

Greifswalder Bodden und Oderästuar - Austauschprozesse
(GOAP)

Abschlußbericht

Teilprojekt 3:

**Mikrobieller N-, S- und C-Umsatz und die Emission von N₂O und CH₄ im
Greifswalder Bodden und im westlichen Teil des Oderästuars**

Dr. S. Dahlke

Ch. Wolff

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

Institut für Ökologie, Schwedenhagen 6, 18565 Kloster

Leiter: Prof. Dr. L.-A. Meyer-Reil

Dr. H. W. Bange

Max Planck Institut für Chemie

Abteilung Biogeochemie, 55020 Mainz

Leiter: Prof. Dr. M. O. Andreae

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Methoden.....	4
2.1 Bestimmungsmethoden.....	4
2.2 Morphometrische Bezugsgrößen	5
2.3 Untersuchungsverlauf	6
3. Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Prozesse des Stickstoffkreislaufes	6
3.1.1 Denitrifikation und Nitrifikation.....	6
3.1.2 N ₂ O-Emission	13
3.2 Prozesse des Kohlenstoffkreislaufs.....	16
3.2.1 CO ₂ -Freisetzung.....	16
3.2.2 Methan.....	19
3.2.3 Hochrechnungen zu Emissionen von CO ₂ und CH ₄	23
4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	25
5. Literatur	27

1. Einleitung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, einen Beitrag zur Erforschung der Stoffumsätze in einem Gewässersystem zu leisten, das den größten Nährstofffrachten im Einzugsgebiet der Ostsee ausgesetzt ist. Es erfüllt durch seine Lage zwischen Oder und Ostsee eine Filterfunktion, deren Wirksamkeit bisher noch nicht umfassend untersucht werden konnte. Dies trifft um so mehr für am C- und N-Kreislauf beteiligte mikrobielle Prozesse zu, da bisher hierzu für das westliche Oderästuar, ganz im Gegensatz zu den Darß-Zingster und Nordrügensch Boddengewässern, keine Untersuchungsergebnisse vorlagen. Nicht nur von großer wissenschaftlicher Bedeutung ist die Frage, in wie weit mikrobielle Prozesse die hohen fluviatilen Stoffeinträge durch biologische Selbstreinigung zu kompensieren vermögen. Den Forschungsergebnissen kommt durch den direkten Bezug zur Nährstoffbelastung der Ostsee damit auch eine große gesellschaftliche Bedeutung zu.

Im Teilprojekt sollten durch die Messung mikrobieller Stoffumsätze wichtige Teilprozesse des N- und des C-Kreislaufes erstmalig für den Greifswalder Bodden, den Peenestrom und das Kleine Haff mit modernsten Methoden bestimmt werden. Gegenstand der Untersuchungen waren hauptsächlich auf die Sedimente beschränkte mikrobielle Aktivitäten. Darüber hinaus galt besonderes Augenmerk auch der daraus resultierenden Emission gasförmiger Stoffe vom Sediment in das Freiwasser sowie in die Atmosphäre. Durch die Einbindung der in diesem Teilvorhaben durchgeführten Arbeiten in das Gesamtprojekt sollte die Einordnung der gemessenen Parameter in den Stoff- und Energiefluß des Untersuchungsgebietes ermöglicht werden. Die im Untersuchungsgebiet stark ausgeprägten horizontalen Gradienten von Salzgehalt und Nährstoffbelastung ließen entsprechende Unterschiede der mikrobiellen Umsatzraten erwarten. Im Einzelnen war die Bearbeitung folgender Prozesse vorgesehen:

- * Nitrifikation (Wasser und Sediment)
- * Denitrifikation, Methanogenese und Methanoxidation im Sediment
- * Sauerstoffzehrung des Sedimentes
- * Freisetzung von N_2O , CH_4 und CO_2 aus dem Sediment in das Freiwasser
- * Emission von N_2O und CH_4 aus dem Freiwasser in die Atmosphäre

Als Parameter, die nicht nur für die Stoffbilanz des Ökosystems, sondern auch für die Austauschprozesse Gewässer-Atmosphäre und damit auch für den globalen

Strahlungshaushalt von großem Interesse sind, galt den Emissionen von N₂O und CH₄ große Aufmerksamkeit.

Im Rahmen des geplanten Vorhabens sollten folgende Fragestellungen untersucht werden:

- * Wie hoch ist der Stoffumsatz der Elemente C und N in den Gewässersedimenten durch die untersuchten mikrobiellen Teilprozesse?
- * In welchem Umfang werden N₂O und CH₄ dabei emittiert? Sind die untersuchten eutrophierten Ästuare als Quelle oder Senke für diese Gase zu werten?
- * Wenn eine N₂O-Emission stattfindet, durch welchen biologischen Prozeß wird sie verursacht?
- * Wie beeinflussen Nährstoffeintrag, Salzgehalt und andere Faktoren (abiotische und biotische) die Umsatzraten?
- * Spiegelt sich der Eutrophierungsgradient im Untersuchungsgebiet adäquat in den mikrobiellen Abbau- und Remineralisierungsprozessen wider?
- * Wie hoch ist der Anteil der durch das biologische Selbstreinigungsvermögen aus dem System entfernten Stoffmengen im Verhältnis zu den Einträgen?

Abweichend vom Teilprojektantrag konnte aus methodischen und personellen Gründen keine Bearbeitung der Desulfurikation erfolgen. Dadurch konnte kein Vergleich des Kohlenstoffabbaus durch diesen Prozeß mit der Methanogenese erfolgen. Damit war eine Überprüfung der Hypothese, daß diese Relation sich mit abnehmendem Salzgehalt zugunsten der Methanogenese verschiebt, nicht möglich. Zusätzlich wurde die Bestimmung potentieller mikrobieller Abbauleistungen mit Hilfe fluorimetrischer Methoden und der Sauerstoffzehrung in das Programm aufgenommen.

2. Methoden

2.1 Bestimmungsmethoden

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Parameter und die dazu verwendeten wichtigsten Untersuchungsmethoden aufgeführt:

Tab. 1 Auflistung der gemessenen Parameter und der dazu verwendeten Untersuchungsmethoden

Parameter	Methode
Amino-peptidaseaktivität im Wasser und Sediment	Messung im Freiwasser und in Sedimentaufschlammungen mit fluoreszenzmarkierten Modellsubstraten nach HOPPE et al, (1987), KÖSTER et al. (1997)
Ammoniumgehalt	Bestimmung im Porenwasser und im Freiwasser nach GRASSHOFF et al. (1983), manuell bzw. modifiziert für Autoanalyser (Methodenvorschrift IfM Kiel)
C/N-Gehalt des Sediments	CHN-Analysator (Perkin Elmer CHN 240B)
CH ₄ -Freisetzung aus dem Sediment	Dunkelinkubation intakter Sedimentkerne unter aeroben und anaeroben Bedingungen (KING & WIEBE, 1978), gaschromatographische Messung
CO ₂ -Freisetzung aus dem Sediment	Dunkelinkubation intakter Sedimentkerne unter aeroben und anaeroben Bedingungen (KING & WIEBE, 1978), gaschromatographische Messung
Denitrifikation	Dunkelinkubation intakter Sedimentkerne mit der Azetylenblockierungstechnik

	(KLEMEDTSSON et al., 1990), gaschromatographische Messung von N ₂ O mit ⁶³ Ni-ECD
Flux von CH ₄ und N ₂ O zwischen Wasser und Atmosphäre	Gaschromatographische Bestimmung von CH ₄ und N ₂ O in der Luft und im Freiwasser im Durchflußsystem, Berechnung von Sättigungen und Fluxraten (BANGE et al., 1996a)
hydrolytische Gesamtaktivität	Messung in Sedimentaufschlämmungen (Horizont 0-0,5 cm) mit fluoreszenzmarkierten Modellsubstraten nach KÖSTER et al. (1997)
N ₂ O-Freisetzung aus dem Sediment	Dunkelinkubation intakter Sedimentkerne unter aeroben Bedingungen (KING & WIEBE, 1978), gaschromatographische Messung mit ⁶³ Ni-ECD
Nitrifikation im Wasser und Sediment	¹⁴ C-Dunkelinkorporation mit N-Serve-Hemmung nach BILLEN (1976) in modifizierter Form (WOLFF & REMDE, 1997), Messung im Freiwasser und in Sedimentaufschlämmungen (Horizont 0-0,5 cm)
Nitritgehalt und Nitratgehalt	Freiwasser: nach GRASSHOFF et al. (1983), modifiziert für Autoanalyser (Methodenvorschrift IfM Kiel) Porenwasser: ionenchromatographisch, direkte UV-Detektion (DAHLKE & HÜBEL, 1994)
Phosphatgehalt	Freiwasser: nach GRASSHOFF et al. (1983), modifiziert für Autoanalyser (Methodenvorschrift IfM Kiel) Porenwasser: nach GRASSHOFF et al. (1983), modifiziert (Probenvolumen 1 ml)
Salzgehalt	CTD-Sonde (ME Trappenkamp), Vertikalprofil
Sauerstoffgehalt	WTW-Meßgerät OXI 196 mit Tiefenelektrode EOT 196 und Batterierührer BR 190
Sauerstoffzehrung des Sediments	Dunkelinkubation intakter Sedimentkerne, Sauerstoffbestimmung im Bodenwasser durch Winklertitration, Titrator Mettler DL 21
Sichttiefe	Secchi-Scheibe
Wassergehalt des Sediments	Masseverlust durch Trocknen (60 °C, 12 h)
Wassertemperatur	CTD-Sonde (ME Trappenkamp), Vertikalprofil

2.2 Morphometrische Bezugsgrößen

Die Extrapolation der ermittelten Umsatzraten erfolgte für die innerhalb des Verbundprojektes vorgegebenen Cluster, die andere morphometrischen Daten als die nach CORRENS (1979) an natürlichen Grenzen orientierte Vermessung aufweisen:

Tab. 2 Cluster des Untersuchungsgebietes, darin liegende Stationen und verwendete morphometrische Daten (Werte in Klammern nach CORRENS, 1979)

Cluster	Stationen	Fläche [10 ⁶ m ²]	Volumen [10 ⁶ m ³]	untersuchte Kompartimente
Greifswalder Bodden	Ariadne	487,3 (510,2)	2.749,4 (2.960)	Wasser + Sediment
Loch	Loch	17,4	76,5	Wasser + Sediment
Freest	Freest	9,1	22,8	Wasser + Sediment
nördlicher Peenestrom	Hollendorf	15,9	37,6	Wasser
mittlerer Peenestrom	Wolgast			Wasser
Achterwasser	Krummin	39,7	105,2	Wasser + Sediment
	Rankwitz			Wasser
	Achterwasser	75,1		Wasser
südlicher Peenestrom	Moderort	49,2	88,9	Wasser + Sediment
	Zecherin			Wasser + Sediment
	Karnin			Wasser
Kleines Haff	Peene Süd	238,6 (277,2)	851,9 (1.025,6)	Wasser
	Tonne H3			Wasser + Sediment
	Tonne H5			Wasser
	Tonne Haff			Wasser

2.3 Untersuchungsverlauf

Die Untersuchungen wurden kampagnenweise durchgeführt, um saisonale Einflüsse erfassen zu können. Eine Auflistung der Meßkampagnen enthält die folgende Aufstellung (Tab. 3).

Tab. 3 Aufstellung der durchgeführten Meßfahrten und der dabei gemessenen Prozesse (ohne Begleitparameter)

Zeitraum	untersuchte Prozesse
Juni/Juli 94	Nitrifikation, Denitrifikation, Sauerstoffzehrung, Hydrolytische Gesamtaktivität, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment, Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus dem Freiwasser
Nov./Dez. 94	Nitrifikation, Denitrifikation, Sauerstoffzehrung, Hydrolytische Gesamtaktivität, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment
März 95	Nitrifikation, Ammonifikation, Denitrifikation, Sauerstoffzehrung, Hydrolytische Gesamtaktivität, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment
April 95	Nitrifikation, Ammonifikation, Denitrifikation, Sauerstoffzehrung, Hydrolytische Gesamtaktivität, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment
August 95	Dauerstation (Meta 2): Nitrifikation, Ammonifikation, Denitrifikation, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment
Sept. 95	Nitrifikation, Ammonifikation, Denitrifikation, Sauerstoffzehrung, Hydrolytische Gesamtaktivität, Emissionen von CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O aus dem Sediment
Sept. 96	Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus dem Freiwasser
Dez. 96	Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus dem Freiwasser, Denitrifikation (keine Messungen südlich von Wolgast möglich, da Wolgaster Brücke wegen Baumaßnahmen gesperrt war)
März 97	Emissionen von CH ₄ und N ₂ O aus dem Freiwasser, Denitrifikation

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Prozesse des Stickstoffkreislaufes

3.1.1 Denitrifikation und Nitrifikation

Die Denitrifikation unterliegt einer saisonalen Rhythmik. Die höchsten Denitrifikationsraten (Mittelwerte: 2,9-58,1 $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, Maximalwert: 87,3 $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) wurden im März 1995 (Abb. 1) festgestellt, als auch die höchsten Nitratkonzentrationen im Pelagial gemessen wurden. Bereits im April waren die Denitrifikationsraten deutlich geringer, ebenso die Nitratgehalte. Die höchsten Denitrifikationsraten wurden für die sandigeren Sedimente (Stationen Freest und Zecherin) bestimmt, in denen die Eindringtiefe von Nitrat (bis >10 cm) und die Konzentrationen von Nitrat und Nitrit im Porenwasser (bis zu 142,9 bzw. 7,0 μM , Station Zecherin, 4.3.95, Zone 0-0,5 cm) am höchsten waren. Die Konzentrationen von Nitrit im Sediment betragen dabei bis zum 20fachen der Konzentrationen im Freiwasser (Zecherin, 4.3.95).

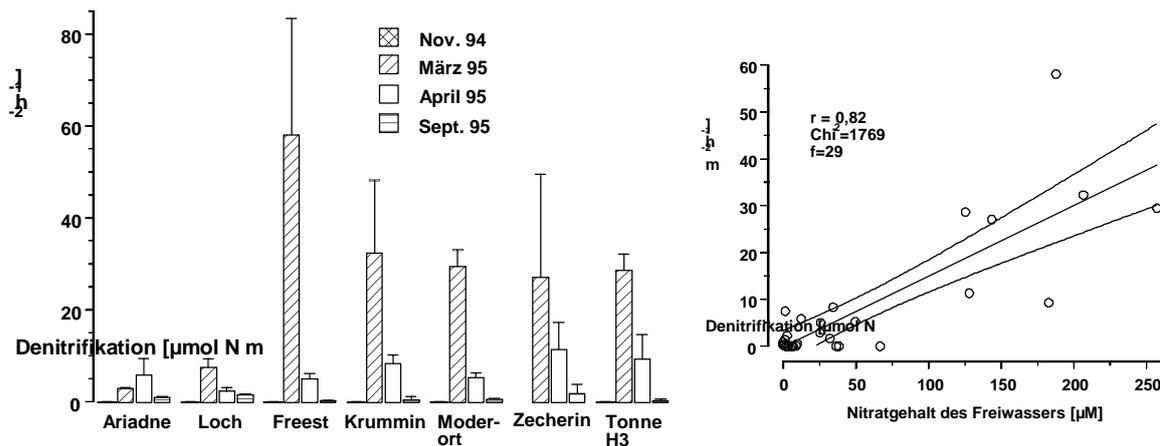


Abb. 1 links: Denitrifikation (Juni 1994 - Sept. 1995, Mittelwerte mit Standardabweichungen, n = 3), rechts: Korrelation von Denitrifikationsraten im Sediment und Nitratgehalten des Freiwassers (Mittelwerte aller Meßfahrten, Regressionsgerade mit 95%-Konfidenzintervall)

Im zeitigen Frühjahr, wenn durch Festlandsabflüsse höhere Nitratkonzentrationen im Freiwasser als im Sediment vorliegen, wird das Substrat für die Denitrifikation gleichzeitig von der Nitrifikation und aus dem Freiwasser geliefert (JENSEN et al., 1994; RYSGAARD et al., 1994). Sobald das Nitrat aus dem Pelagial verbraucht ist, hängt die Denitrifikations- von der Nitrifikationsaktivität ab (JENKINS & KEMP, 1984; NIELSEN, 1992). Umweltfaktoren, die eine Förderung der Nitrifikation bewirken, haben dann auch eine Steigerung der Denitrifikation zur Folge. Als wichtigster Faktor ist hierbei die Sauerstoffversorgung der Sedimente durch Mikro- und Makrophyten, die auch eine diurnale Variation von Nitrifikation und Denitrifikation bewirkt (NIELSEN et al., 1990a, 1990b; RISGAARD-PETERSEN et al., 1994; RISGAARD-PETERSEN & JENSEN, 1997), sowie durch Bioirrigation zu nennen (CHATARPAUL et al., 1980; MAYER et al., 1995; PELEGRI & BLACKBURN, 1995). Ein Einfluß durch Phytobenthos ist an den untersuchten Stationen auf Grund der Wassertiefe beziehungsweise der starken Trübung des Wassers nicht zu erwarten. Untersuchungen an der Dauerstation Meta 2 im Kleinen Haff am 28./29. August 1995 ergaben demzufolge auch keinen Hinweis auf eine diurnale Rhythmik der untersuchten mikrobiellen Aktivitäten im Sediment. Für mit phototrophen Organismen besiedelten Sedimente des Greifswalder Bodden muß jedoch mit einer diurnalen Rhythmik von Nitrifikation und Denitrifikation gerechnet werden.

Das Verhältnis des denitrifizierten zum autochthonen, durch Nitrifikation gebildeten Nitrates, weist saisonale Unterschiede auf. Während im März die Denitrifikation

9,5-50,9 % der Nitrifikationsleistung betrug, waren es im September nur 0,2-4,3 %. Die grundsätzliche Beeinflussung der Denitrifikation durch die Nitrifikation spiegelt sich auch nicht in einer engen Korrelation beider Prozesse wider ($r^2=0,46$, $f=27$). Diese Ergebnisse sind mit Angaben von LOHSE et al. (1993) vergleichbar, die für Nordseesedimente im Sommer eine mittlere Denitrifikation von 3 % des gebildeten Nitrats fanden, gegenüber durchschnittlich 25 % im Winter. In Übereinstimmung mit LOHSE et al. (1995) wurden auch in den hier untersuchten Gewässern die saisonalen Unterschiede hauptsächlich durch jahreszeitliche Variationen der Denitrifikation verursacht, während für die Nitrifikation keine saisonalen Einflüsse deutlich wurden. Vielfach höhere Denitrifikationsraten im Frühjahr im Vergleich zu den übrigen Jahreszeiten fanden auch BILLEN et al. (1985) für das Schelde-Estuar an der Belgischen Nordseeküste. Die Ursache hierfür ist jedoch nicht in einer engeren Kopplung zwischen Nitrifikation und Denitrifikation im Frühjahr zu sehen, sondern in der besseren Nitratversorgung der Denitrifikation im Sediment infolge der abflußbedingten hohen Nitratkonzentrationen in Ästuaren zu dieser Jahreszeit (HAINES et al., 1981; NISHIO et al., 1983; SØRENSEN, 1984). Zwischen Denitrifikation im Sediment und Nitratkonzentration im Freiwasser besteht eine Korrelation ($r^2=0,67$; $f=29$). Zusammenfassend ist festzustellen, daß auch im hier untersuchten Gebiet jährlich nur ein geringer Anteil des autochthonen Nitrates denitrifiziert wird. Dies gilt auch unter der Berücksichtigung, daß die Nitrifikationsraten in Aufschlammungen von Sedimenten bestimmt wurden, und damit hinsichtlich einiger besonders relevanter abiotischer Parameter (Sauerstoff- und Ammoniumgehalt) keine Verhältnisse vorlagen, die den Bedingungen *in situ* entsprechen. Kontrollversuche ergaben jedoch keinen Unterschied zwischen der an intakten Sedimentkernen und an Sedimentaufschlammungen bestimmten Nitrifikationsaktivität (nicht dargestellt).

Die Literaturdaten zur Denitrifikation variieren über einen weiten Bereich. Oft fehlen Angaben zu abiotischen Parametern, so daß ein Vergleich zu den hier gemessenen Denitrifikationsraten nur bedingt möglich ist. Die von SØRENSEN (1978), KASPAR (1982), KIESKAMP et al. (1991) und LOHSE et al. (1993) mit der Azetylenblockierungstechnik festgestellten Denitrifikationsraten küstennaher Gewässer sind mit den hier ermittelten Werten vergleichbar. In Relation zu den von SEITZINGER (1988) zusammengestellten Denitrifikationsraten für marine Küstengewässer ($50-250 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) sind die hier ermittelten Werte kleiner, als auf Grund der hohen N-Belastung zu erwarten wäre. DAHLKE (1989) fand mit der Azetylenblockierungstechnik für die Nordrügenschon Boddengewässer

bei deutlich geringeren Nitratgehalten ($<17 \mu\text{M}$) mittlere Denitrifikationsraten von $30 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Der Maximalwert betrug $408,7 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und ist somit 4,7 mal größer als der Höchstwert, der für die Station Freest ermittelt wurde. Möglicherweise ist eine stärkere Besiedlung der Sedimente in den Nordrügensch Boddengewässen mit Makro- und Mikrophyten sowie Makrofauna hierfür die Ursache.

Die mit der Azetylenblockierungstechnik bestimmten Denitrifikationsraten stellen Mindestwerte dar. Die Ursache ist zum einen in der unvollständigen Hemmung der N_2O -Reduktase durch den verwendeten Inhibitor Azetylen (SMITH et al., 1978; OREMLAND et al., 1984; TAM & KNOWLES, 1979; YEOMANS & BEAUCHAMP, 1982; EVANS et al., 1985; CHRISTENSEN et al., 1989; RUDOLPH et al., 1991; BINNERUP et al., 1992; SEITZINGER et al., 1993) als auch in der Hemmung der Nitrifikation durch Azetylen zu suchen (WALTER et al., 1979; FOCHT, 1982; KNOWLES, 1982; SØRENSEN, 1984). Nach neueren Methodenvergleichen werden mit der Azetylenblockierungstechnik nur etwa 50% der Denitrifikationsaktivität erfaßt (BINNERUP et al., 1992; SEITZINGER et al., 1993; LOHSE et al., 1996).

Tab.4 Korrelationskoeffizienten und Regressionsgleichungen, Nitrifikation (= y) im Pelagial gegen Wassertemperatur (= x); Denitrifikation (= y des Sediments gegen Nitratgehalt (= x) des Pelagials

Stationen	Nitrifikation			Denitrifikation		
	n	r ²	Regressionsgleichungen	n	r ²	Regressionsgleichungen
Ariadne	5	0,71	$y = 3,09 (\pm 3,71) x + 11,11 (\pm 43,75)$	5	0,31	$y = 0,12 (\pm 0,57) x + 1,14 (\pm 8,01)$
Loch	6	0,44	$y = 11,99 (\pm 18,99) x - 37,83 (\pm 205,19)$	6	0,22	$y = 0,15 (\pm 0,04) x - 0,12 (\pm 3,53)$
Freest	5	0,45	$y = 321,78 (\pm 511,87) x - 1778,98 (\pm 6321,87)$	5	0,99	$y = 0,32 (\pm 0,03) x - 1,6 (\pm 2,34)$
Krummin	5	0,29	$y = 1,84 (\pm 5,37) x + 61,0 (\pm 61,46)$	5	0,98	$y = 0,16 (\pm 0,04) x + 1,11 (\pm 3,3)$
Moderort	5	0,62	$y = 23,8 (\pm 34,24) x - 83,08 (\pm 404,76)$	5	0,94	$y = 0,12 (\pm 0,1) x - 2,94 (\pm 13,22)$
Zecherin	3	0,74	$y = 7,0 (\pm 52,83) x + 21,44 (\pm 535,56)$	3	0,74	$y = 0,18 (\pm 1,36) x - 5,19 (\pm 153,67)$
Tonne H3	6	0,36	$y = 5,06 (\pm 9,3) x + 75,99 (\pm 102,59)$	6	0,41	$y = 0,1 (\pm 0,23) x - 0,39 (\pm 23,91)$

Auf Grundlage der teilweise engen Korrelationen zwischen dem Nitratgehalt des Pelagials und der Denitrifikationsaktivität (Tab. 4) wurde der saisonale Verlauf der Denitrifikation für den Untersuchungszeitraum durch lineare Regression extrapoliert, wozu auch Daten aus dem Teilprojekt 2 (Prof. Dr. Lampe, Dr. Meyer) einbezogen wurden. In Abb. 2 ist exemplarisch der Verlauf der für die Denitrifikation an der Station Krummin erhaltenen Ganglinie dargestellt.

Für die Berechnung der mittleren jährlichen Denitrifikationsraten (Mittelwert der Jahre 1994 und 1995) wurden die Kurven integriert und der ermittelte Wert nach Korrektur mit

dem Faktor zwei auf die Fläche der Cluster extrapoliert (Regressionsverfahren). Die so berechneten Raten sind im Mittel etwa 40 % größer als die durch einfache Extrapolation der gemittelten Denitrifikationsraten erhaltenen Werte (Mittelwertextrapolation, Tab. 5). Dieser Unterschied ist gering, wenn man berücksichtigt, daß die Datengrundlage nur relativ klein war. Das Regressionsverfahren muß auch zu höheren Ergebnissen führen, weil im Frühjahr 1994 die höchsten Nitratkonzentrationen gemessen wurden, aus dieser Zeit jedoch keine Meßdaten zur Denitrifikation vorliegen. Die Vertrauensintervalle ($\alpha = 5\%$) der erhaltenen Ergebnisse (Tab. 5) sind für beide Verfahren aufgrund der Streuung und der geringen Anzahl der Einzeldaten sehr groß. Der Konfidenzbereich für die nach dem Regressionsverfahren berechneten Werte ist besonders groß, da die Korrelation zwischen Nitratkonzentration und Denitrifikationsrate an den einzelnen Stationen unterschiedlich stark ausgeprägt ist (Tab. 4). Die zum Zwecke der Bilanzierung berechneten Denitrifikationsraten müssen deshalb als erste Abschätzungen gewertet werden.

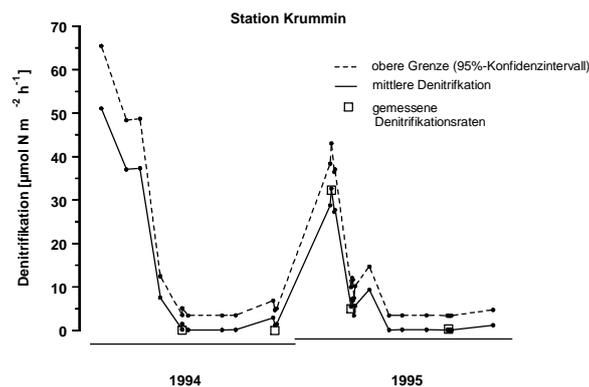


Abb. 2 Modellierte Denitrifikationsraten nach linearer Regression mit den Nitratkonzentrationen des Pelagials ($r^2 = 0,98$, $y = 0,16 (\pm 0,04) x + 1,11 (\pm 3,3)$), nördlicher Peenestrom, Krummin

Für die untersuchten Kompartimente ergeben sich 1.320 t N a^{-1} als mittlere jährliche Denitrifikationsrate (Tab. 5), die sich nach Extrapolation unter Einbeziehung der anderen Cluster, d. h. nördlicher Peenestrom und Achterwasser, auf 1.460 t N a^{-1} für das Untersuchungsgebiet erhöhen. Das entspricht nur 12 % des gesamten N-Eintrages bzw. 18 % des Eintrages von anorganischem Stickstoff durch Oder und Peene in das Untersuchungsgebiet ($11.751 \text{ t N a}^{-1}$ im Mittel der Jahre 1994/95, MEYER, pers. Mitt.). Für den Peenestrom liegt der Anteil sogar nur bei $<7\%$, bezogen auf den Eintrag an anorganischem Stickstoff durch zuströmendes Wasser. Die N-Eliminierung liegt damit deutlich unter dem von SEITZINGER (1990) für Küstengewässer und Ästuare angegebenen

Anteil von 40-60 % des Eintrages von anorganischem Stickstoff und unter den für die Nordrügensch Bodden gefundenen Werten (Abb. 3), was als Zeichen einer starken Belastung gewertet werden muß.

Tab.5 Mittlere jährliche Denitrifikationsraten: Gegenüberstellung der durch Regression mit den Nitratkonzentrationen im Pelagial sowie durch Extrapolation der Mittelwerte berechneten Raten (Mittelwerte±95%-Konfidenzintervall)

Cluster	Stationen	Denitrifikation			
		Regressionsverfahren		Mittelwertextrapolation	
		[g N m ⁻² a ⁻¹]	[t N a ⁻¹]	[g N m ⁻² a ⁻¹]	[t N a ⁻¹]
Greifswalder Bodden	Ariadne	0,8±1,8	400±880	0,5±0,7	240±360
Loch	Loch	1,0±2,4	20±40	0,6±0,9	10±20
Freest	Freest	5,5±6,6	50±60	5,2±6	50±50
mittlerer Peenestrom	Krummin	3,0±4,7	120±180	1,8±4	70±160
südlicher Peenestrom	Moderort	4,4±57,9	220±2.800	2,8±6	140±320
	Zecherin				
Kleines Haff	Tonne H3	2,1±13,8	500±3.300	2,0±4	440±880
gesamt:			1.310±7.260		950±1.790
Untersuchungsgebiet ^x			1.460±7.260		1050±1.790

^{x)} Extrapolation auf das gesamte Untersuchungsgebiet unter Einbeziehung von nördlichem Peenestrom und Achterwasser

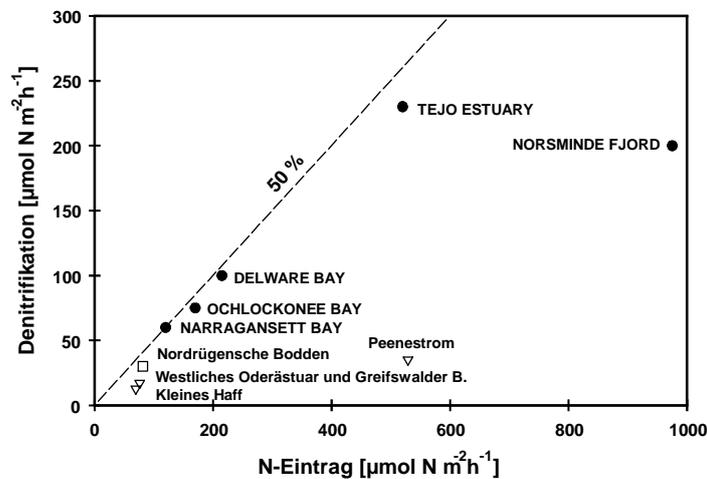


Abb. 3 Gegenüberstellung von Stickstoffeintrag und Denitrifikation in verschiedenen Gewässern, offenen Symbole - Vorpommersche Boddengewässer (nach SEITZINGER, 1988, verändert)

Die Nitrifikationsraten im Pelagial von Greifswalder Bodden und westlichem Oderästuar (Einzelwerte: 10-7.700 nmol N l⁻¹d⁻¹) waren deutlich größer als in den Nordrügensch Boddengewässern (<130 nmol N l⁻¹d⁻¹, WOLFF, 1997), während für das Sediment etwa gleich große Werte festgestellt wurden. Vom Greifswalder Bodden zum Kleinen Haff war ein sprunghafter Anstieg der Nitrifikationsintensität im Wasser bereits im Mündungsbereich des Peenestroms festzustellen, ohne daß die Umsätze im Sediment

entsprechend zunahmen (Abb. 4). Hohe Schweb- und Nährstoffzufuhren durch Flußeinträge und leicht resuspendierbares Oberflächensediment (COOPER, 1983) stellen günstige Bedingungen für die Nitrifikation im Pelagial dar und können auch hier als Ursache für einen hohen Umsatz angesehen werden. Im Sediment ist dagegen eine Limitierung durch Sauerstoff wahrscheinlich (JENSEN et al., 1994; RYSGAARD et al., 1994). Die Nitrifikation im Wasser weist eine Korrelation zur Wassertemperatur auf (Tab. 4). Unter Nutzung dieser Beziehung wurden die in (Tab. 6) aufgeführten Daten mit Hilfe empirischer Regressionsgleichungen ermittelt. Danach werden in den untersuchten Clustern des Greifswalder Bodden und des Oderästuars jährlich insgesamt 6.650 t Stickstoff nitrifiziert. Ein erheblicher Teil des Umsatzes, 20-70 %, erfolgt im Pelagial. Insbesondere im Mündungsbereich des Peenestroms, Station Freest, wurden hohe Umsatzraten im Wasserkörper gemessen. Die Größenordnung des N-Umsatzes durch Nitrifikation wird durch zwei Vergleiche deutlich. Die jährlich nitrifizierte Stickstoffmenge entspricht etwa 39-76 % des von MEYER et al. (1996) angegebenen Stickstoffinventars im Oberflächensediment (0-1 cm) der einzelnen Gewässer. Im Verhältnis zu gesamten jährlichen fluviatilen Stickstoffeintrag (s. Seite 10) werden etwa 57 % umgesetzt.

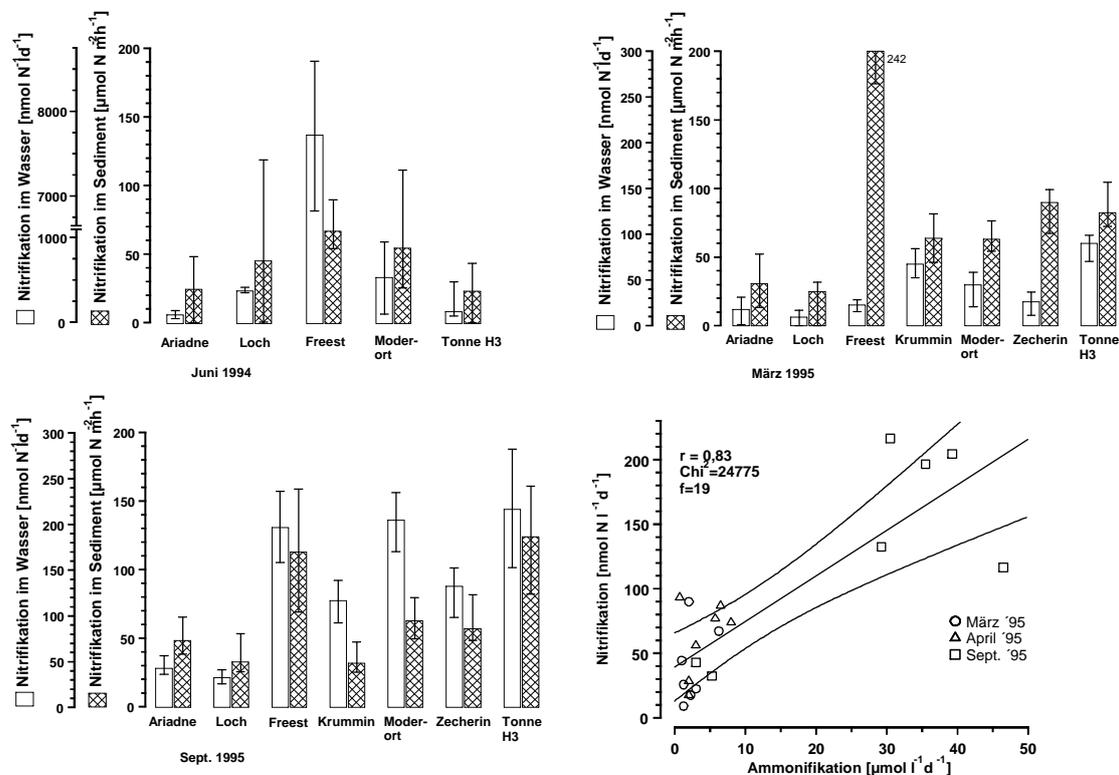


Abb. 4 Nitrifikationsraten im Wasser und im Sediment von drei Meßfahrten (Mittelwerte, Maxima und Minima, n = 5) sowie Korrelation zwischen Nitrifikation und Ammonifikation im Pelagial (Zusammenfassung der Mittelwerte aller Meßfahrten)

Tab.6 Jährliche Nitrifikationsraten in der Wassersäule und im Sediment, auf Teilgebiete (Modellierungscluster) bezogen

Cluster	Stationen	Nitrifikation [g N m ⁻² a ⁻¹]		Nitrifikation [t N a ⁻¹]			[%] <u>Wasser</u> <u>gesamt</u>
		Wasser	Sediment	Wasser	Sediment	gesamt	
Greifswalder Bodden	Ariadne	1,2	4,5	580	2200	2780	20,9
Loch Freest	Loch Freest	2,7	4,4	50	80	130	38,5
mittlerer Peenestrom	Krummin	25,8	11,4	230	100	330	69,7
südlicher Peenestrom	Moderort	1,2	5,2	50	200	250	20,0
Kleines Haff	Zecherin Tonne H3	1,9	8,9	100	450	550	18,2
gesamt				1550	5100	6650	
Mittelwert							23,3

3.1.2 N₂O-Emission

Das mit 312±7 ppb registrierte Mischungsverhältnis von N₂O in der Atmosphäre entspricht den beim Langzeitmonitoring auf Mace Head (Irland) von SIMMONDS et al. (1996) ermittelten Werten. Die Sättigung des Wassers mit N₂O wies nur eine geringe räumliche und zeitliche Variabilität auf (91-312 %), die in ähnlichem Ausmaß auch in den Nordrügenschens Bodden gefunden wurde (96-105 %, BANGE et. al., in Vorbereitung). Ein Unterschied zwischen den Messungen an der Oberfläche und denen über dem Gewässergrund wurde selten festgestellt. Abweichend hiervon wurden im Juni 1994 an der Oberfläche geringere Sättigungen als über dem Gewässergrund registriert (Abb. 5).

Die Ergebnisse liegen im unteren Bereich der für andere Ästuarie gefundenen Werte (Zusammenfassung bei BANGE et al., 1996b). Die Verteilung von N₂O in Küstengewässern ist das Ergebnis verschiedener interner und externer Prozesse. Nitrifikation und Denitrifikation im Sediment, Eintrag durch Festlandsabflüsse und Kläranlagen werden als Quellen diskutiert (MCELROY et al., 1978; DE ANGELIS & GORDON, 1985; BUTLER et al., 1987; SEITZINGER, 1988; LAW et al., 1992). Maßgeblichen Einfluß auf die N₂O-Konzentration in den hier untersuchten Gewässern haben die Flüsse. Die höchsten Sättigungswerte für N₂O wurden nahe der Mündung der Peene sowie im Kleinen Haff zur Zeit der maximalen Abflüsse, März-April, gemessen (Abb. 5). Die Flüsse bringen sowohl N₂O als auch Nitrat in die Gewässer. Nitrat kann als Substrat für die Denitrifikation auch die autochthone N₂O-Bildung fördern. Daß zusätzlich zum Eintrag von allochthonem N₂O in den Gewässern auch eine Quelle für autochthones N₂O vorhanden sein muß, läßt eine fehlende Korrelation ($f = 147$, $r^2 = 0,0028$) zwischen dem gelösten N₂O und der Salinität

schließen, die im Kontrast hierzu bei Untersuchungen in anderen Ästuaren (BUTLER et al., 1987; LAW et al., 1992; BANGE et al., 1996b) festgestellt wurde. Unter der Bedingung einer thermohalinen Schichtung wurden außerdem geringfügig höhere Konzentrationen im bodennahen Wasser als im Oberflächenwasser festgestellt, was auf eine N₂O-Bildung im Sediment schließen läßt (Tab. 7).

Tab. 7 Konzentration von N₂O unter der Bedingung einer thermohalinen Schichtung, Station Haff, 13.3.97

Zone	Salinität [PSU]	Wassertemperatur [°C]	N ₂ O-Konzentration [nmol l ⁻¹]
1 m	2,3	5,6	19,3
1m ü. Grund	5,3	4,3	25,8

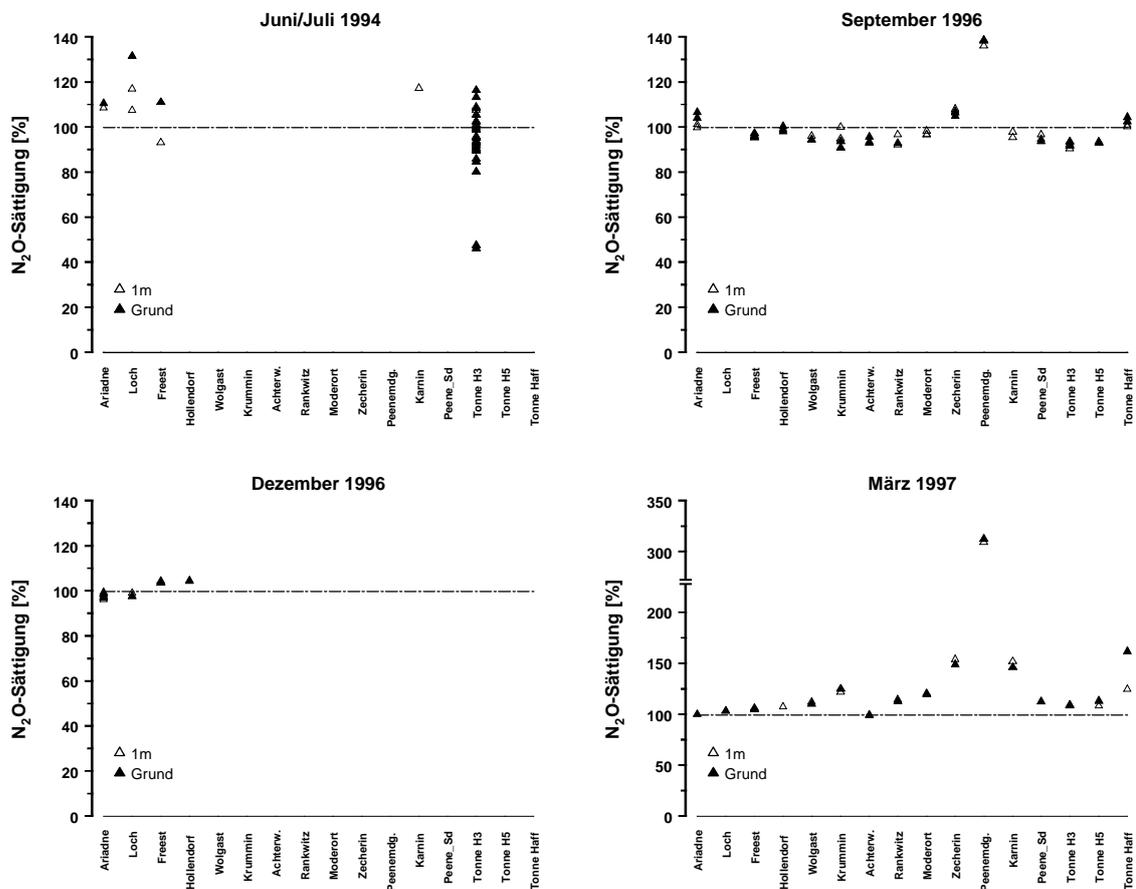


Abb. 5 N₂O-Sättigung des Wassers an den Untersuchungsstationen zu verschiedenen Beprobungsterminen (Durch Sperrung der Brücke war im Dezember 1996 keine Beprobung südlich von Wolgast möglich.), offene Symbole = Oberfläche (1 m), ausgefüllte Symbole = 1 m über Grund

Mit den bisher vorliegenden Daten kann jedoch noch nicht geklärt werden, in welchem Maß die Denitrifikation oder die Nitrifikation als interne Quellen für N₂O anzusehen sind. Es wurde zwar eine Korrelation zwischen der Nitratkonzentration im Wasser und den Denitrifikationsraten im Sediment gefunden ($r^2=0,67$, $f=29$), jedoch nicht zwischen Denitrifikationsraten und Bildungsraten von N₂O ($r^2 = 8,66 \cdot 10^{-4}$, $f = 32$). Dies steht im

Gegensatz zu Ergebnissen von BODENBENDER (1995), der im Sylter Wattenmeer eine erhöhte N₂O-Freisetzung während intensiver Denitrifikationsaktivität im Sediment feststellte. Eine Beziehung zwischen den Konzentrationen von Nitrat im Wasser, das die Denitrifikation in den Sedimenten fördert, und N₂O ließ sich zwar auch in den vorliegenden Untersuchungen nachweisen ($r^2=82$, $f=90$), diese kann aber nur durch wenige Messungen bei hohen Nitrat- und N₂O-Konzentrationen im Mündungsgebiet der Peene gestützt werden. Die Korrelation kann zudem auch dadurch verursacht sein, daß nitratreiches Peenewasser gleichzeitig einen hohen N₂O-Gehalt aufweist.

Inkubierte Sedimentkerne zeigten sowohl Konsumtion ($\leq 0,2 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) als auch Produktion ($\leq 0,7 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) von N₂O. Ähnliche Ergebnisse fanden KIESKAMP et al. (1991) und BODENBENDER (1995) für Wattsedimente. Unterschiede durch saisonale Temperaturschwankungen, wie von KIESKAMP et al. (1991) und SEITZINGER et al. (1983, 1984) beschrieben, wurden nicht deutlich. Eine Tendenz zur Zunahme der N₂O-Freisetzung aus dem Sediment mit steigender Belastung der Gewässer vom Greifswalder Bodden bis zum Kleinen Haff konnte nicht nachgewiesen werden.

Zwischen Nitrifikationsaktivität und Bildungsrate von N₂O in Sedimentkernen wurde keine Korrelation festgestellt ($r^2 = 0,0024$, $f = 32$). Die Sedimente des Greifswalder Bodden wiesen die höchste Bildungsrate von N₂O auf. Im Juni 1994 wurden nach einem Sturm Sättigungswerte bis 131 % in der Wassersäule gemessen (Abb. 5), die durch hohe Nitrifikationsaktivität im Freiwasser begleitet wurden. Die Denitrifikationsaktivität war jedoch sehr niedrig. Dies läßt vermuten, daß zumindest in diesem Teil des Untersuchungsgebietes die Nitrifikation den hauptsächlichen Prozeß der N₂O-Bildung darstellt. *Nitrosomonas europaea* nutzt unter Sauerstofflimitation Nitrit als Elektronenakzeptor, wobei N₂O entsteht und freigesetzt wird (JØRGENSEN et al., 1984; POTH & FOCHT, 1985; POTH, 1986; YOSHIDA et al., 1989).

In den Teilgebieten wurde insgesamt eine Nettoemission von N₂O festgestellt, die nach der Modellierung auf Grundlage der im Freiwasser gemessenen Sättigungskonzentrationen 16 t N a^{-1} beziehungsweise 22 t N a^{-1} nach der an Sedimentkernen direkt gemessenen N₂O-Freisetzung beträgt (Tab. 8). Das Verhältnis des als N₂O aus dem Untersuchungsgebiet freigesetzten Stickstoffs zur Denitrifikation (s. Seite 10) beträgt 1,2 % und damit den von SEITZINGER (1990) für Küstengewässer angegebenen Werten. Unter Berücksichtigung, daß zwei sehr verschiedene Methoden angewendet und die Daten zudem auf verschiedenen Meßfahrten gewonnen wurden, zeigen die summarischen Werte

für die N₂O-Freisetzungen aus Wasser und Sediment eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Betrachtet man jedoch die Emissionen aus den einzelnen Teilgebieten, wird die entgegengesetzte Tendenz der erhaltenen Ergebnisse bezüglich der horizontalen Verteilung deutlich (Tab. 8). Aus dem gegenwärtig vorhandenen Datenbestand kann noch nicht diskutiert werden, ob eine Differenzierung zwischen im Wasser beziehungsweise im Sediment lokalisierten Prozessen, die zur N₂O-Bildung führen, hierfür die Ursache ist. Mit Sicherheit ist jedoch im mittleren und im südlichen Peenestrom allochthones N₂O aus der Peene die Ursache für relativ hohen Emissionen.

Tab. 8 Jährliche Freisetzung von N₂O, bezogen auf die Teilgebiete (Modellierungscluster)

Cluster	Stationen	N ₂ O-Freisetzung			
		Sediment		Wasser	
		[mg N m ⁻² a ⁻¹]	[t N a ⁻¹]	[mg N m ⁻² a ⁻¹]	[t N a ⁻¹]
Greifswalder Bodden	Ariadne	40,0	20,0	1,2	0,6
Loch	Loch	40,0	0,7	64,0	1,2
Freest	Freest	0,0	0,0	0,0	0,0
nördlicher Peenestrom	<i>Hollendorf</i>	n.b.	n.b.	0,0	0,0
mittlerer Peenestrom	<i>Wolgast</i>				
	Krummin	0,0	0,0	19,3	0,8
	<i>Rankwitz</i>				
südlicher Peenestrom	Moderort	0,0	0,0	84,0	4,2
	<i>Zecherin</i>				
	<i>Karnin</i>				
Kleines Haff	<i>Peene_Sd</i>	0,0	0,0	32,3	7,7
	Tonne H3				
	<i>Tonne H5</i>				
	<i>Tonne Haff</i>				
gesamt (gerundet)			20		15
Untersuchungsgebiet			22		16

Stationsbezeichnungen in Kursivschrift: Messungen nur im Wasser

n.b. = nicht bestimmt

^{x)} Extrapolation auf das gesamte Untersuchungsgebiet unter Einbeziehung von nördlichem Peenestrom bzw. Achterwasser

3.2 Prozesse des Kohlenstoffkreislaufs

3.2.1 CO₂-Freisetzung

Kohlendioxid entsteht als Endprodukt vieler kataboler Prozesse. Eine Reihe von Mikroorganismen nutzt CO₂ als terminalen Elektronenakzeptor oder als Kohlenstoffquelle. Sulfatreduktion, Denitrifikation, Methanogenese und verschiedene Gärungen sind hier als anaerobe Prozesse zu nennen, durch die organischer Kohlenstoff remineralisiert wird (KRISTENSEN et al., 1991 a; KERNER & EDELKRAUT, 1995; BOUCHER et al., 1994). Nitrifikation führt zur CO₂-Assimilation unter Sauerstoffverbrauch. Freisetzungsraten von

Kohlendioxid aus dem Sediment erlauben zwar eine Abschätzung der mikrobiellen Aktivität bzw. der Umsetzung von organischem Material. Allerdings kann nur das Nettoresultat der Bildung und des Verbrauchs von CO₂ erfaßt werden. Eine Aussage zu einzelnen Reaktionen ist dadurch nicht möglich. Zudem kann eine heterogene Besiedelung mit Makrofauna parallel entnommener Sedimentkerne extrem unterschiedliche Freisetzungsraten von CO₂ verursachen und die mikrobielle CO₂-Freisetzung überlagern (BLACKBURN & BLACKBURN, 1993). Eine chemische Oxidation von Sulfiden hat Sauerstoffverbrauch ohne Freisetzung von CO₂ zur Folge. Eine Korrelation zwischen O₂-Zehrung und CO₂-Freisetzung ist deshalb kaum zu erwarten und wurde in den hier dargestellten Untersuchungen auch nicht festgestellt.

Eine größere CO₂-Freisetzung in den inneren gegenüber den äußeren Teilen des Untersuchungsgebietes wurde nicht deutlich und damit ein erwarteter horizontaler Gradient als Ergebnis einer zunehmenden, trophiebedingten mikrobiellen Aktivität nicht gefunden (Abb. 6).

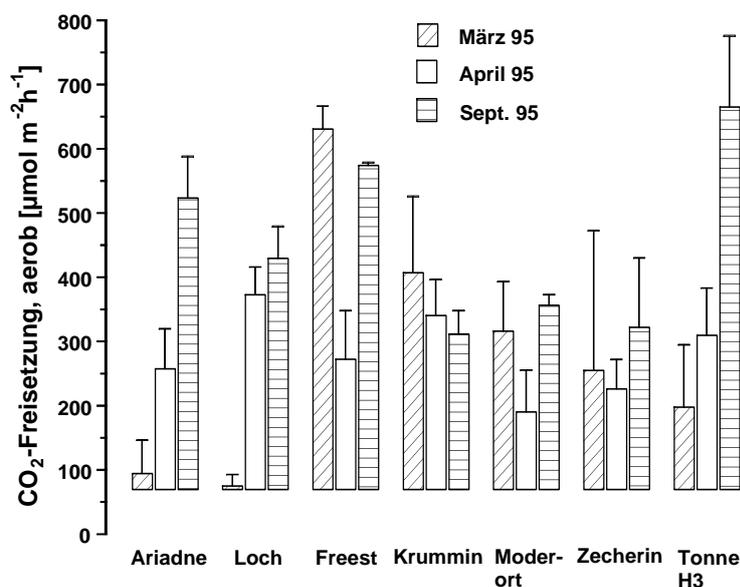


Abb. 6 Freisetzung von CO₂ aus den Sedimenten (Mittelwerte mit Standardabweichung, n = 3)

Für die enzymatische Abbauaktivität ergab sich ein ähnlicher Trend. Ein horizontaler Gradient der hydrolytischen Gesamtaktivität (FDA-Hydrolyse) war nicht ausgeprägt (Abb. 7). Hohe Werte im Juni 1994 an den Stationen Ariadne und Loch könnten als Resultat einer vorausgegangenen sturmbedingten Resuspension von Sediment gewertet werden. Die Zufuhr frischen organischen Materials aus der Frühjahrsblüte des Phytoplanktons hat sehr wahrscheinlich im April 1995 hohe Enzymaktivitäten zur Folge gehabt. Die Lokalisierung

der höchsten Aktivitäten auf den Mündungsbereich der Peene (Stationen Moderort und Zecherin) läßt auf den Eintrag allochthonen Materials durch den Fluß schließen.

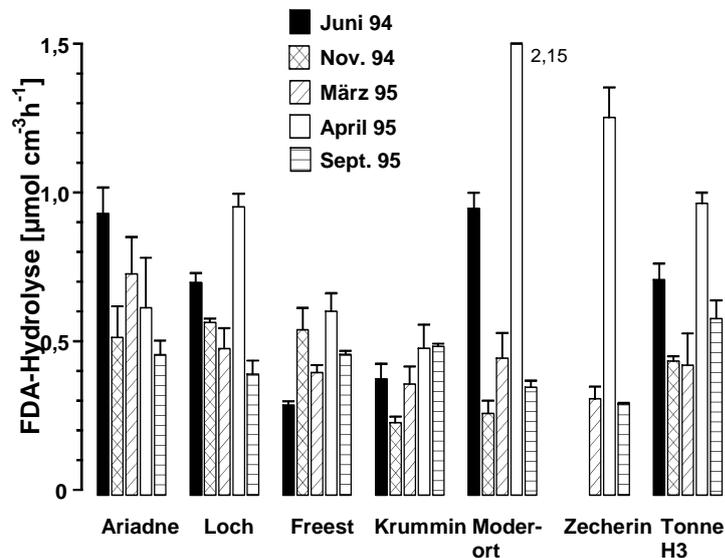


Abb. 7 Hydrolytische Gesamtaktivität im Sediment (0-0,5 cm) der Untersuchungsstationen zu verschiedenen Probenahmeterminen (Mittelwerte mit Standardabweichung, n = 3)

Die Werte für die enzymatischen Abbauaktivitäten ($225 - 2150 \text{ nmol cm}^{-3}\text{h}^{-1}$), die im Untersuchungsgebiet bestimmt wurden, sind im Mittel und der Streuung größer, als die von KÖSTER et al.(1997) für die Nordrügensch Bodden angegebenen Daten ($49 - 710 \text{ nmol cm}^{-3}\text{h}^{-1}$), in denen ein ausgeprägter horizontaler, dem Grad der Eutrophierung folgender Gradient gefunden wurde.

Eine positive Korrelation besteht zwischen CO_2 -Freisetzungsraten und der Wassertemperatur im Greifswalder Bodden (Stationen Ariadne, $r = 0,97$, und Loch, $r = 0,69$) sowie im Kleinen Haff (Tonne H3, $r = 0,87$). Höhere Raten im Spätsommer im Vergleich zum Herbst und Frühjahr sind Hinweis auf parallel zum Temperaturanstieg zunehmende biologische Aktivität. Für den Peenestrom wurde diese Abhängigkeit nicht deutlich. Die CO_2 -Freisetzung im zeitigen Frühjahr war vergleichbar mit der im Spätsommer. Der für das Frühjahr typische hohe fluviatile Eintrag von Nähr- und Schwebstoffen induzierte wahrscheinlich trotz geringer Wassertemperatur eine intensive mikrobielle Aktivität.

KELLEY et al. (1990) fanden im Ästuarbereich des White Oak River (North Carolina) mit $0,46-1,03 \text{ mmol m}^{-2}\text{h}^{-1}$ CO_2 -Freisetzungsraten, die vergleichbar mit den hier ermittelten Werten sind.

3.2.2 Methan

Die Methanogenese ist neben der Desulfurikation einer der wichtigsten mikrobiellen Abbauprozesse unter anaeroben Bedingungen. Für sulfatreiche Ökosysteme ist davon auszugehen, daß die von beiden Prozessen kompetitiv genutzten Substrate Acetat und andere organische Säuren aus thermodynamischen Gründen bevorzugt von Desulfurizierern metabolisiert werden. Günstigere Bedingungen für die Methanbildung liegen erst in tieferen Sedimenthorizonten vor, in denen die Sulfatkonzentration aber auch die Konzentration organischer Säuren infolge der Desulfurikation geringer ist (WHITICAR, 1996). In rein marinen Sedimenten ist deshalb die Reduktion von CO_2 als hauptsächliche Methanquelle anzusehen (KING & WIEBE, 1978; HEYER & SUCKOW, 1982; WINFREY et al., 1982; KING et al., 1983) und die zu erwartenden Umsatzraten sind nur gering. In den Sedimenten von Ästuaren und Küstengewässern mit einem hohen Gehalt an organogenem Kohlenstoff werden die kompetitiven Substrate nur teilweise durch die Desulfurikanten aufgebraucht, da Sulfat limitiert, und stehen den Methanogenen damit teilweise zur Verfügung (HEYER et al., 1990). Möglicherweise bilden sich dabei auch kleinräumige sulfatarme Bereiche heraus, in denen Methanogenese möglich wird (MARTENS & BERNER, 1977; HOLMER & KRISTENSEN, 1994). Methanogene Bakterien können darüber hinaus auch nichtkompetitive Substrate, wie Methanol, methylierte Amine und organische Schwefelverbindungen (z.B. Dimethylsulfid) in Gegenwart von Sulfat nutzen, da Sulfatreduzierer diese Substrate nicht verwerten (IVERSEN & JØRGENSEN, 1985; OREMLAND, 1988; HEYER, 1990; KIENE, 1991).

Die Methanemission aus dem Sediment ist nicht nur von der Methanbildung abhängig, sondern auch von der Konsumierung durch methanotrophe Bakterien im Sediment (LIDSTROM, 1992; REEBURGH et al., 1993). Das gebildete Methan wird größtenteils im oxischen Oberflächensediment wieder oxidiert (KUIVILA et al., 1988; FRENZEL et al., 1990; KING, 1990; JENSEN et al., 1992). Dieser Prozeß setzt sich in der Wassersäule fort (LIDSTROM & SOMERS, 1984). Außerdem kann Methan durch Sulfatreduzierer anaerob oxidiert werden (IVERSEN & JØRGENSEN, 1985).

Durch anoxische Inkubation von Sedimentkernen wird die aerobe Methanoxidation unterdrückt. Die gemessene Methanfreisetzung entspricht der Methanogenese. Die

anaerobe Methanoxidation bleibt hierbei unberücksichtigt. Unter oxischen Verhältnissen wird die Methanemission bestimmt. Die Differenz beider Flüsse dient der Abschätzung der CH₄-Oxidation (KING & WIEBE, 1978; CONRAD et al., 1995).

Die Emission von Methan aus den Sedimenten nahm nicht parallel zum Anstieg des Trophiegrades der Gewässer und entgegengesetzt zum Verlauf des Salinitätsgradienten zu. Die CH₄-Freisetzung erreichte im Kleinen Haff (Tonne H3) zwar 0,45 mmol m⁻²h⁻¹, der Maximalwert (1,4 mmol m⁻²h⁻¹) wurde jedoch für die Station Freest ermittelt (Abb. 8). Auch der Maximalwert der Methanogenese wurde mit 9,6 mmol m⁻²h⁻¹ an der Station Freest gemessen. Diese Station nimmt im Untersuchungsgebiet eine Sonderstellung ein. Hier mischen sich verschiedene Wasserkörper, salzreicheres Wasser des ostseenahe Greifswalder Bodden und nähr- und schwebstoffreichereres Wasser aus dem Peenestrom. Unter diesen Bedingungen kommt es hier häufig zum Absterben von Zooplankton (GÜNTHER, pers. Mitt.) und wahrscheinlich auch von Phytoplanktonarten, die vom Peenestrom mitgeführt werden. Episodisch könnte somit mehr frisches organisches Material als Substrat für mikrobielle Mineralisationsprozesse zur Verfügung stehen als an den anderen Stationen.

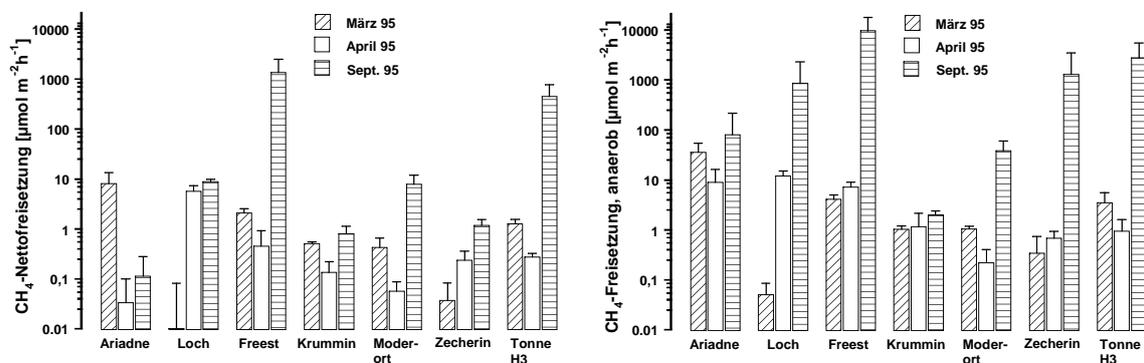


Abb. 8 Methanfreisetzung aus den Sedimenten (links: Nettofreisetzung-Inkubation aerob, rechts: anaerobe Methanfreisetzung-Methanogenese), Mittelwerte mit Standardabweichung, n = 3

Die an Sedimentkernen vorgenommenen Messungen weisen auf eine saisonale Rhythmik des Methanstoffwechsels hin. Während vom Herbst bis zum Frühjahr die Methanfreisetzung an allen Stationen gering war, wurden im Sommer bis zu 1000fach höhere Werte festgestellt. Dementsprechend besteht auch eine Korrelation zur Wassertemperatur (Freest: $r^2 = 0,92$, Moderort: $r^2 = 0,68$, Zecherin: $r^2 = 0,83$, Tonne H3: $r^2 = 0,83$).

Die Methanoxidation im Sediment entsprach im Greifswalder Bodden nahezu der Methanogenese. Im September 1995 wurde auch an der Station Zecherin, im Bereich der Peenemündung, eine fast vollständige Oxidation des Methans im Sediment festgestellt. Im Peenestrom und im Kleinen Haff variierte die CH₄-Oxidation zwischen 60 und 86 %. Die mittlere Methanoxidation im gesamten Untersuchungsgebiet wurde mit 86 % (50-100 %) der Methanogenese bestimmt. Diese Werte sind mit Daten aus der Literatur vergleichbar. BOSSE et al. (1993) stellten fest, daß 68-93 % des unter anoxischen Bedingungen freigesetzten Methans unter oxischen Verhältnissen an der Sedimentoberfläche oxidiert werden. REEBURGH & HEGGIE (1977) fanden, daß nur 1-10 % des in marinen Sedimenten gebildeten Methans in die Wassersäule gelangt. BERGER & HEYER (1990) stellten für Sedimente vorpommerscher Boddengewässer nahe der Fährinsel (Hiddensee) fest, daß 2-68 % des produzierten Methans in den Sedimenten oxidiert werden. KELLEY et al. (1990) registrierten im Mündungsbereich des White Oak River (North Carolina) eine Methanemission, die in Abhängigkeit vom Salzgehalt variierte (0,01-0,33 mmol m⁻²h⁻¹) und mit den hier im Greifswalder Bodden bestimmten Werten vergleichbar ist.

Der Methanemission aus den Sedimenten von Ästuaren und Küstengewässern (CRILL & MARTENS, 1983; KIENE, 1991) kommt im globalen Maßstab eine eher untergeordnete Bedeutung zu (CICERONE & OREMLAND, 1988). Ästuaren und Küstengewässern können aber etwa 75 % der marinen Methanemission zugerechnet werden (BANGE et al., 1994).

Das registrierte Mischungsverhältnis von Methan in der Atmosphäre entspricht mit 1,86 ppm den beim Langzeitmonitoring auf Mace Head (Irland) von SIMMONDS et al. (1996) bestimmten Werten. Die Sättigung des Wassers mit Methan (Abb. 9) wies eine große räumliche und zeitliche Variabilität auf (105-19500 %), die in ähnlichem Ausmaß auch in den Nordrügenschens Bodden gefunden wurde (240-10.200 %, BANGE et. al., in Vorbereitung). Die gefundenen Werte sind mit denen anderer Messungen in Ästuaren (BANGE et al., 1994) vergleichbar.

Die räumliche Verteilung von Methan im Untersuchungsgebiet ist durch höhere Konzentrationen im südlichen Peenestrom gekennzeichnet (Abb. 9), der durch die Mündung der Peene geprägt wird. Die Schwebstofffracht der Peene und damit der Eintrag von allochthonem organischen Material ist vermutlich neben dem Eintrag von fluviatilen CH₄ die Ursache für die erhöhten Methankonzentrationen in diesem Gebiet. Im übrigen Gebiet ist die Methanogenese in den Sedimenten Quelle für das Methan, wie durch die Inkubation von Sedimentkernen sowie die zufälligen Beobachtungen bei einer

Sommerstagnation im Kleinen Haff deutlich wurde. Eine langanhaltende sommerliche Stagnation hatte im Juni/Juli 1994 zur Ausbildung einer Temperatursprungschicht geführt, unter der Methansättigungen bis zu 19500 % gefunden wurden. Nach dem Durchzug einer Gewitterfront, verbunden mit einem Auffrischen des Windes von 2,5 auf 8 m s⁻¹, war die Wassersäule wieder durchmischt und die Methansättigung war auf 1200-1400 % zurückgegangen. In der Regel führt die Emission von Methan aus den Sedimenten infolge der ständigen Durchmischung der Wasserkörper nicht zu einem vertikalen Konzentrationsgradienten von Methan in der Wassersäule. Dies wurde auch in den Nordrügensch Bodden festgestellt (DAHLKE et al., in Vorbereitung).

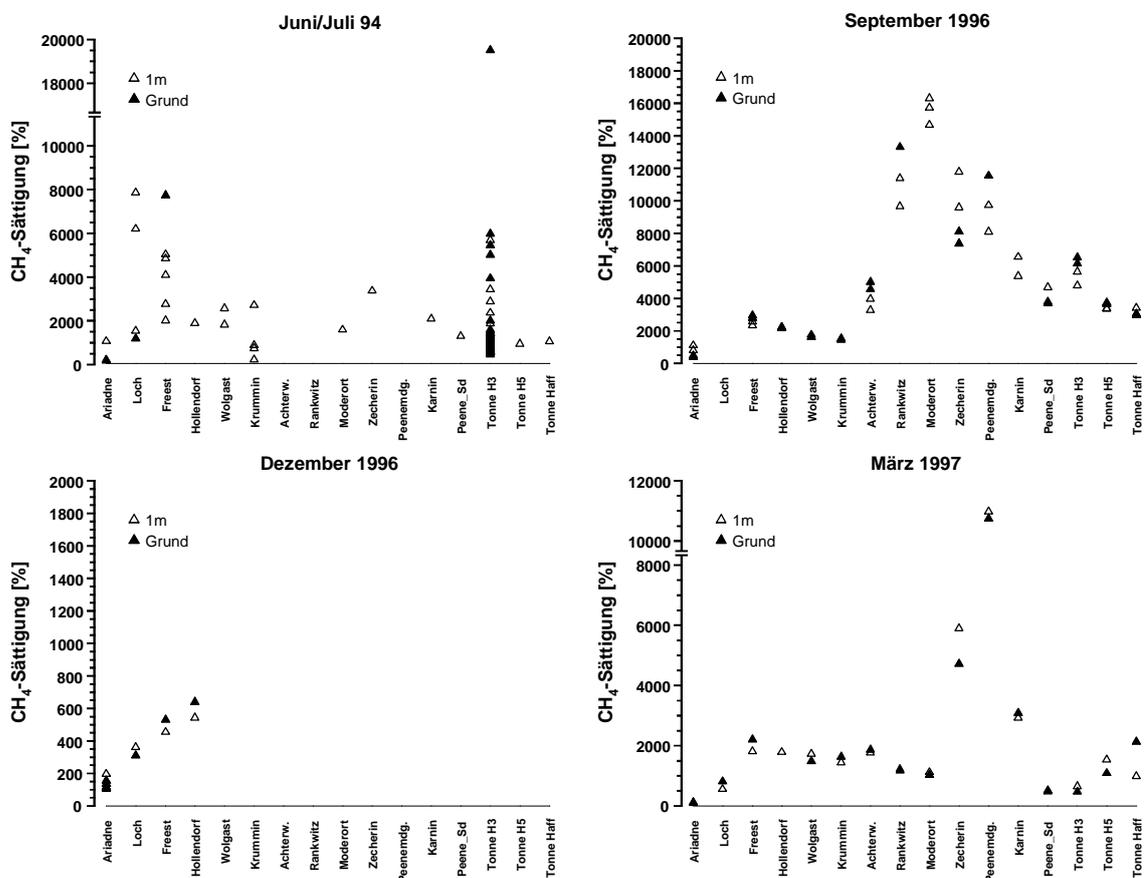


Abb. 9 Methansättigung des Wassers an den Untersuchungsstationen zu verschiedenen Beprobungsterminen (Durch Sperrung der Brücke war im Dezember 1996 keine Beprobung südlich von Wolgast möglich.), offene Symbole = Oberfläche (1 m), ausgefüllte Symbole = 1 m über Grund

Zur Methanbildung an in der Wassersäule suspendierten Aggregaten (BIANCHI et al., 1992; KARL & TILBROOK, 1994) gibt es für die Boddengewässer bisher keine Untersuchungen, jedoch kann vermutet werden, daß eine Methanfreisetzung im Pelagial kaum eine Bedeutung hat, da die Wasserkörper in der Regel durchmischt und dadurch mit Sauerstoff

versorgt sind. Unter diesen Voraussetzungen ist nicht mit einer Freisetzung von Methan aus suspendierten Partikeln zu rechnen.

Die Methankonzentrationen im Pelagial wiesen eine ähnliche saisonale Rhythmik auf, wie sie auch bei den Messungen an Sedimentkernen deutlich wurde und die durch hohe Konzentrationen zum Ende des Sommers und niedrige im Winter gekennzeichnet ist (Abb. 9).

3.2.3 Hochrechnungen zu Emissionen von CO₂ und CH₄

In Tab. 9 wird eine Aufstellung der für die Teilgebiete berechneten Freisetzungsraten für CO₂ und CH₄ gegeben. Die auf einen Quadratmeter bezogene jährliche Freisetzung von CO₂ aus den Sedimenten ist in allen Gebieten mit 24-28 g C m⁻²a⁻¹ etwa gleich groß. Eine deutlich höhere spezifische Emission wurde mit 40 g C m⁻²a⁻¹ für das Gebiet Freest berechnet. Für das gesamte Untersuchungsgebiet ergab die Kalkulation, daß 25.600 t C a⁻¹ freigesetzt werden, wovon dem Greifswalder Bodden auf Grund seiner großen Fläche 13.600 t C a⁻¹ zuzurechnen sind. Das Kleine Haff hat mit 2.400 t C a⁻¹ den größten Anteil an der Methanemission aus dem Sediment, die für das gesamte Untersuchungsgebiet auf 3.200 t C a⁻¹ abgeschätzt wurde (Tab. 9). Bei einer Betrachtung der Flußdichte (in g C m⁻²a⁻¹) werden die Sonderstellung der Station Freest (36 g C m⁻²a⁻¹) sowie vergleichsweise hohen Werte für das Kleine Haff (10 g C m⁻²a⁻¹) wieder deutlich.

Die für das Untersuchungsgebiet kalkulierte jährliche Methanemission von 324 t C a⁻¹ entspricht etwa 6 % der nach BANGE (unveröff. Daten) für die Ostsee abgeschätzten jährlichen Emission. Die Flußdichte erreichte im September im südlichen und mittleren Peenestrom (26,6-35,3 µmol m⁻²h⁻¹) sowie im südlichen Peenestrom auch im März (22,5 µmol m⁻²h⁻¹) Werte, die dem von HEYER & BERGER (1995) an einem nährstoffreichen Flachwasserstandort der vorpommerschen Boddengewässern (Uferbereich der Fährinsel bei Hiddensee) gefundenen Maximalwert (29,5 µmol m⁻²h⁻¹) vergleichbar sind. Nur etwa 10 % des aus den Sedimenten im Untersuchungsgebiet emittierten Methans erreichen die Atmosphäre (Tab. 9). Folglich wird der größte Anteil (90 %) noch in der Wassersäule oxidiert. Dieser Wert entspricht den auch im Lake Washington gefundenen Verhältnissen (LIDSTROM & SOMERS, 1984). Zwischen den einzelnen Teilgebieten werden jedoch Unterschiede sichtbar. Auffällig ist, daß im mittleren und im südlichen Peenestrom mehrfach größere Methanmengen in die Atmosphäre emittiert werden, als aus dem

Sediment in den Wasserkörper gelangen. Dieses Ergebnis muß analog zu den für N₂O gefundenen Verhältnissen (vgl. Seite 16) als Folge des Eintrages von allochthonem Methan durch die Peene angesehen werden. Die Differenz zwischen den Emissionen aus dem Sediment und dem Wasser im mittleren Peenestrom wird vermutlich aber noch dadurch vergrößert, daß das Sediment der Station Krummin nicht repräsentativ für dieses Teilgebiet ist und die Methanfreisetzung aus dem Sediment dadurch unterbestimmt wurde. Zur Berechnung der Emission in die Atmosphäre wurden Daten der Station Rankwitz einbezogen, die gegenüber Krummin deutlich höhere Methanflüsse liefern.

Die mittlere Nettoprimärproduktion beträgt nach WESTPHAL et al. (1997) im Greifswalder Bodden 60.000 t C a⁻¹ und im Kleinen Haff 40.000 t C a⁻¹, jeweils bezogen auf die morphometrischen Daten nach CORRENS (1979). Nach Umrechnung dieser Werte auf die Flächen der Modellierungsgebiete (Tab. 2) ergeben sich 57.300 t C a⁻¹ für den Greifswalder Bodden und 34.400 t C a⁻¹ für das Kleine Haff. In beiden Gewässern können damit etwa 24-25 % der Nettoprimärproduktion in den Sedimenten remineralisiert, das heißt als CO₂ und CH₄ wieder freigesetzt werden (Tab. 9). Der Anteil von Methan ist mit 7 % dabei im Kleinen Haff wesentlich größer als im Greifswalder Bodden (0,2 %) und übertrifft sogar das von KUIVILA et al. (1988) mit 2 % in einem Süßwassersee (Lake Washington) gefundene Verhältnis.

Tab. 9 Jährliche Emission von CO₂ und CH₄ im Untersuchungsgebiet

Cluster	Stationen	CO ₂ -Freisetzung		CH ₄ -Freisetzung		
		Sediment [g C m ⁻² a ⁻¹]	Sediment [t C a ⁻¹]	Sediment [g C m ⁻² a ⁻¹]	Sediment [t C a ⁻¹]	Wasser [t C a ⁻¹]
Greifswalder Bodden	Ariadne	28	13600	0,2	100	3,7
Loch	Loch	24	450	0,7	15	7,3
Freest	Freest	40	360	36	330	3,2
nördlicher Peenestrom	<i>Hollendorf</i> <i>Wolgast</i>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,5
mittlerer Peenestrom	Krummin <i>Rankwitz</i>	29	1200	0,05	2	42,6
südlicher Peenestrom	Moderort <i>Zecherin</i> <i>Karnin</i>	26	1300	0,2	10	100,2
Kleines Haff	<i>Peene_Sd</i> <i>Tonne H3</i> <i>Tonne H5</i> <i>Tonne Haff</i>	26	6200	10	2400	134,3
gesamt :			23100		2900	298
Untersuchungsgebiet ¹⁾			25600		3200	324

Stationsbezeichnungen in Kursivschrift: Messungen nur im Wasser

n.b. = nicht bestimmt

¹⁾ Extrapolation auf das gesamte Untersuchungsgebiet unter Einbeziehung von nördlichem Peenestrom bzw. Achterwasser

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Untersuchungsergebnisse basieren auf im Greifswalder Bodden, im Peenestrom und im Kleinen Haff von 1994-1997 an 16 Stationen in der Wassersäule und 7 Stationen im Sediment durchgeführten Messungen.

Es wurden erstmalig folgende wichtigen Teilprozesse des N- und C-Kreislaufes mit modernen Methoden erfaßt, um deren Beitrag an den Stoffumsätzen im Gewässersystem in Relation zu den Einträgen abschätzen zu können: Nitrifikation, Denitrifikation, Methanogenese, Methanoxidation, N₂O- und CO₂-Freisetzung, O₂-Zehrung.

Die Freisetzung der klimarelevanten Gase N₂O und CH₄ in die Atmosphäre wurde bestimmt, um den Beitrag des hocheutrophierten Gewässersystems bezüglich der Emission dieser Gase einschätzen zu können.

- * Die autotrophe Nitrifikation setzt im Untersuchungsgebiet jährlich etwa 6.650 t Stickstoff (etwa 40 % des fluviatilen Eintrages) um. Mit 20-70 % entfällt ein erheblicher Teil davon auf das Pelagial (Mittelwert: 370 nmol N l⁻¹d⁻¹, Bereich: 7-7716 nmol N l⁻¹d⁻¹) und ist positiv mit der Wassertemperatur korreliert. Im Sediment betragen die Nitrifikationsraten 12,2 -242,5 µmol N m⁻²h⁻¹ (Mittelwert: 56,6 µmol N m⁻²h⁻¹) und zeigt keine saisonale Rhythmik.
- * Die Denitrifikation (Mittelwert: 7,0 µmol m⁻²h⁻¹, Bereich: 0-58 µmol m⁻²h⁻¹) eliminiert jährlich etwa 1.460 t Stickstoff (7 % des fluviatilen N-Eintrages) aus dem Untersuchungsgebiet. Der Prozeß zeigt infolge der Abhängigkeit von der Nitratkonzentration im Freiwasser eine saisonale Rhythmik (Maximum im Frühjahr) und hohe Aktivitäten nahe der Peenemündung.
- * Die N₂O-Emission aus dem Untersuchungsgebiet beträgt 16 t N a⁻¹. Die N₂O-Konzentration im Wasser (91-312 % Sättigung) korreliert mit dem Nitratgehalt und weist damit dieselbe zeitliche und räumliche Verteilung auf: Frühjahrsmaximum, Höchstwerte vor der Peenemündung. Fluviatiler Eintrag, Nitrifikation und Denitrifikation werden als Quellen für N₂O diskutiert, können aber auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen bisher nicht näher differenziert werden.
- * Aus dem Sediment des Untersuchungsgebietes werden jährlich etwa 25.600 t Kohlenstoff als CO₂ (mittlere Freisetzungsrates: 257 µmol m⁻²h⁻¹, Bereich: 34-665

$\mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$) und 3.200 t als CH_4 (mittlere Freisetzungsrates: $54 \mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$, Bereich: -2 bis $1.354 \mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$) freigesetzt. Die maximale Aktivität findet im Sommer an der Mündung des Peenestroms und im Kleinen Haff statt. Die Freisetzung von CO_2 und CH_4 im Greifswalder Bodden und im Kleinen Haff entspricht etwa 25 % der jährlichen Nettoprimärproduktion. Ein Anteil von 50-100 % (Mittelwert: 86 %) des im Sediment gebildeten Methans wird noch im Sediment oxidiert..

- * Die Methanemission in die Atmosphäre beträgt 324 t C a^{-1} (mittlere Freisetzungsrates: $6 \mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$, Bereich: 0 - $35 \mu\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}$). Demzufolge werden etwa 90 % des aus dem Sediment freigesetzten Methans in der Wassersäule oxidiert. Die Methankonzentrationen im Wasser (105-19.500 % Sättigung) weist eine große zeitliche und räumliche Variation auf: Maximum im Sommer, Höchstwerte im Mündungsbereich von Peene und Peenestrom sowie im Kleinen Haff.

Der ausgeprägte Gradient mit zunehmender Trophie vom Greifswalder Bodden zum Kleinen Haff wird nur teilweise von einer entsprechenden Steigerung mikrobieller Abbauaktivitäten reflektiert. Die Nährstoffeinträge durch die beiden Zuflüsse Oder und Peene sowie die dadurch verursachte Produktion autochthonen Materials können damit nicht kompensiert werden. Teilweise intensive Stoffumsätze, wie sie im Mündungsbereich der Peene und des Peenestroms festgestellt wurden, sind lokal begrenzt und haben damit nur geringe Bedeutung für die Stoffbilanz des gesamten Untersuchungsgebietes. Die Auswirkung von Extremereignissen (Sturm, Starkregen, überdurchschnittlicher Festlandsabfluß, Stagnation der Wasserkörper in Sommer und Winter) sowie die indirekte Wirkung von Makrobenthos im Flachwasserbereich auf den Stoffhaushalt sind bisher noch nicht bekannt.

Das Gewässersystem ist eine relativ starke Quelle für Methan und eine mäßige Quelle für N_2O . Die Peene stellt für den Eintrag beider Gase einen "hot spot" dar.

In weiterführenden Untersuchungen sollten folgende Problemstellungen bearbeitet werden:

- * Differenzierung der biologischen Quellen für N_2O , Eintrag und Bildung von N_2O in den Flüssen, insbesondere der Peene.
- * Wirkung von extremen meteorologischen Verhältnissen und Makrobenthos auf die mikrobiellen Aktivitäten im Wasser und im Sediment
- * Einbeziehung von mit Makrophyten besiedelten Bereichen (insbesondere der Röhrichte) in die Untersuchungen

Danksagung

Wir möchten hiermit allen Kollegen, Mitarbeitern und Studenten danken, die uns bei der Durchführung des Projektes unterstützt haben. Besonderer Dank gilt der Besatzung der Forschungsbarkasse "Prof. Fritz Gessner", Herrn H. Ehmke und Herrn T. Kreuzer, für die Realisierung der Probennahme auch unter schwierigen Bedingungen. Ohne die technische Hilfe von Fr. T. Brüggmann, Fr. M. Gau, Fr. I. Kreuzer und Herrn A. Louis wäre die Menge der zu bearbeitenden Proben nicht zu bewältigen gewesen. Frau Dr. Köster sei insbesondere für die Betreuung der FDA-Messungen und die Anregungen bei der Diskussion der Ergebnisse gedankt.

5. Literatur

- BANGE, H. W., BARTELL, U. H., RAPSOMANIKIS, S. & M.O. ANDREAE (1994): Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 465-480.
- BANGE, H. W., RAPSOMANIKIS, S. & M.O. ANDREAE (1996 a): The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Marine Chemistry* 53(1-2), 41-49.
- BANGE, H. W., RAPSOMANIKIS, S. & M.O. ANDREAE (1996 b): Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles* 10(1), 197-207.
- BERGER, U. & J. HEYER (1990): Distribution and activity of methanogenic bacteria in a brackish water ecosystem. *Limnologica* 20, 141-144.
- BIANCHI, M., MARTY, D., TEYSSIE, J. L. & S.W. FOWLER (1992): Strictly aerobic and anaerobic bacteria associated with sinking particulate matter and zooplankton fecal pellets. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 88, 55-60.
- BINNERUP, S.J., JENSEN, K., REVSBECH, N.P., JENSEN, M.H. & J. SØRENSEN (1992): Denitrification, dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, and nitrification in a bioturbated estuarine sediment as measured with ^{15}N and microsensor techniques. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 303-313.
- BLACKBURN, T.H. & N.D. BLACKBURN (1993): Rates of microbial processes in sediments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 344, 49-58.
- BODENBENDER, J. (1995): Lokale Nettoflüsse gasförmiger Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen zwischen Wattenmeer und Atmosphäre. Abschlußbericht des Teilprojektes 3.4a, IFU-Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen. Förderkennzeichen BMBF-03F006B5, Projekt Sylter Wattenmeer Austauschprozesse. 211 S.
- BOSSE, U., FRENZEL, P. & R. CONRAD (1993): Inhibition of methane oxidation by ammonium in the surface layer of a littoral sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* 13, 123-134.
- BOUCHER, G., CLAVIER, J. & C. GARRIGUE (1994): Oxygen and carbon dioxide fluxes at the water-sediment interface of a tropical lagoon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 107, 185-193.
- BUTLER, J. H., JONES, R. D., GARBER, J. H. & L.I. GORDON (1987): Seasonal distribution and turnover of reduced trace gases and hydroxylamine in Yaquina Bay, Oregon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 697-706.
- CHRISTENSEN, P.B., NIELSEN, L.P., REVSBECH, N.P. & J.SØRENSEN (1989): Microzonation of denitrification activity in stream sediments as studied with a combined oxygen and nitrous oxide microsensor. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1234-1241.
- CONRAD, R., FRENZEL, P. & Y. COHEN (1995): Methane emission from hypersaline microbial mats: Lack of aerobic methane oxidation activity. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16, 297-306.

- COOPER, A.B. (1983): Effect of storm events on benthic nitrifying activity. *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 957-960.
- CORRENS, M. (1979): Der Wasserhaushalt der Bodden- und Haffgewässer der DDR als Grundlage für die weitere Erforschung ihrer Nutzungsfähigkeit zu Trink- und Brauchwasserzwecken. Dissertation B an der Humboldt-Universität zu Berlin, Math.-Naturwiss. Fakultät. 254 S.
- DAHLKE, S. (1990): Denitrification in sediments of North Rugian Estuaries, Preliminary communication. *Limnologia* 20, 145-148.
- DAHLKE, S. & H. HÜBEL (1993): Schlußbericht zum Thema: "Stoff- und Energietranfer in den flachen Küstengewässern der deutschen Ost- und Nordsee und Entwicklung von dazugehörigen Meßtechnologien und Systemen (Rügensch Boddengewässer/SWH-Wattenmeer)-SEFON". Institut für Ökologie der Ernst-Moritz-Arndt- Universität Greifswald. 77 S.
- DE ANGELIS, M. A. & L.I. GORDON (1985): Upwelling and river runoff as sources of dissolved nitrous oxide to the Alsea Estuary, Oregon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 20, 375-386.
- EVANS, D.G., E.G. BEAUCHAMP AND J.T. TREVORS (1985): Sulfide alleviation of the acetylene inhibition of nitrous oxide reduction in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 48, 217-220.
- FOCHT, D.D. (1982): Denitrification. In: R.G. Burns and J.H. Slater (eds) *Exp. Microb. Ecology*. Blackwell Sci. Publ., Oxford, 194-211.
- FRANZ, H.G. (1986): Effects of fresh water inflow on the distribution, composition and production of plankton in the dutch coastal waters of the North Sea. In: Skreslet, S. (ed.): *The role of freshwater outflow in coastal marine ecosystems*. Berlin Heidelberg, Springer Verlag. 241-249.
- FRENZEL, P., THEBRATH, B. & R. CONRAD (1990): Oxidation of methane in the oxic surface layer of a deep lake sediment (Lake Constance). *FEMS Microbiol. Ecol.* 74, 149-158.
- GRASSHOFF, K., EBERHARDT, M. & K. KREMLING (1983): *Methods of Seawater Analysis*. 2. ed. Weinheim: Verlag Chemie, 356 S.
- HAINES, J.R., ATLAS, R.M., GRIFFITHS P. & R.Y. MORITA (1981): Denitrification and nitrogen fixation in alaskan continental shelf sediments. *Appl. environ. microbiol.* 41, 412-421.
- HEYER, J. (1990): Der Kreislauf des Methans, *Mikrobiologie/Ökologie/Nutzung*. Akademie-Verlag Berlin. 250 S.
- HEYER, J., BERGER, U. & R. SUCKOW (1990): Methanogenesis in different parts of a brackish water ecosystem. *Limnologia* 20, 135-139.
- HEYER, J. & U. BERGER (1995): Dynamik der mikrobiellen Prozesse des Methankreislaufes in sauerstoffarmen Zonen der Ostsee. 1. Zwischenbericht DYSMON II für den Zeitraum 1.1. - 31.12.1994, Förderkennzeichen 03 F 0123 G. 26 S.
- HEYER, J. & R. SUCKOW (1982): Untersuchungen zum Methankreislauf in Brackwasserbiotopen. *Wiss. Z. Univ. Greifswald, Math.-Nat. Reihe XXXI*, 68-69.
- HOLMER, M. & E. KRISTENSEN (1994): Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 107, 177-184.
- HOPPE, H.-G., KIM, S.-J. & K. GOCKE (1987): Microbial decomposition in aquatic environments: combined process of extracellular enzyme activity and substrate uptake. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 784-790.
- IVERSEN, N. & B.B. JØRGENSEN (1985): Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 30, 944-955.
- JENKINS, M.C. & W.M. KEMP (1984): The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 29, 609-619.
- JENSEN, K., SLOTH, N.P., RISGAARD-PETERSEN, N. RYSGAARD, S. & N.P. REVSBECH (1994): Estimation of nitrification and denitrification from microprofiles of oxygen and nitrate in model sediment systems. *Appl. Environ Microbiol.* 60, 2094-2100.
- JENSEN, P., AAGAARD, I., BURKE JR, R.A., DANDO, P.R., JØRGENSEN, N.O., KUIJPERS, A., LAIER, T., O'HARA, S.C.M. & R. SCHMALJOHANN (1992): 'Bubbling reefs' in the Kattegat: submarine landscapes of carbonate-cemented rocks support a diverse ecosystem at methane seeps. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 83, 103-112.
- KARL, D. M., AND TILBROOK, B. D. (1994): Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature* 368, 732-734.
- KASPAR, H.F. (1982): Denitrification in marine sediment: measurement of capacity and estimate of in situ rate. *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 522-527.
- KELLEY, C.A., MARTENS, C.S. & J.P. CHANTON (1990): Variations in sedimentary carbon remineralization rates in the White Oak River estuary, North Carolina. *Limnol. Oceanogr.* 35, 372-383.
- KERNER, M. & F. EDELKRAUT (1995): Decomposition of organic matter in aggregated seston from the Elbe estuary: redox dependency and production of low molecular weight DOC compounds. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 123, 281-293.

- KIENE, R.P. (1991): Production and consumption of methane in aquatic systems. In: Rogers, J.E. & W.B. Whitman (eds.): Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides, and halomethanes. American Society for Microbiology, Washington D.C., 111-146.
- KIESKAMP, W.M., LOHSE, L., EPPING, E. & W. HELDER (1991): Seasonal variation in denitrification rates and nitrous oxide fluxes in intertidal sediments of the western Wadden Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 72, 145-151.
- KING, G.M. (1990): Dynamics and controls of methane oxidation in a Danish wetland sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* 74, 309-324.
- KING, G.M., KLUG, M.J. & D.R. LOVLEY (1983): Metabolism of acetate, methanol, and methylated amines in intertidal sediments of Lowes Cove, Maine. *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 1848-1853.
- KING, G.M. & W.J. WIEBE (1978): Methane release from soils of a Georgia salt marsh. *Geochimica et Cosmochim.* 42, 343-348.
- KLEMEDTSSON, L., HANSSON, G. & A. MOSIER (1990): The use of Acetylene for the Quantification of N₂ and N₂O Production from Biological Processes in Soil. In: Denitrification in Soil and Sediment. Revsbech, N.P. & J. Sørensen (eds.) New York: Plenum Press, 167-180.
- KNOWLES, R. (1982): Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46, 43-70.
- KÖSTER, M., DAHLKE, S. & L.-A. MEYER-REIL (1997): Microbiological studies along a gradient of eutrophication in a shallow coastal inlet in the southern Baltic Sea (Nordrügensche Bodden). *Mar. ecol. prog. ser.* 152, 27-39.
- KRISTENSEN, E., HOLMER, M. & N. BUSSARAWIT (1991): Benthic metabolism and sulfate reduction in a Southeast Asian mangrove swamp. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 73, 93-103.
- KUIVILA, K.M., MURRAY, J.W., DEVOL, A.H., LIDSTROM, M.E. & C.E. REIMERS (1988): Methane cycling in the sediments of Lake Washington. *Limnol. Oceanogr.* 33, 571-581.
- LAW, C. S., REES, A. P. & N.J.P. OWENS (1992): Nitrous oxide: estuarine sources and atmospheric flux. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 35, 301-314.
- LIDSTROM, M.E. (1992): The aerobic methylophilic bacteria. In: Balows, A. (ed.): *The procaryotes*. Springer-Verlag Berlin, 1, 431-445.
- LIDSTROM, M.E. & L. SOMERS (1984): Seasonal study of methane oxidation in Lake Washington. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 1255-1260.
- LOHSE, L., KLOOSTERHUIS, H.T., VAN RAAPHORST, W. & W. HELDER (1996): Denitrification rates as measured by the isotope pairing method and by the acetylene inhibition technique in continental shelf sediments of the North sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 132, 169-179.
- LOHSE, L., MALSCHAERT, J.F.P., SLOMP, C.P., HELDER, W. & W. VAN RAAPHORST (1993): Nitrogen cycling in the North Sea sediments: interaction of denitrification and nitrification in offshore and coastal areas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 101, 283-296.
- LOHSE, L., MALSCHAERT, J.F.P., SLOMP, C.P., HELDER, W. & W. VAN RAAPHORST (1995): Sediment-Water fluxes of inorganic nitrogen compounds along the transport route of organic matter in the north sea. *Ophelia*. 41, 173-197.
- MARTENS, C.S. & R.A. BERNER (1977): Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 1. Dissolved gases. *Limnol. Oceanogr.* 22, 10-25.
- MCELROY, M. B., ELKINS, J. W., WOFYSY, S. C., KOLB, C. E., DURAN, A. P. & W.A. KAPLAN (1978): Production and release of N₂O from the Potomac Estuary. *Limnology and Oceanography* 23, 1168-1182.
- MEYER, H., LAMPE, R. DAHLKE, S., MUSIELAK, S. & H. WESTPHAL (1996): Nährstoffe im Oderästuar: zur Funktion des Gewässers als Transformator. In: Zwischenbericht 1995, Greifswalder Bodden und Oderästuar - Austauschprozesse (GOAP). 18 S.
- NIELSEN, L.P. (1992): Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiol. Ecol.* 86, 357-362.
- NIELSEN, L.P., CHRISTENSEN, P.B. & N.P. REVSBECH (1990 a): Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and whole-core techniques. *Limnol. Oceanogr.* 35, 1135-1144.
- NIELSEN, L.P., CHRISTENSEN, P.B., REVSBECH, N.P. & J. SØRENSEN (1990 b): Denitrification and oxygen respiration in biofilms studied with a microsensor for nitrous oxide and oxygen. *Microbiol. Ecol.* 19, S. 63-72.
- NISHIO, T., KOIKE, I. & A. HATTORI (1983): Estimates of denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 444-450.
- OREMLAND, R.S. (1988): Biogeochemistry of methanogenic bacteria. In: Zehnder, A. (ed.) *Biology of anaerobic microorganisms*. John Wiley & Sons Inc. New York, 641-705.
- OREMLAND, R.S., C. UMBERGER, C.W. CULBERTSON & R.L. SMITH (1984): Denitrification in San Francisco Bay intertidal sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 1106-1112.

- PELEGRI, S. & T.H. BLACKBURN (1995): Effects of *Tubifex tubifex* (Oligochaeta: Tubificidae) on N-mineralization in freshwater sediments, measured with ^{15}N isotopes. *Aquat. Microb. Ecol.* 9, 289-294.
- POTH, M. (1986): Dinitrogen production from nitrite by a *Nitrosomonas* isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 957-959.
- POTH, M. & D.D. FOCHT (1985): ^{15}N kinetic analysis of N_2O production by *Nitrosomonas europaea* an examination of nitrifier denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 49, 1134-1141.
- REEBURGH, W.S., WHALEN, S.C. & M.J. ALPERIN (1993): The role of methyotrophy in the global methane budget.
- REEBURGH, W.S. & D.T. HEGGIE (1977): Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in freshwater and marine environments. *Limnol. Oceanogr.* 22, 1-9.
- RISGAARD-PETERSEN, N., RYSGAARD, S. & L.P. NIELSEN (1994): Diurnal variation of denitrification and nitrification in sediments colonized by benthic microphytes. *Limnol. Oceanogr.* 39, 573-579.
- RISGAARD-PETERSEN, N. & K. JENSEN, (1997): Nitrification and denitrification in the rhizosphere of the aquatic macrophyte *Lobelia dortmanna* L. *Limnol. Oceanogr.* 42, 529-537.
- RUDOLPH, J., P. FRENZEL & N. PFENNIG (1991): Acetylene inhibition technique underestimates in situ denitrification rates in intact cores of freshwater sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* 85, 101-106.
- RYSGAARD, S., RISGAARD-PETERSEN, N., SLOTH, N.P, JENSEN, K. & L.P. NIELSEN (1994): Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1643-1652.
- SEITZINGER, S. P. (1988): Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography* 33, 702-724.
- SEITZINGER, S.P., NIELSEN, L.P., CAFFREY, J. & B. CHRISTENSEN (1993): Denitrification measurements in aquatic sediments: A comparison of three methods. *Biogeochemistry.* 23, 147-167.
- SEITZINGER, S.P., NIXON, S.W. & M.E.Q. PILSON (1984): Denitrification and nitrous oxide production in a coastal marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 29, 73-83.
- SEITZINGER, S.P., PILSON M.E.Q. & S.W. NIXON (1983): Nitrous oxide production in nearshore marine sediments. *Science* 222, 1244-1245.
- SIMMONDS, P. G., DERWENT, R. G., MCCULLOCH, A., O'DOHERTY, S. & S. GAUDRY (1996): Long-term trends in concentrations of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994. *Atmospheric Environment* 30(23), 4041-4063.
- SMITH, M.S., M.K. FIRESTONE & J.M. TIEDJE (1978): The acetylene inhibition method for short-term measurement of soil denitrification and its evaluation using nitrogen-13. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 611-615.
- SØRENSEN, J. (1978): Denitrification rates in a marine sediment as measured by the acetylene inhibition technique. *Appl. Environ. Microbiol.* 36, 139-143.
- SØRENSEN, J. (1984): Seasonal variation and control of oxygen, nitrate and sulfate respiration in coastal marine sediments. - In: M.J. Klug and C.A. Reddy (eds) *Current Perspectives in Microbial Ecology.* Am. Soc. Microbiol., Washington, 447-453.
- TAM, T.-Y. & R. KNOWLES (1979): Effects of sulfide and acetylene on nitrous oxide reduction by soil and by *Pseudomonas aeruginosa*. *Can. J. Microbiol.* 25, 1133-1138.
- WALTER, H.M., D.R. KEENEY & I.R. FILLERY (1979): Inhibition of nitrification by acetylene. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43 (1979), S. 195-196.
- WESTPHAL, H. & B. LENK (1997): Kurzbericht 1997 - Biologische Untersuchungen, GOAP-Teilprojekt Primärproduktion. 7 S.
- WHITICAR, M. J. (1996): Isotope tracking of microbial methane formation and oxidation. *Mitt. Intern. Verein. Limnol.* 25, 39-54.
- WINFREY, M.R., MARTY, D.G., BIANCHI, A.J.M. & D.M. WARD (1982): Vertical distribution of sulfate reduction, methane production, and bacteria in marine sediments. *Geomicrobiol. J.* 2, 341-361.
- WOLFF, C. (1997): Nitrifikation in Küstengewässern unterschiedlichen Trophiegrades. *Bodden* 5, 139-154.
- WOLFF, C. & A. REMDE (1997): Autotrophe Nitrifikation. In: *Mikrobiologische Charakterisierung aquatischer Sedimente.* Oldenbourg Verlag, im Druck.
- YEOMANS, J.C. & E.G. BEAUCHAMP (1982): Sulfur in acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by soil microorganisms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 75-77.