5,5 und 7,5 psu im April und 8,5 psu im Juni deuten dabei eher auf die Dominanz einer Nitrifikation oder auf einen lokalen externen Nitrateintrag hin. Gleiches gilt für den 23. August, wobei die Abweichung der Nitratkonzentrationen von maximal 10 $\mu\text{mol/l}$ über der Mischungslinie nicht mehr so ausgeprägt war. Ein Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Nitrat- und den Chl-a Konzentrationen bestand für keinen der beprobten Salzgradienten und gab ebenfalls keinen Hinweis, dass das Nitrat als Stickstoffpool für das Phytoplankton diene.

Eine alleinige Betrachtung der Nitratkonzentrationen entlang des Salzgradienten genügt nicht, um eine Assimilation von Nitrat im Warnowästuar ausschließen zu können. So kann eine Nitratbildung durch eine gleichzeitige stattfindende Nitrifikation einen gegenteiligen Effekt auf den Konzentrationsverlauf haben, wodurch der Eindruck einer konservativen Mischung entsteht. Aufschluss darüber kann die Interpretation der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte geben. Dieser Ansatz basiert darauf, dass in biologischen Prozessen das leichtere Isotop gegenüber dem Schwereren bevorzugt wird (Fry, 2002). Bei einer Nitratassimilation bleibt isotopisch angereichertes Nitrat im Ästuar zurück. Nach Granger et al. (2004) steht die Zunahme der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte in einem Verhältnis von 1:1. In verschiedene Feldstudien variierten die Fraktionierungseffekte bei der Nitratassimilation zwischen 5 und 10 ‰, wobei die meisten Werte um 5 ‰ bestimmt wurden (Wada, 1980; Wu et al., 1997; Sigman et al., 1999; Altabet 2001). Laborstudien hingegen zeigten eine größere Schwankungsbreite von 0 - 20 ‰ (Wada et al., 1978; Montoya et al., 1995; Waser et al., 1998; Needoba et al., 2003). Montoya et al. (1995) wiesen unter anderen nach, dass die Höhe der Fraktionierung von der Phytoplanktonzusammensetzung abhängig ist. In Laborexperimenten ermittelten sie für 2 Arten von Kieselalgen (*Thalassiosira weissflogi*, *Skeletonema costatum*) Fraktionierungsfaktoren von 9 - 12,1 ‰ und 0,9 - 3,2 ‰ für 4 Flagellatenarten (*Pavlova lutheri*, *Isochrysis galbana*, *Dunaliella tertiolecta*, *Chroomonas salina*). Die Fraktionierung scheint damit am größten, wenn sich die Phytoplanktongemeinschaft vornehmlich aus Kieselalgen zusammensetzt, was für das Warnowästuar zutrifft. Schmidt (1990) bestimmte für die Unterwarnow 190 Taxa von

denen 100 zu den Kieselalgen gehören. Mit einem geringeren Anteil am Gesamtphytoplankton folgten Chlorophyta, Cyanophyta und Pyrrophyta.

Auch die Denitrifikation in der Wassersäule führt zu einer isotopischen Anreicherung des verbleibenden Nitrates. In Feldstudien und Laborexperimenten ermittelte Fraktionierungsfaktoren reichen für $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ von ca. 10 - 30 ‰ (Mariotti et al., 1981; Miyake et al., 1971; Sebiló et al., 2003; Lehmann et al., 2003). Das Verhältnis von ansteigenden $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ zu $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werten ermittelten Bötcher et al. (1990) mit 2:1. Bedingung für die Denitrifikation ist eine Sauerstoffkonzentration von unter 0,2 mg/l (Painter, 1970). Während der Ausfahrten erfolgte keine Bestimmung der Sauerstoffkonzentrationen, weswegen auf Werte des LUNG-MV zurückgegriffen wurde. Die durchschnittlichen Sauerstoffkonzentrationen aus monatliche Messungen von 2004 - 2006 an 6 Stationen in der Unterwarnow betragen im Oberflächenwasser $6,1 \pm 1,7$ mg/l und im Sohlbereich $4,8 \pm 2$ mg/l und damit deutlich mehr als 0,2 mg/l. Der Einfluss einer Denitrifikation im Wasserkörper auf die Dynamik der Nährstoffe ist damit auch in dieser Arbeit unwahrscheinlich.

Die Nitrifikation, als größte potentielle interne Nitratquelle, fügt dem Nitratpool isotopisch abgereichertes Nitrat hinzu. Im Gegensatz zur Nitratassimilation ist dieser Vorgang mit erheblich größeren Fraktionierungen verbunden. Mariotti et al. (1981) geben durchschnittliche Fraktionierungsfaktoren von $34,7 \pm 2,5$ ‰ an. Casciotti et al. (2003) ermittelten für die Nitrifikation ausgehend von der Oxidation von Ammonium Fraktionierungsfaktoren zwischen 14 und 38 ‰ in Abhängigkeit von der am Prozess beteiligten Bakterienart. Der $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Wert, des durch die Nitrifikation gebildeten Nitrat setzt sich zum Teil aus den Werten des gelösten Sauerstoffes im Wasser und zum anderen Teil aus den Sauerstoffatomen des Wassermoleküls zusammen. Über das Verhältnis, in welchem die Sauerstoffatome aus den beiden verschiedenen Quellen stehen, existieren unterschiedliche Auffassungen. Inkubationsexperimente ergaben, dass 2 von 3 Sauerstoffatomen des Nitrates aus dem umgebenden Wasser stammen, während andere Studien darauf hindeuten, dass nur jedes sechste Sauerstoffatom aus dem gelösten Sauerstoff stammt und der Einfluss des Wassersignals stärker ist (Casciotti et al. 2002; Sigman et al., 2005).

Wenn die Nährstoffdynamik des Warnowästuars durch die Nitratassimilation und Nitrifikation mit bestimmt wird, müsste die unterschiedliche Stärke der Fraktionierung zu einer sichtbaren Abweichung der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte vom konservativen Mischungsverhalten führen. Das war für die beprobten Salzgradienten im

April sowie von Juli bis August nicht zu erkennen. Die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte wichen nur gering mit durchschnittlich weniger als 1 % von der konservativen Mischungslinie ab. Aufgrund der geringen Änderungen des Isotopenwertes im Nitrat lässt sich der Anstieg der Nitratkonzentrationen am 14. April und 23. August nur auf einen Eintrag von Nitrat mit einer ähnlichen Isotopensignatur aus externen Quellen zurückführen. Dieser könnte aus der Zentralen Kläranlage Rostock erfolgen. Tabelle 7 beinhaltet maximale und mittlere Ablaufwerte aus qualifizierten Stichproben aus dem Jahr 2009 für Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) und den gelösten anorganischen Stickstoff (DIN-N).

Tab. 7: Mittlere und maximale Ablaufkonzentrationen für $\text{NH}_4^+\text{-N}$ und DIN-N der Zentralen Kläranlage Rostock aus Qualifizierte Stichproben aus dem Jahr 2009 (Eurawasser, 2010)

	Anzahl Proben	Maximalwert	Mittelwert
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/l)	242	1,9	0,41
DIN-N (mg/l)	240	17	12

Vernachlässigt man Nitrit als Komponente des anorganischen Stickstoffes ergibt sich aus der Differenz von DIN-N und $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ein maximale bzw. mittlere Nitratablaufkonzentration von ca. 15,1 bzw. 11,59 mg $\text{NO}_3^-\text{-N/l}$. Dem entspricht eine molare NO_3^- Konzentration von ca. 1000 $\mu\text{mol/l}$ als Maximalwert und ca. 800 $\mu\text{mol/l}$ als Mittelwert. Eine Vermischung des Ablaufes der Kläranlage mit dem Wasser der Unterwarnow könnte somit ein Grund für die beobachtete Konzentrationsentwicklung sein. Zudem beobachtete Deutsch et al. (2006b) in der Unterwarnow eine nicht lineare Nitratmischung bei Probennahmen im Mai 2004 und führte diese auf den Eintrag aus zwei kleineren Zuflüssen, die in der Nähe von Station 41 in die Unterwarnow fließen, zurück. Am 23. Juni erfolgte der Anstieg der Nitratkonzentrationen ebenfalls im Einflussbereich der beiden Zuflüsse und war mit einem deutlichen Anstieg der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte um ca. 6 bzw. 5 % verbunden, weswegen er nicht auf eine Nitrifikation zurückzuführen ist. Im Vorfeld der Probennahme im Juni wurde mit 11,9 mm die größte Niederschlagshöhe gemessen. Eventuell führten die Zuflüsse verstärkt Nitrat aus Regenwasser in die Unterwarnow ein. Dieses ist durch $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- > 30\%$ und niedrigen $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werten (Campbell et al., 2002) charakterisiert. Damit lässt sich der Anstieg der $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ im Nitrat erklären. Denkbar ist auch, dass aus dem

Breitling im Zuge der Wachstumsphase isotopisch angereichertes Nitrat eingetragen wurde.

Ein Anstieg der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werte auf maximal 12,6 und 13,6 ‰ zwischen Warnowzufluss ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 9,6$ ‰, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 6,1$ ‰) und Mündung ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 9,2$ ‰, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 8,4$ ‰) war am 18. Mai zu beobachten. Eine signifikant lineare Korrelation zwischen den Isotopenverhältnissen mit einer Steigung von 1:1 wie sie für eine Assimilation typisch wäre (Granger et al., 2004) bestand aber nicht. Die Vermutung, dass die beobachtete konservative Mischung im Mai auf der gleichzeitigen Nitratassimilation und Nitrifikation basiert, kann unter Berücksichtigung der unterschiedlich starken Fraktionierung der Prozesse nicht bestätigt werden. Legt man die angesprochenen Fraktionierungsfaktoren aus den Feld- und Laborstudien von 5 bis 12 ‰ für die Assimilation zu Grunde, hätte eine gleichzeitige Nitrifikation mit Fraktionierungen von 14 - 38 ‰ ein Absinken und nicht, wie beobachtet, einen Anstieg der Isotopenwerte bewirken müssen. Eine Nitratassimilation wirkt sich zudem auf die isotopische Zusammensetzung des partikulären organischen Materials aus. Die Fraktionierung während der Nitrataufnahme durch Phytoplankton führt zu einem Sinken der $\delta^{15}\text{N}$ Werte im partikulären organischen Stickstoff, während mit ^{15}N angereichertes Nitrat im Wasserkörper zurückbleibt (Waser et al., 1998). Diese negative Korrelation der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ zu $\delta^{15}\text{N-PON}$ bestand für keinen der beprobten Salzgradienten und unterstützt die Vermutung, dass das Nitrat nicht als vornehmliche Stickstoffquelle durch das Phytoplankton aufgenommen wird.

Die Nitratkonzentrationen und Isotopenwerte implizieren, dass keine Nitratassimilation in der Unterwarnow stattfindet. Im Gegenteil zeigen die beprobten Salzgradienten am 14. April, 23. Juni und 23. August, dass dem Ästuar durch Einträge aus externen Quellen zusätzlich Nitrat hinzugefügt wird. Ein Grund für die mangelnde Nitratassimilation könnten die unausgeglichene Nährstoffverhältnisse von N zu P sein. Durch die Maßnahmen zur Phosphatreduzierung wurde der Eintrag von Phosphat in die Unterwarnow seit Ende 1980 erheblich gesenkt (LUNG-MV, 2005). Das führte zur zunehmenden Abweichung der molaren DIN/PO_4^{3-} Verhältnisse vom Redfield-Verhältnis von 16:1. Die in dieser Arbeit beobachteten molaren DIN/PO_4^{3-} Verhältnisse von 70 in den Sommermonaten bis zu 2000 im Frühjahr zeigen, dass die Nährstoffsituation in der Unterwarnow stark phosphatlimitiert ist und somit generell die Aufnahme von anorganischem Stickstoff durch Phytoplankton begrenzen könnte. Ähnliche Beobachtungen machten Dähnke et al. (2008) für das Elbe Ästuar. Die

Dominanz des eingetragenen Stickstoffes gegenüber Phosphor führte auch hier dazu, dass das Ästuar seine Bedeutung als Nitratsenke verlor und nunmehr eine signifikante Nitratquelle für die Nordsee ist. Am 23. Juni und 23. August waren mit bis zu $4 \mu\text{mol/l}$ noch höhere Phosphatkonzentrationen nachweisbar. Hier könnte, durch die angesprochene intensive Durchmischung der Wassersäule am 23. Juni, die Lichtverfügbarkeit ein limitierender Wachstumsfaktor für das Phytoplankton sein. Am 23. August könnte zudem der hohe Süßwasserzufluss eine größere Phytoplanktonakkumulation und damit eine sichtbare Nitratassimilation verhindert haben.

Eine zweite Ursache wäre, dass Phytoplanktongemeinschaften vorzugsweise reduzierten Stickstoff in Form von Ammonium aufnehmen, da die Aufnahme von oxidierten Stickstoffverbindungen wie Nitrat nur unter erheblich größerer Energieaufwendung erfolgen kann (Dortch et al., 1991; Veuger et al., 2004). Die hohe Wassererneuerungsrate in der Unterwarnow, welche zu einer geringen Wasseraufenthaltszeit von 11 Tagen führt, könnte einen Nitratumsatz zusätzlich einschränken. Mit Fokus auf die Assimilation bestimmten Middelburg et al. (2000a, 2000b) Umsatzzeiten von Nitrat und Ammonium im Schelde-, Thame- und Loire-Ästuar. Diese betragen für Ammonium 0,1 - 20 Tage, die Umsatzzeiten beim Nitrat betragen hingegen 20 bis über 1000 Tage.

4.3.2 Aufnahme und Freisetzung von Ammonium

Während für den Versuchszeitraum ein Nitratumsatz nicht eindeutig auszumachen ist, implizieren die Ammoniumkonzentrationen entlang des beprobten Salzgradienten am 18. Mai und 20. Juli einen Ammoniumverbrauch. Am 18. Mai war zwischen Warnowzufluss ($5,3 \mu\text{mol/l}$) und Mündung ($0,8 \mu\text{mol/l}$) zum Teil kein Ammonium mehr nachweisbar und auch am 20. Juli sanken die Ammoniumkonzentrationen auf $1,2 \pm 0,8 \mu\text{mol/l}$. Die Abnahme der Ammoniumkonzentrationen kann entweder die Folge einer Nitrifikation (Billen, 1975) oder einer Assimilation durch Phytoplankton und heterotrophe Bakterien (Middelburg et al., 2000a, 2000b) sein. Eine Nitrifikation ist aufgrund der bereits diskutierten Konzentrationen und Isotopenwerte von Nitrat unwahrscheinlich, womit die Konzentrationsentwicklung eher auf eine Ammoniumaufnahme zurückzuführen ist. Dafür spricht, dass gleichzeitig mit den niedrigen NH_4^+ Konzentrationen am 18. Mai und 20. Juli die PON Konzentrationen mit $13 - 33 \mu\text{mol/l}$ bzw. $4,5 - 10 \mu\text{mol/l}$ sowie die Chl-a Konzentrationen mit $9 - 23 \mu\text{g/l}$

bzw. 13 - 50 $\mu\text{g/l}$ oberhalb der Mischungsgraden liegen. Die molaren C/N Verhältnisse lagen in diesem Bereich mit $6,7 \pm 0,6$ nahe dem Redfield-Verhältnis von 6,6 und stützen zusätzlich die Behauptung, dass das Ammonium als Stickstoffquelle von den Primärproduzenten genutzt wurde. Am 14. April wurde ein Absinken der Ammoniumkonzentrationen auf 0,2 $\mu\text{mol/l}$ nur im Inneren des Ästuars bei Salzgehalten < 2 psu und Wassertemperaturen von ca. 9,5 °C beobachtet. Entlang des Salzgradienten nahmen die Wassertemperaturen weiter bis auf 7,1 °C ab. Dies verhinderte wahrscheinlich ein Planktonwachstum und damit eine weitere Ammoniumassimilation im restlichen Warnowästuar. Die im Juni bei Salzgehalten von 8,5 beobachtete Abnahme der NH_4^+ Konzentrationen auf bis zu 2 $\mu\text{mol/l}$ bei gleichzeitiger Zunahme der Chl-a und PON Konzentrationen auf 35 $\mu\text{g/l}$ bzw. 9 $\mu\text{mol/l}$ lässt sich ebenfalls mit einer lokalen Ammoniumassimilation erklären.

Wie bei der Nitrataufnahme führt auch die Aufnahme von Ammonium zu einer isotopischen Fraktionierung, wodurch mit ^{15}N angereichertes Ammonium im Wasserkörper zurückbleibt. Cifuentes et al. (1989) ermittelten einen Fraktionierungsfaktor von 9,1 ‰ im Delaware Ästuar (USA). Velinsky et al. (1991) geben für die biologische Aufnahme von NH_4^+ unterschiedlich Fraktionierungsfaktoren von 5 - 15 ‰ im Schwarzen Meer bis zu 20 - 30 ‰ im Framvaren Fjord (Norwegen) an. In dieser Arbeit ließ sich kein Zusammenhang zwischen sinkenden Ammoniumkonzentrationen und steigenden $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ Werten finden, da zu wenig Messwerte zur Verfügung standen. Gerade im Mai und Juni als die Abnahme am deutlichsten zu beobachten war, waren die Ammoniumkonzentrationen mit < 1 $\mu\text{mol/l}$ zu niedrig für die Messung oder die Abweichung in den Wiederfindungsraten betrug mehr als ± 30 %. Die Aufnahme von Ammonium respektive die Konvertierung in partikuläres organisches Material beeinflusst auch die Isotopensignatur im PON (Cifuentes et al., 1988; Mariotti et al., 1984). Es bestand die Erwartung, dass die bevorzugte Aufnahme von isotopisch leichterem Ammonium zu sinkenden $\delta^{15}\text{N-PON}$ Werten führt. Mit der Abnahme der NH_4^+ Konzentrationen stiegen die $\delta^{15}\text{N-PON}$ Werte jedoch auf bis zu 13,2 ‰ (20. Juli) an. Ursache dafür könnte sein, dass mit Abnahme der Konzentrationen auch zunehmend mit ^{15}N angereichertes Ammonium aufgenommen wurde. Das entspricht Beobachtungen im Delaware Ästuar im Sommer, wo die Nutzung des infolge der Assimilation im Frühjahr, mit ^{15}N angereichertem NH_4^+ Pools durch das Phytoplankton zu einem Anstieg der $\delta^{15}\text{N-PON}$ Werte auf 18 ‰ führte (Cifuentes et al., 1988).

Die Anstiege der Ammoniumkonzentrationen am 14. April auf bis zu $5,5 \mu\text{mol/l}$, sowie am 23. Juni und 23. August auf maximal $12 \mu\text{mol/l}$ implizieren, dass die Ammoniumfreisetzung oder externe Einträge gegenüber der Aufnahme zeitweise dominierten. Externe Einträge aus der Zentralen Kläranlage Rostock oder aus kleineren Zuflüssen können wie beim Nitrat am 14. April und 23. August eine Rolle spielen. Entscheidend für die interne Freisetzung von Ammonium in Ästuaren ist die Ammonifikation, die sowohl im Sediment als auch in der Wassersäule stattfindet. Bei diesem, auch als Stickstoffremineralisierung bezeichneten Prozess entsteht NH_4^+ durch den Abbau gelöster organischer Stickstoffverbindungen durch Mikroorganismen (Bianchi, 2007). Verschiedene Studien belegen, dass die Remineralisierung im Wasserkörper eine wichtige interne NH_4^+ Quelle sein kann. Raten für die Ammoniumregeneration wurden unter anderen von Lipschultz et al. (1986) mit $0,02 - 0,62 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ oder Gardner et al. (1997) mit $0,08 - 0,75 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bestimmt. Eine Korrelation zwischen steigenden NH_4^+ und fallenden DON Konzentrationen, welche einen Rückschluss auf eine Remineralisierung im Oberflächenwasser zulassen würde, bestand allerdings nicht. Generell ausgeschlossen werden kann die Ammonifikation in der Wassersäule aber nicht. Möglich ist, dass der Effekt der Ammonifikation auf die DON Konzentrationen aufgrund deren Höhe gering ist oder andere Prozesse, wie der Abbau von partikulärem organischem Material, den Verlauf der DON Konzentrationen beeinflussen.

Ästuarinen Sedimenten kommt als Bereich bakterieller Remineralisierung von Nährstoffen eine große Bedeutung zu (Blackburn et al., 1983). Der Großteil des im Sediment umgesetzten und freigesetzten Stickstoffes ist das Ammonium, das in Folge wieder als Nährstoffquelle zur Verfügung steht. Als Beispiel deckt die NH_4^+ Freisetzung aus dem Sediment in der Chesapeake Bay (im August) 13 bis 40 % des Nährstoffbedarfs für das Phytoplanktonwachstum (Boynton et al., 1985). Die Remineralisierungs- und Freisetzungsraten erhöhen sich zudem nach Kemp et al. (1984) mit steigenden Wassertemperaturen. Maximale Raten für die Ammoniumfreisetzung ermittelten Kemp et al. (1990) im Hochsommer in einer weiteren Sedimentstudie in der Chesapeake Bay. Der Abbau von organischem Stickstoff im Sediment und die anschließende Freisetzung von NH_4^+ könnte gerade in den Sommermonaten eine bedeutende interne Ammoniumquelle im Warnowästuar sein.

4.3.3 Bedeutung des gelösten organischen Stickstoffes

Der DON Pool präsentiert eine wichtige Komponente im ästuarienen Stickstoffkreislauf (Sharp, 1983; Jackson et al., 1985) und machte in dieser Arbeit den größten Anteil am Gesamtstickstoff aus. Er besteht aus einer Vielzahl verschiedener Verbindungen, von denen bisher weniger als 15 % chemisch charakterisiert sind (Benner, 2000). Die wichtigsten sind der Harnstoff, gelöste gebundene bzw. freie Aminosäuren (DFAA bzw. DCAA), Proteine, Nukleinsäuren, Aminozucker und Huminstoffe (Berman et al., 2003). Als Stickstoffquelle werden diese Verbindungen zum einen durch Bakterien (Bronk, 2002) genutzt. Zum anderen können kleine DON Verbindungen (< 600 Da), sowie in manchen Fällen auch größere Moleküle, nach weiterer Verarbeitung durch Exoenzyme, vom Phytoplankton aufgenommen werden (Pantoja et al., 1994; Mulholland et al., 1998). Vor allem Harnstoff und DFAA können einen bedeutenden Teil des von Phytoplankton aufgenommenen Stickstoffes ausmachen. (McCarthy, 1972; Jørgensen et al., 1999; Lomas et al., 2002). Veuger et al. (2004) zeigten im Randers Fjord (Norwegen), dass die Aufnahme von Harnstoff und DFAA gegenüber DIN zeitweise überwiegen kann. Gerade wenn während der Wachstumsphase die Verfügbarkeit von NO_3^- und NH_4^+ abnimmt, kann DON verstärkt vom Phytoplankton aufgenommen werden (Berman et al., 1999; Anderson et al., 2002; Korth et al. 2011)

Für die Unterwarnow wurde in Inkubationsexperimenten mittels $\delta^{15}\text{N}$ markiertem Harnstoff und $\delta^{15}\text{N}$ markierten freien Aminosäuren gezeigt, dass diese Verbindungen als Stickstoffquelle von der Phytoplanktongemeinschaft im Warnowästuar genutzt werden können (Frey, 2010). In dieser Feldstudie konnte das anhand der DON Konzentrationen nicht beobachtet werden. Diese zeigten zum größten Teil einen konservatives Mischungsverhalten oder lagen über der Mischungslinie. Vor allem am 18. Mai und 23. Juni in Perioden intensiven Planktonwachstumes deutete die Zunahme der DON Konzentrationen auf eine vermehrte Freisetzung von gelösten organischen Stickstoffverbindungen durch das Phytoplankton hin, was unter anderem von Bronk et al. (1991, 1994) untersucht wurde. Die beobachtete Zunahme der DON Konzentrationen kann des Weiteren die Folge einer Freisetzung durch Bakterien, Zooplankton, Makroorganismen und aus Sedimenten sein (Cho et al., 1996; Fuhrman, 1999; Bronk, 2002). Es scheint, dass eine Aufnahme von gelösten organischen Verbindungen durch das Phytoplankton im Versuchszeitraum keine entscheidende Rolle spielt, da der Pool an anorganischem Stickstoff, vor allem durch die hohen Nitratkonzentrationen, nie erschöpft war.

4.4 Fazit

Ziel der Diplomarbeit war es den saisonalen Konzentrationsverlauf der wichtigsten Stickstoff- und Phosphorkomponenten entlang des Salzgradienten im Warnowästuar zu erfassen. Mit Hilfe der Messung stabiler Isotope sollte versucht werden, Nährstoffquellen zu identifizieren und anhand von Fraktionierungseffekten abzuschätzen, welche Prozesse für die Umsetzung der Nährstoffe in der Unterwarnow maßgeblich sind.

Es zeigte sich, dass die Nährstoffsituation im Warnowästuar durch die hohen Einträge von Stickstoff aus der Warnow geprägt ist. Die Zulaufkonzentrationen von TN schwankten von 200 - 330 $\mu\text{mol/l}$, während TP Konzentrationen von 1 - 5 $\mu\text{mol/l}$ bestimmt wurden. In allen Monaten dominierten hohe DIN Konzentrationen von 32 - 190 $\mu\text{mol/l}$ gegenüber PO_4^{3-} Konzentrationen von 0,12 - 2,19 $\mu\text{mol/l}$. Maßgeblich dafür war der mit $83 \pm 17 \%$ am DIN hohe Anteil an Nitrat. Aus dem Vergleich der ermittelten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ Werten von $13,3 \pm 3 \text{‰}$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Werten von $5,8 \pm 2,6 \text{‰}$ mit Ergebnissen aus einer Studie von Deutsch et al. (2006a) lässt sich schlussfolgern, dass die hohen Nitratkonzentrationen eine direkte Folge der massiven landwirtschaftlichen Nutzung im Einzugsgebiet der Warnow sind. Das überwiegend konservative Mischungsverhalten sowie die Entwicklung der Isotopenwerte des Nitrates deuten darauf hin, dass entgegen der Erwartung kaum Nitratassimilation stattfindet. Die Isotopenwerte implizieren des Weiteren, dass vereinzelte lokale Zunahmen nicht auf eine Nitrifikation, sondern eher auf den Eintrag aus externen Quellen wie der Kläranlage Rostock zurückzuführen sind.

Im Mai und Juli zeigte sich durch die Abnahme der NH_4^+ Konzentrationen bei steigenden Chl-a und POM Konzentrationen, dass Ammonium anstatt von Nitrat die bevorzugte anorganische Stickstoffquelle für das Phytoplankton zu sein scheint. Was die Zunahme der Ammoniumkonzentrationen in den anderen Monaten betrifft, scheint die Remineralisierung die Nährstoffdynamik mitzubestimmen. Hier wäre eine zusätzliche Beprobung des Sedimentes interessant, welche einen weiteren Aufschluss geben könnte, inwieweit die Ammoniumfreisetzung zur Nährstoffversorgung beiträgt.

Die These, dass eine Verknappung des DIN Ende Mai zu einer zunehmenden DON Aufnahme durch das Phytoplankton führt, ließ sich anhand der Betrachtungen nicht bestätigen. Im Gegenteil ließ das nicht konservative Mischungsverhalten an den meisten Stationen auf eine zusätzliche Freisetzung von gelösten organischen Stickstoffverbindungen schließen.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass aufgrund der Unausgeglichenheit in den Nährstoffverhältnissen von N zu P, unabhängig von der Saisonalität und dem verschiedenen Mischungsverhalten, nur begrenzt Stickstoff aufgenommen und umgesetzt wird. Die wichtige ästuarine Funktion eines Nährstoffrückhaltes scheint das Warnowästuar vor allem für Nitrat und DON nicht zu erfüllen. Das führt dazu, dass das eingetragene Nitrat und der gelöste organische Stickstoff ohne sichtbaren Konzentrationsverlust die Unterwarnow passieren und die Warnow eine erhebliche Stickstoffquelle für das vorgelagerte Küstengebiet darstellen kann.

Literaturverzeichnis

- Addiscott, T. M., Whitmore, A. P., Powlson, D. S. (1992). Farming fertilizers and the nitrate problem. Wallingford: CAB International.
- Altabet, M. A. (2001). Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO_3^- utilization in the equatorial pacific. *Limnology and Oceanography* **46** (2), pp. 368 – 380.
- Amberger, A., Schmidt, H. L. (1987). Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 2699 – 2705.
- Anderson, D. M., Glibert, P. M., Burkholder, J. M. (2002). Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, compositions and consequences. *Estuaries* **25**, pp. 704- 726.
- Aravena, R., Evans, M. L., Cherry, J. A. (1993). Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water* **31**.
- Artemyev, V. E. (1996). Geochemistry of organic matter in river-sea systems. Dordrecht (u.a.): Kluwer Acad. Publ.
- Benner, R. (2002). Chemical composition and reactivity. In: Hansell, D. A., Carlson, C. A. (Eds.). Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, pp. 59 – 85, San Diego: Academic Press.
- Berman, T., Bronk, D. A. (2003). Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology* **31**, pp. 279 – 305.
- Berman, R., Chava, S. (1999). Algal growth on organic compounds as nitrogen sources. *Journal of Plankton Research* **21**, pp. 1423 – 1437.
- Bianchi, T. S. (2007). Biochemistry of estuaries. New York: Oxford University Press Inc.
- Billen, G. (1975). Nitrification in the Scheldt estuary (Belgium and the Netherlands). *Estuarine and Coastal Marine Science* **3**, pp.79 – 89.
- Blackburn, T. H., Henriksen, K. (1983). Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnology and Oceanography* **28** (3), pp. 477 – 493.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H. L. (1990). Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* **114**, pp. 413 – 424.
- Boutton, T. W. (1991). Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environments. In: Coleman, D. C., Fry, B. (Eds.), Carbon Isotope techniques. San Diego: Academic Press Inc., pp. 173 – 185.
- Boynton, W. R., Haggy, J. D., Murray, L., Stokes, C., Kemp, W. M. (1996). A comparative analysis of Eutrophication patterns in a temperate coastal lagoon. *Estuaries* **19** (2B), pp. 408 – 421.
- Boynton, W. R., Kemp, W. M. (2008). Estuaries. In: Capone, D. G., Bronk, D. A., Mulholland, M., Carpenter, E. J. Nitrogen in the marine environment. (2nd Edition). pp. 809 – 866. Elsevier.
- Boynton, W. R., Kemp, W. M. (1985). Nutrient regeneration and oxygen consumption by sediments along an estuarine salinity gradient. *Marine Ecology Progress Series* **23**, pp. 45 – 55.
- Bronk, D. A. (2002). Dynamics of nitrogen. In: Hansell, D. A., Carlson, C. A. (Eds.). Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, pp. 509 – 521, San Diego: Academic Press.
- Bronk, D. A., See, J. H., Bradley, P., Killberg, L. (2007). DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeosciences* **4**, 283-296.
- Bund Länder Messprogramm. (Hrsg.). (2007). Eutrophierung in den deutschen Küstengewässern von Nord- und Ostsee. Handlungsempfehlungen zur Reduzierung der Belastung durch Eutrophierung gemäß WRRL, OSPAR & HELCOM im Kontext einer Europäischen Wasserpolitik.
- Campbell, D. H., Kendall, C., Chang, C. C. Y., Silva, S. R., Tonnesen, K. A. (2002). Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resources Research* **38**.

- 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), pp. 4905 – 4912.
- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Ward, B. B. (2003). Linking diversity and stable isotope fractionation in ammonia-oxidizing bacteria. *Geomicrobiology Journal* **20**, pp. 335 – 353.
- Cifuentes, L. A., Fogel, M. L., Pennock, J. R., Sharp, J. H. (1989). Biogeochemical factors that influence the stable nitrogen isotope ratio of dissolved ammonium in the Delaware estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, pp. 2713 – 2721.
- Cifuentes, L. A., Sharp, J. H., Fogel, M. L. (1988). Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnology and Oceanography* **33** (5), pp. 1102 – 1115.
- Dähnke, K., Bahlmann, E., Emeis, K. (2008). A nitrate sink in estuaries? An assessment by means of stable nitrate isotopes in the Elbe estuary. *Limnology and Oceanography* **53** (4), pp. 1504 – 1511.
- Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen. (Hrsg.). (2004). Meeresumweltschutz für Nord- und Ostsee. Sondergutachten. Kurzfassung.
- 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. Dissertationschrift, Universität Rostock.
- Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I., Voss, M. (2006a). Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic Geochemistry* **37**, 1333 – 1342.
- Deutsch, B., Voss, M. (2006b). Anthropogenic nitrogen input traced by means of $\delta^{15}\text{N}$ values in macroalgae: Results from in-situ incubation experiments. *Science of Total Environment* **366**, pp. 799 – 808.
- Dortch, Q., Thompson, P. A., 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**, pp. 183 – 193.
- Eidler, L. (1979). Recommendation on methods for marine biological studies in the Baltic Sea. Phytoplankton and chlorophyll. *Baltic Marine Biology* **5**, pp. 1 – 38.
- Eurawasser Nord GmbH (2010). Zentrale Kläranlage Rostock. Broschürendruck.
- Feliatra, F., Bianchi, M. (1993). Rates of nitrification and carbon uptake in the Rhone river plume (Northwestern Mediterranean Sea). *Microbial Ecology* **26**, pp. 21 – 28.
- Freese, H. M., Görs, S., Karsten, U., Schuhmann, R. (2007). Dissolved inorganic nutrients and organic substrates in the river Warnow (North-Eastern Germany) – Utilisation by bacterioplankton. *Limnologica* **37**, pp. 264 – 277.
- Fry, B. (2006). *Stable Isotope Ecology*. New York: Springer
- Fry, B. (2002). Conservative mixing of stable isotopes across estuarine salinity gradients: A conceptual framework for monitoring watersheds influences on downstream fisheries production. *Estuaries* **25**, pp. 264 – 271.
- Gardner, W. S., Cavaletto, J. F., Cotner, J. B., Johnson, J. R. (1997). Effects of natural light on nitrogen cycling rates in the Mississippi River plume. *Limnology and Oceanography* **42** (2), pp. 273 – 281.
- Granger, J., Sigman, D. M., Needoba, J. A., Harrison, P. J. (2004). Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* **49** (5), pp. 1763 – 1773.
- Grasshoff, K., Erhardt, M., Kremling, K. (1983). *Methods of seawater analysis*. Second, revised and extended edition. Verlag Chemie.
- Heip, C. H. R., Goosen, N. K., Herman, P. M. J., Kromkamp, J., Middelburg, J. J., Soetaert, K. (1995). Production and consumption of biological particles in temperate tidal estuaries. *Oceanography and Marine Biology* (33), pp. 1 – 149.
- HELCOM. (2009). Eutrophication in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region: Executive Summary. Baltic Sea Environmental Proceedings No. 115A.

- Howarth, R. W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J. A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P., Zhao-Liang, Z. (1996). Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry* **35**, pp. 75 – 139.
- Jackson, G. A., Williams, P. W. (1985). Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. *Deep Sea Research* **32**, pp.223 – 235.
- Jørgensen, N. O. G., Kroer, N., Coffin, R. B., Hoch, M. P. (1999). Relations between bacterial nitrogen metabolism and growth efficiency in an estuarine and an open-water ecosystem. *Aquatic Microbial Ecology* **18**, pp. 247 – 261.
- Kaiser, M. J., Attrill, M. J., Jennings, S., Thomas, D. N., Barnes, D. K. A., Brierley, A. S., Polunin, N. V. C., Raffaelli, D. G., Williams, P. J. le B. (2005). Marine ecology. Processes, systems and impacts. New York: Oxford University Press.
- Kemp, W. M., Boynton, W. R. (1984). Spatial and temporal coupling of nutrient inputs to estuarine primary production: The role of particulate transport and decomposition. *Bulletin of Marine Science* **35** (3), pp. 522 – 535.
- Kemp, W. M., Sampou, P., Caffrey, J., Mayer, M., Henriksen, K., Boynton, W. R. (1990) Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnology and Oceanography* **35** (7), pp. 1545 – 1563.
- Kendall, C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycles in catchments. In: Kendall, C., Mc Donnell, J. J. (Eds.). Isotope tracers in catchment hydrology, pp. 519 – 576, Amsterdam: Elsevier.
- Kirchmann, H., Johnston, A. E. J., Bergström, L. F. (2002). Possibilities for reducing nitrate leaching from agricultural land. *Ambio* **31**, pp. 404 – 408.
- Korth, F., Deutsch, B., Liskow, I., Voss, M. (2011). Uptake of dissolved organic nitrogen by size-fractionated plankton along a salinity gradient from the North Sea to the Baltic Sea. *Biogeochemistry*.
- Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg – Vorpommern (Hrsg.). (2005). Bestandsaufnahme 2004 nach Wasserrahmenrichtlinie in der Flussgebietseinheit Warnow/Penne.
- Lammel, J. (1990). Nährstoffausträge durch Vorfluter und Dräne. Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH.
- Lebo, M., E. (1990). Phosphate uptake along a coastal plain estuary. *Limnology and Oceanography* **36** (6), pp 1279 - 1289.
- Lehmann, M. F., Reichert, P., Bernasconi, S. M., Barbieri, A., Mc Kenzie, J. A. (2003). Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** (14), pp. 2529 – 2542.
- Lipschultz, F., Wofsy, S. C., Fox, L. E. (1986). Nitrogen metabolism of the eutrophic Delaware River ecosystem. *Limnology and Oceanography* **31** (4), pp. 701 – 716.
- Liu, K. K., Kaplan, I. R. (1989). The eastern tropical pacific as a source of ¹⁵N-enriched nitrate in seawater off southern California. *Limnology and Oceanography* **34** (5), pp. 820 – 830.
- Loder, T. C., Reichard, R. P. (1981). The dynamics of conservative mixing in estuaries. *Estuaries* **4** (1), pp. 64 – 69.
- Lomas, M. W., Trice, T. M., Glibert, P. M., Bronk, D. A., Mc Carthy, J. J. (2002). Temporal and spatial dynamics of urea uptake and regeneration rates and concentrations in Chesapeake Bay. *Estuaries* **25**, pp. 469 – 482.
- Magnien, R., E., Summers, R., M., Sellner, K., G. (1992). External nutrient sources, internal nutrient pools, and phytoplankton production in Chesapeake Bay. *Estuaries* **15** (4), pp. 497-516.
- Mann, K. H., Lazier, J. R. N. (1991). Dynamics of marine ecosystems. Biological-physical interactions in the oceans. Cambridge, MA: Blackwell Science.
- 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**, pp. 413 – 430.

- Mariotti, A., Lancelot, C., Billen, G. (1984). Natural isotopic composition of nitrogen as a tracer of origin for suspended organic matter in the Scheldt estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, pp. 549 – 555.
- Mayer, B., Boyer, E. W., Goodale, C., Jaworski, N. A., van Breemen, N., Howarth, R. W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., van Dam, D., Hetlin, L. J., Nosal, M., Paustian, K. (2002). Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* **57/58**, pp. 171 – 197.
- Mayer, B., Bollwerk, S. M., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J. (2001). The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, pp. 2743 – 2756.
- McCarthy, J. J. (1972). The uptake of urea by natural populations of marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, **17** (5), pp. 738 – 748.
- Meybeck, M. (1982). Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* **282**, pp. 401 – 450.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J. (2000a). Uptake of dissolved inorganic nitrogen in turbid, tidal estuaries. *Marine Ecology Progress Series* **192**, pp. 79 – 88.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J. (2000b). Nitrogen uptake by heterotrophic bacteria and phytoplankton in the nitrate-rich Thames estuary. *Marine Ecology Progress Series* **203**, pp. 13 – 21.
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J. (1998). Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde estuary. *Marine Chemistry* **60**, pp. 217 – 225.
- Miyake, Y., Wada, E. (1971). The isotope effect on the nitrogen in biochemical, oxidation-reduction reactions. *Records of Oceanographic Works in Japan* **11** (1).
- Montoya, J. P., McCarthy, J. J. (1995). Isotope fractionation during nitrate uptake by phytoplankton grown in continuous culture. *Journal of Plankton Research* **17** (3), pp. 439 – 464.
- Mullholland, M. R., Glibert, P. M., Berg, G. M., van Heukelem, L., Pantoja, S., Lee, C. (1998). Extracellular amino acid oxidation by microplankton: A cross-ecosystem comparison. *Aquatic Microbial Ecology* **15**, pp. 141 – 152.
- Nagumo, T., Woli, K. P., Hatano, R. (2004). Evaluating the contribution of point and non-point sources of nitrogen pollution in stream water in a rural area of central Hokkaido, Japan. *Soil Science and Plant Nutrition* **50**, pp. 109 – 117.
- Neal, C., House, W. A., Jarvie, H. P., Neal, M., Hill, L., Wickham, H. (2005). Phosphorus concentrations in the river Dun, the Kennet and Avon canal and the river Kennet, southern England. *Science of The Total Environment* **344**, pp. 109 – 128.
- Needoba, J. A., Waser, N. A., Harrison, P. J., Calvert, S. E. (2003). Nitrogen isotope fractionation in 12 species of marine phytoplankton during growth on nitrate. *Marine Ecology Progress Series* **255**, pp. 81 – 91.
- Nixon, S. W., Ammerman, J. W., Atkinson, L. P., BÉrounsky, V. M., Billen, G., Boicourt, W. C., Boynton, W. R., Church, T. M., Dotoro, D. M., Elmgren, R., Garber, J. H., Giblin, A. E., Jahnke, R. A., Owens, N. J. P., Pilson, W. E. Q., Seitzinger, S. P. (1996). The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. *Biogeochemistry* **35**, pp. 141 – 180.
- Nixon, S. W. (1995). Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia* **41**, pp. 199 – 219.
- Pagenkopf, W. (2001). Aktuelle Nährstoffbilanzierung für Teilgebiete der Warnow. Geodaten Integration & Analyse, Berlin.
- Painter, H. A. (1970). A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. *Water Research* **4** (6), pp. 393 – 450.
- Pakulski, J. D., Benner, R., Whitley, T., Amon, R., Eadie, B., Cifuentes, L., Ammerman, J., Stockwell, D. (2000). Microbial metabolism and nutrient cycling in the Mississippi and Atchafalaya river plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **50**, pp. 173 – 184.
- Pantoja, S., Lee, C. (1994). Cell-surface oxidation of amino acids in seawater. *Limnology and Oceanography* **39**, pp. 1718 – 1726.

- Peters, K. E., Sweeney, R. E., Kaplan, I. R. (1978). Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography* **23** (4), pp 598 – 604.
- Schiewer, U. (2008). Ecology of Baltic Coastal Waters. Berlin: Springer.
- Schmidt, I. (1990). Untersuchungen über das Phytoplankton der UNterwarnow 1979/1980. *Limnologica*, **20** (1), pp. 165 – 182.
- Sebilo, M., Billen, G., D., Grably, M., Garnier, J., Mariotti, A. (2003). Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine river system. *Biogeochemistry* **63**, pp. 35 -51.
- Sebilo, M., Billen, G., Mayer, B., Billiou, D., Grably, M., Garnier, J., Mariotti, A. (2006). Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and Estuary using chemical and isotopic techniques. *Ecosystems* **9**, pp. 564 – 577.
- Seitzinger, S., Harrison, J. A., Böhlke, J. K., Bouwman, A. F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, A., van Drecht, G. (2006). Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecological Applications* **16** (6), pp. 2064 – 2090.
- Seitzinger, S., Giblin, A. E. (1996). Estimating denitrification in North Atlantic continental shelf sediments. *Biogeochemistry* **35**, pp. 235 - 260
- Sharp, J. H. (1983). The distribution of inorganic nitrogen in and dissolved and particulate organic nitrogen in the sea. In: Carpenter, E. J., Capone, D. G. (Eds.). Nitrogen in the marine environment, pp. 1-35, New York: Academic Press.
- Sigman, D. A., Altabet, M. A., Mc Corkle, D. C., Francois, R., Fischer, G. (1999). The ¹⁵N of nitrate in the southern ocean: Consumption of nitrate in surface waters. *Global Geochemical Cycles* **13** (4), pp. 1149 – 1166.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barfor, C., Galanter, M., Böhlke, J. K. (2001). A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry* **73**, pp. 4145 – 4153.
- Sigman, D. M., Granger, J., Di Fiore, P. J., Lehmann, M. M., Ho, R., Cane, G., van Geen, A. (2005). Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the eastern north pacifik margin. *Global Biogeochemical Cycles* **19**.
- Smith, S. V., Hollibaugh, J. T., Dollar, S. J., Vink, S., (1991). Tomales bay metabolism: C:N:P stoichiometry and ecosystem heterotrophy at the land-sea interface. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **33** (3), pp. 223-257.
- Thiele, V., Mehl, D. (1995). Ein ökologisch begründetes Sanierungskonzept für das Gewässereinzugsgebiet der Warnow (Mecklenburg Vorpommern). Landesamt für Umwelt und Natur Mecklenburg Vorpommern, Güstrow.
- Thornton, S. F., McManus, J. (1994). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence from the Tay estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **38**, pp. 219 – 233.
- Valiela, I., Geist, M., McClelland, J., Tomasky, G. (2000). Nitrogen loading from watersheds to estuaries: Verification of the Waquoit Bay Nitrogen Loading Model. *Biogeochemistry* **49**, pp. 277 - 293
- Velinsky, D. J., Fogel, M. L., Todd, J. F., Tebo, B. M. (1991). Isotopic fractionation of dissolved ammonium at the oxygen-hydrogen sulfid interface in anoxic waters. *Geophysical Research Letters* **18**, pp. 649 – 652.
- Velinsky, D. J., Pennock, J. R., Sharp, J. H., Cifuentes, L. A., Fogel, M. L. (1989). Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters. *Marine Chemistry* **26**, pp. 351 – 361.
- Veuger, B., Middleburg, J. J., Boschker, H. T. S., Nieuwehuize, J., van Rijswijk, P., Rochelle-Newall, E. J., Navarro, N. (2004). Microbial uptake of dissolved organic and inorganic nitrogen in Rander Fjord. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **61**, pp.507 – 515.
- Wada, E. (1980). Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments. In: Goldberg, E. D., Horibe, Y., Saruhashi, K. (Eds.). Isotope Marine Chemistry, pp. 375 – 398, Tokyo: Uchida Rokakudo.
- Wada, E., Hattori, A. (1991). Nitrogen in the sea: Forms abundance and rate processes. CRC Press.

- Wada, E., Hattori, A. (1978). Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms. *Geomicrobiology* **1**, pp. 85 – 101.
- Wankel, S. D., Kendall, C., Francis, C. A., Paytan, A. (2006). Nitrogen sources and cycling in the San Francisco Bay estuary: A nitrate dual isotopic composition approach. *Limnology and Oceanography* **51** (4), pp. 1654 – 1664.
- Waser, N.A.D., Harrison, P. J., Nielsen, B., Calvert, S. E. (1998). Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium and urea by marine diatom. *Limnology and Oceanography* **43** (2), pp. 215 – 224.
- Wassenaar, L. I. (1995). Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Applied Geochemistry* **10**, pp. 391 – 405.
- Winkel, N. (2003). Das morphologische System des Warnow – Ästuars. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau Nr. 86.
- Wu, J., Calvert, S. E., Wong, C. S. (1997). Nitrogen isotope variations in the subarctic northeast pacific: Relationships to nitrate utilization and trophic structure. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **44** (2), pp. 287 – 314.
- Wulff, F., Stigebrandt, A., Rahm, L. (1990). Nutrient dynamics of the Baltic Sea. *Ambio* **14**, pp. 126 – 133.

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Personen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben!

Maren Voß danke ich ganz besonders für die Möglichkeit meine Diplomarbeit am IOW zu schreiben. Des Weiteren danke ich Maren und Frau Nixdorf herzlich für die Betreuung und Unterstützung während der Diplomarbeitszeit.

Iris Liskow danke ich für die geduldige Einarbeitung in die Labortätigkeiten und der Hilfe bei den Messungen. Ebenso danke ich Claudia Frey für die Beantwortung vieler Fragen diesbezüglich. Joachim Dippner danke ich für den „Crash-Kurs“ in Statistik.

Holger Posselt und Kristian Rose sei gedankt für die unkomplizierte Organisation und Durchführung der Ausfahrten. Ebenso danke ich Jenny Fabian und Axel Kreutle für die Begleitung und Hilfe bei der Probennahme.

Mein Dank gilt vielmehr der ganzen Arbeitsgruppe Mariner Stickstoffkreislauf für die schöne und interessante Zeit am IOW.

Meinen lieben Eltern danke ich für die Unterstützung, die sie mir während meines Studiums sowie auf all meinen bisherigen Wegen jederzeit zu Teil werden ließen.

Ronny, hab vielen Dank, dass du meine oft schlechten Launen ausgehalten und mich auch mal aus dem Haus getrieben hast.

Meine liebe Katja, ich danke dir von ganzem Herzen für deinen mentalen Beistand, die vielen Gespräche und dafür, dass du immer für mich da bist!

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Rostock, den _____

Ort, Datum

Unterschrift