

**Bildung und Abgabe kurzkettiger halogenierter
Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der
Polarregionen**

**Formation and release of low-molecular weight
halogenated hydrocarbons by macroalgae from
polar regions**

Frank Laturus

**Ber. Polarforsch. 132 (1993)
ISSN 0176 - 5027**

Frank Laternus

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Columbusstraße, 27568 Bremerhaven, Bundesrepublik Deutschland

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich leicht veränderte Fassung einer Dissertation, die 1993 dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Danksagung

Vom Beginn bis zum Abschluß dieser Arbeit haben mich viele Personen unterstützt. Für ihre Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Herr Prof. Dr. W. Ernst ermöglichte mir auf diesem interessanten Gebiet zu arbeiten. Dafür sowie für die gute Betreuung und hilfreichen Diskussionen und Anregungen während der Durchführung der Arbeit möchte ich mich besonders bedanken.

Herrn Prof. Dr. O. Schrems danke ich für die kritischen Anmerkungen zu meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Einen ganz herzlichen Dank möchte ich Herrn Dr. habil. C. Wiencke aussprechen. Seine Forschungen und sein Wissen auf dem Gebiet der Makroalgen haben diese Arbeit erst ermöglicht. Ohne seine Hilfe, Anregungen, Diskussionsbereitschaft und kritischen Anmerkungen wären mir viele biologische Zusammenhänge auf dem Gebiet der Makroalgen nicht so klar geworden.

Einen ebenso herzlichen Dank an Frau C. Langreder für ihre Unterstützung bei den Kulturalgen und ihren Bemühungen, mich zu jeder Zeit mit Probenmaterial und Antworten auf meine Fragen zu versorgen.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. H. Klöser. Während unserer gemeinsamen Antarktisexpedition half er mir in vielen Dingen und war bereit bei fast jedem Wetter in den polaren Gewässern zu tauchen, um geeignetes Algenmaterial mitzubringen.

Frau G. Weykam und Frau B. Bischoff danke ich für die Hilfestellung bei zahlreichen biologischen Fragen und die Überlassung wertvoller Algenproben.

Frau S. Wessel danke ich für ihre Unterstützung während meiner ersten Arktisexpedition und die Aufarbeitung der nahezu endlosen Anzahl von Algenproben.

Herrn Dr. R.J. Lara und Frau H. Kocher möchte ich meinen Dank aussprechen für die kritischen und äußerst hilfreichen Anmerkungen zu meiner Arbeit.

Frau Dr. G. Mehrstens unterstützte mich mit zahlreichen wissenschaftlichen Daten. Dafür und für ihre Hilfe in Ny-Ålesund vielen Dank.

Bei Herrn C. Schall möchte ich mich für seine Unterstützung in Ny-Ålesund und die Messung und Auswertung meiner Luftproben bedanken.

Herrn Dr. K. Weber danke ich für Hilfestellungen bei der massenspektrometrischen Auswertung und Frau A. Müller für ihre Hilfe bei der Spektrenaufnahme und -auswertung.

Sra. M.L. Quartino, Sn. G. Mercuri, Sn. Emilio Pinola, Sn. A. Curtosi, Sn. W. MacCormack, Sn. P. Ljungberg und Sn. R. Najle danke ich für die freundliche Aufnahme und anregenden Diskussionen auf der argentinischen Antarktisforschungsstation "Jubany". Muchas gracias, amigos !

Danke auch an Frau K. Kück, Frau K. Iken, Herrn T. Schmidt, Herrn Dr. R. Neuber und Herrn W. Ruhe für die Hilfe und das angenehme und sportliche Arbeitsklima auf der "Koldewey-Station" während LAT 3/Ark.

Verzeichnis der Abkürzungen

PTFE	-	Polytetrafluorethylen
GF/C-Filter	-	Glasfaser-Filter
PE-Seawater	-	<u>P</u> rovasoli <u>E</u> nriched Seawater
1/4"	-	1/4 - Zoll
a.D.	-	Außendurchmesser
i.D.	-	Innendurchmesser
BCD	-	<u>E</u> lectron <u>C</u> apture <u>D</u> etector (Elektronen- einfangdetektor)
LN ₂	-	<u>l</u> iquid <u>n</u> itrogen (Flüssigstickstoff)
AFG	-	Algenfeuchtgewicht
μmol/m ² sec	-	μmol Lichtphotonen pro m ² und Sekunde
pptv	-	Teile pro 10 ¹² Teile Luft
mUnit	-	Milli-Unit = 1 mUnit entspricht der Aktivität, die benötigt wird um 1 nmol Substrat innerhalb 1 Minute bei 25°C umzusetzen
nmol	-	Nanomol
ATP	-	Adenosintriphosphat
NADPH	-	Nicotinamid-Adenin-Dinucleotidphos- phat

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Summary	5
Zusammenfassung	8
1. Einleitung	12
1.1. Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe	12
1.2. Vorkommen und Verteilung von Makroalgen	13
1.2.1. Lebensraum der Makroalgen	13
1.2.2. Makroalgen der arktischen Regionen	14
1.2.3. Makroalgen der antarktischen Regionen	15
1.3. Halogenierung in Makroalgen	17
1.4. Zielsetzung	20
2. Methodischer Teil	23
2.1. Methoden zur Untersuchung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	23
2.1.1. Inkubation von Makroalgen	23
2.1.1.1. Inkubationsgefäße	23
2.1.1.2. Inkubationsmedium	25
2.1.1.3. Inkubation von Laborkulturalgen	26
2.1.1.4. Inkubation von Freilandmakroalgen	26
2.1.2. Analyse leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe	29
2.1.2.1. Purge- and trap-Methode	30
2.1.2.1.1. Purge- and trap-Methode mit Kryofokussierung	30
2.1.2.1.1.1. Austreibung der Substanzen	30
2.1.2.1.1.2. Trocknung	32

2.1.2.1.1.3.	Kryofokussierung	33
2.1.2.1.1.4.	Gesamtaufbau	34
2.1.2.1.2.	Purge- and trap-Methode mit Adsorptions- mittelfokussierung	38
2.1.2.2.	Extraktionsmethode	40
2.1.3.	Identifizierung und Quantifizierung leicht- flüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe	42
2.1.3.1.	Purge- and trap-Methode	42
2.1.3.1.1.	Gaschromatographischer Nachweis	42
2.1.3.1.2.	Eichung und Nachweisgrenze	43
2.1.3.1.3.	Wiederfindung und Reproduzierbarkeit	47
2.1.3.2.	Extraktionsmethode	55
2.1.3.2.1.	Gaschromatographische Nachweis	55
2.1.3.2.2.	Eichung und Nachweisgrenze	56
2.1.3.2.3.	Wiederfindung und Reproduzierbarkeit	59
2.1.3.3.	Vergleich purge- and trap- und Extraktions- methode	60
2.1.3.4.	Massenspektrometrische Untersuchungen	62
2.1.3.5.	Zusammenfassung der verwendeten analyti- schen Parameter	65
2.1.4.	Bestimmung des Chlorophyllgehaltes	66
2.2.	Untersuchungsgebiete und untersuchte Makroalgen	68
2.2.1.	Laborkulturen	68
2.2.2.	Arktische Region	70
2.2.2.1.	Untersuchungsgebiet und untersuchte Algen- arten	70
2.2.2.2.	Temperatur- und Salinitätsverhältnisse im Untersuchungsgebiet	74
2.2.2.3.	Lichtverhältnisse im Untersuchungsgebiet	75
2.2.3.	Antarktische Region	80
3.	Ergebnisse und Diskussion	84
3.1.	Untersuchung von Laborkulturalgen	84

3.1.1.	Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	84
3.1.1.1.	Abgabe von Bromverbindungen	88
3.1.1.2.	Abgabe von Jodverbindungen	92
3.1.2.	Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	93
3.1.3.	Lichtabhängige Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	100
3.1.4.	Einfluß von Mikroorganismen auf die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	103
3.2.	Felduntersuchung von Makroalgen der arktischen Region	106
3.2.1.	Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	106
3.2.2.	Bildungs- und Abgabeorte innerhalb der Makroalgen	112
3.2.3.	Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei verschiedenen Photonenfluenzraten	118
3.2.4.	Einfluß von Salinitätsänderungen auf die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	122
3.2.5.	Veränderung der Bildungs- und Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Inkubationszeit	124
3.2.6.	Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in das Seewasser und die Atmosphäre über Algenfeldern	126
3.3.	Felduntersuchung von Makroalgen der antarktischen Region	130
3.3.1.	Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	130
3.3.2.	Freisetzung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus verschiedenen Teilen der Makroalgen	137

4.	Vergleich der Ergebnisse aus Labor- und Felduntersuchungen von Makroalgen der Polarregionen	147
5.	Vergleich der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe durch Makroalgen der arktischen und antarktischen Regionen	151
6.	Literaturverzeichnis	153
7.	Anhang	166
7.1	Physikalische Daten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	167
7.2	Zusammensetzung des synthetischen Seewassers	168
7.3.	Zusammensetzung des PE-Seawaters	169
7.4.	Transportabler purge- and trap-Aufbau	170
7.5.	Kühlkörper für Adsorptionsmittel	171
7.6.	Berechnung des Bromoformflusses nach Liss und Slater (1974)	172
7.7.	Gesamtübersicht der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus polaren Makroalgen	173
7.8.	Massenspektren und Massenchromatogramme der untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe	177

Summary

In this study a method was developed to determine the release rates of volatile halogenated organic compounds (VHOC) from polar macroalgae under natural conditions.

Cultured and field sampled polar macroalgae were incubated in filtrated natural seawater at the Alfred Wegener Institute, the German Arctic research station "Koldewey" (Ny-Ålesund, Spitsbergen) and the Argentine Antarctic research station "Jubany" (King George Island, Antarctic Peninsula). The released compounds were analysed by a purge-and-trap method with cryofocussing or an extraction method. Identification and quantification were performed by gas chromatographic methods with electron capture detection and mass spectrometric evaluation.

The following compounds were determined: bromomethane, dibromomethane, bromoform, bromoethane, 1,2-dibromoethane, bromochloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, iodomethane, iodoethane, chloriodomethane and diiodomethane. Bromoform was released in highest quantities from all macroalgae investigated. Significant correlations between the release rates suggested a dependence for the formation of bromoform, dibromomethane, diiodomethane, bromoethane and 1,2-dibromoethane. The mixed halogenated compounds were formed by halogene exchange of their corresponding unihalogenated substances. No significant correlation was found for the release rates of bromomethane; thus a non-enzymatic mechanism for the formation was assumed.

In general, high release rates of VHOC were found for the Arctic brown and green algae. Highest levels were released by the green algae *Monostroma arcticum* (0,3 µg/g alga wet weight (aww) / day) and *Blidingia minima* (0,27 µg/g aww / day), as well as by the brown algae *Dictyosiphon foeniculaceus* (0,29 µg/g aww / day) and *Laminaria saccharina* (0,15 µg/g aww / day). *Laminaria saccharina* made up the largest part of the algal biomass in the Kongsfjord and is therefore a main source for VHOC.

In the Antarctic, brown algae showed on the average the highest release rates: *Desmarestia anceps* (3,9 µg/g aww / day), *Desmarestia menziesii* (1,3 µg/g aww / day), *Halopteris obovata* (0,98 µg/g aww / day), *Cystosphaera jacquinotii* (0,84 µg/g aww / day) and *Himantothallus grandifolius* (0,3 µg/g aww / day). In the region of the Antarctic Peninsula, *Himantothallus grandifolius*, *Desmarestia anceps* and *Desmarestia menziesii* dominated the algal biomass, thus representing a main source for the input of biogenic VHOC into the Antarctic environment.

Comparison of release rates of VHOC from algal cultures and field samples showed in general higher values in the field samples. A possible explanation is that associated microorganisms on the algae surface are responsible for this variation. The growth of microorganisms on field sampled algae was larger than on algae from laboratory cultures.

Investigation of macroalgae like *Urospora penicilliformis* and *Acrosiphonia arcta* which grow in both polar regions showed no significant difference in the release rates of halogenated substances. For algae of the same species apparently it is the same with regard to the release rates, whether the algae occurred in the north or in the south polar region.

The release rates of the VHOC are dependent on the photon fluences rate. In darkness only low rates were measured. With increasing irradiance higher release rates were observed. Macroalgae in the surface waters with high photon fluences rate showed higher rates than algae in deeper parts.

The release rates were also dependent on salinities changes. Algae which were exposed alternate to seawater and distilled water showed an increase in the release rates with longer incubation time in the mediums. This strong variation in salinity is comparable to tidal zones because of the influence of melting water and rain. Green algae which grew in tidal zones showed high release rates of VHOC. It is possible that stress due to changing salinities is responsible for these high rates.

Macroalgae are able to adapt their release rates of VHOC to the water concentration of these compounds. If the VHOC concentration increase to high values near the alga thallus, a

decrease of the release rates was observed. By this control mechanism the macroalgae probably avoid a self-injury of the thallus which may be caused by high concentration of halogenated hydrocarbons near the algae.

The investigation of different parts of macroalgae revealed no preferable place for formation and release of VHOC. This supports the possible role of these substances as a chemical defense against parasitic microflora or invertebrate predators. Within the same species the releasing rates are dependent on the algae surface but not between different species.

The measurements of VHOC in Arctic water samples from algae fields confirm the role of macroalgae as a main producer of these substances. Concentration profiles of bromoform in Arctic water showed a decrease from 300 ng/l at the bottom in the algae fields to 50 ng/l at the water surface. The average concentration measured in the atmosphere was 0.25 pptv. With these values it is possible to estimate a bromoform flux from the seawater into the atmosphere. For near-shore water regions with high algal biomass the flux through the water surface would be about 26 mg/m² and year. This flux is about twenty times higher than calculated from the open Arctic Ocean or the Atlantic Ocean. Thus the biogenic input of VHOC into the atmosphere by polar macroalgae may constitute an important part of the global concentration of halogenic compounds and their role for atmospheric chemical reactions.

In this study, for the first time releasing rates of VHOC from polar macroalgae have been determined in large extent especially in field studies. Similar studies should be conducted in regions subjected to anthropogenic influence, since algal biomass can be considerably changed by the impact of human activities, e.g. the algal-carpet in the North-Adriatic coast.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode entwickelt mit der die Abgaberaten an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen aus polaren Makroalgen unter möglichst natürlichen und streßfreien Bedingungen ermittelt werden können.

Im Institut, in der deutschen arktischen Forschungsstation "Koldewey" (Ny-Ålesund, Spitzbergen) und in der argentinischen antarktischen Forschungsstation "Jubany" (King George Island, Antarktische Halbinsel) wurden Kultur- und Feldproben arktischer und antarktischer Makroalgen in filtriertem natürlichen Seewasser inkubiert und die an das Seewasser abgegebenen Halogenkohlenwasserstoffe mit einer hierfür entwickelten purge- and trap-Methode mit anschließender Kryofokussierung oder mittels eines Extraktionsverfahrens bestimmt. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte über gaschromatographische Methoden mit EC-Detektion sowie massenspektrometrischer Auswertung.

Bei den Untersuchungen der Makroalgen konnten folgende Substanzen bestimmt werden: Methylbromid, Dibrommethan, Bromoform, Bromethan, 1,2-Dibromethan, Bromchlormethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Methyljodid, Jodethan, Dijodmethan und Chlorjodmethan. Bromoform wurde von allen untersuchten Makroalgen in den höchsten Raten freigesetzt. Korrelationen der Substanzabgaberaten untereinander zeigten eine enzymatische Bildungsabhängigkeit von Bromoform, Dibrommethan, Dijodmethan, Bromethan und 1,2-Dibrommethan. Die Mischhalogenverbindungen werden dabei durch Halogenaustauschreaktionen aus ihrer jeweiligen unihalogenierten Verbindung gebildet. Für Methylbromid ließ sich keine Abhängigkeit von den anderen Verbindungen ermitteln, so daß ein anderer nicht-enzymatischer Bildungsmechanismus angenommen werden muß.

Bei den untersuchten arktischen Makroalgen zeigten die Braun- und Grünalgen im Durchschnitt die höchsten Abgaberaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen. An der Spitze liegen die Grünalgen *Monostroma arcticum* (0,3 µg/g AFG x Tag) und *Blidingia minima* (0,27 µg/g AFG x Tag) sowie die Braunalgen

Dictyosiphon foeniculaceus (0,29 µg/g AFG x Tag) und *Laminaria saccharina* (0,15 µg/g AFG x Tag). *Laminaria saccharina* hat im Kongsfjord bei Ny-Ålesund den größten Anteil an der Gesamtalgenbiomasse und stellt somit eine Hauptquelle für biogene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe dar.

Bei Untersuchungen antarktischen Makroalgen wurden die höchsten Freisetzungsraten bei den Braunalgen beobachtet. An der Spitze liegen hier die Braunalgen *Desmarestia anceps* (3,9 µg/g AFG x Tag), *Desmarestia menziesii* (1,3 µg/g AFG x Tag), *Halopteris obovata* (0,98 µg/g AFG x Tag), *Cystosphaera jacquinotii* (0,84 µg/g AFG x Tag) und *Himantothallus grandifolius* (0,3 µg/g AFG x Tag). Im Bereich der Antarktischen Halbinsel haben *H. grandifolius*, *D. anceps* und *D. menziesii* den größten Anteil an der Gesamtalgenbiomasse und stellen somit eine Hauptquelle für den biogenen Eintrag an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen dar.

Vergleiche zwischen den aus Laborkultur- und Felduntersuchungen ermittelten Abgaberaten zeigen in der Regel für die Freilandalgen gegenüber den Laborkulturalgen höhere Freisetzungsraten an Halogenkohlenwasserstoffen. Die Ursache ist vermutlich in dem Einfluß der mit den Algenoberflächen assoziierten Mikroorganismen zu suchen. Freilandmakroalgen weisen einen stärkeren Oberflächenbewuchs auf als Laborkulturalgen.

Untersuchungen an bipolaren Makroalgen am Beispiel der Grünalgen *Urospora penicilliformis* und *Acrosiphonia arcta* zeigten keine nennenswerten Unterschiede in den Abgaberaten. Für Algen einer Art spielt es bezüglich der Freisetzungsraten anscheinend keine Rolle, ob sie in den Polarregionen der Nord- oder der Südhemisphäre beheimatet sind.

Die Freisetzungsraten hängen von der Stärke der Lichteinstrahlung ab. Neben einer nachgewiesenen Abgabe auch bei Dunkelheit findet ein Anstieg mit zunehmender Photonenflussrate statt. Bei Makroalgen des oberen, stark lichtdurchfluteten Sublitorals wurden höhere Abgaberaten beobachtet als bei Makroalgen des unteren Sublitorals.

Neben den veränderten Abgaberaten bei Variation des Lichtfaktors konnte auch eine Abhängigkeit von der Salinität des Seewassers beobachtet werden. Makroalgen, die unterschiedlich lange einem Wechsel von Seewasser und destilliertem Wasser ausgesetzt wurden zeigten einen Anstieg in den Abgaberaten mit zunehmender Aufenthaltsdauer in dem jeweiligen Medium. Dieser starke Wechsel der Umgebungsbedingungen, wie sie vor allem Makroalgen der Gezeitenzone (Eulitoral) ausgesetzt sind, führt bei den Algen vermutlich zu Stress und damit verbunden zu einer erhöhten Abgabe an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen. Dieses kann ein Grund für die teilweise sehr hohen Freisetzungsraten sein, die bei im Eulitoral beheimateten Grünalgen gefunden wurden.

Makroalgen sind in der Lage, die Abgaberaten der Halogenkohlenwasserstoffe den Konzentrationen der Substanzen außerhalb der Alge anzupassen. Wenn die Substanzkonzentration in der näheren Umgebung der Makroalge zu hoch wird, verringern sich die Abgaberaten. Die Makroalgen vermeiden dadurch vermutlich eine Selbstschädigung des Algenhaltus durch zu hohe Konzentrationen an Halogenkohlenwasserstoffen in ihrer näheren Umgebung.

Untersuchungen verschiedener Thallusteile zeigen keine bevorzugten Bildungs- und Abgabeorte innerhalb der Algen. Dieses bestätigt die Vermutung, daß die Substanzen eine Funktion als Fraß- oder Wundschutz einnehmen. Innerhalb einer Algenart ist eine Abhängigkeit der Abgaberaten von der Algenoberfläche zu erkennen, zwischen den einzelnen Algenarten wurde dieses jedoch nicht beobachtet.

Untersuchungen von Wasserproben über Algenfeldern in der Arktis bestätigen die Rolle der Makroalgen als Hauptproduzenten dieser Verbindungen. Die Konzentrationsprofile zeigen eine Abnahme des Bromoforms von ca. 300 ng/l direkt über den Algenfeldern bis zu ca. 50 ng/l an der Wasseroberfläche. In der Atmosphäre wurden im Durchschnitt 0,25 pptv Bromoform gemessen. Aus den Werten resultiert eine Flußrate für Bromoform vom Seewasser in die Atmosphäre von 26 mg/m²Jahr für küstennahe Wasserzonen mit starkem Makroalgenbewuchs. Der

Eintrag ist demnach ca. 20 mal höher als der berechnete Eintrag aus dem offenen arktischen Ozean oder aus dem Atlantik.

Mit dieser Arbeit konnte erstmals die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus Makroalgen der Polarregionen insbesondere durch Felduntersuchungen in größerem Umfang dargestellt werden.

Da die Biomasse der Makroalgen sich u. a. auch durch anthropogene Einflüsse (vergleiche z.B. Algenteppiche im Mittelmeer) stark verändern kann, kommt dem biogenen Eintrag der diskutierten Halogenkohlenwasserstoffe im Hinblick auf den globalen Halogenhaushalt und ihrer Rolle bei chemischen Reaktionen in der Atmosphäre eine Bedeutung zu.

1. Einleitung

1.1. Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

Leichtflüchtige halogenierte C1-/C2-Kohlenwasserstoffe haben heutzutage eine große globale Bedeutung, da sie eine Quelle für Halogenradikale in der Atmosphäre bilden und dadurch ein wichtiger Faktor für atmosphärische Reaktionen, wie zum Beispiel dem Ozonabbau, darstellen (Jesson, 1977; Farman et al., 1985; Crutzen und Arnold, 1986; Solomon, 1990; Anderson et al., 1991).

Neben diesen überwiegend anthropogenen Substanzen gibt es noch eine Reihe biogen gebildeter, hauptsächlich Brom/Jod enthaltende Verbindungen, welche ebenso eine Quelle für Halogenradikale in der Atmosphäre darstellen.

Im Gegensatz zu den anthropogenen Verbindungen, deren atmosphärischen Eintrag man durch Rückschlüsse auf die industrielle Produktion relativ genau bestimmen kann, läßt sich der biogene Eintrag nur ungenau ermitteln, da die Quellen noch weitgehend unerforscht sind. Untersuchungen von Seewasser- und Luftproben in verschiedenen Regionen der Welt zeigen, daß Ozeane die Hauptquelle biogener Verbindungen darstellen (Class und Ballschmiter, 1987 und 1988; Cicerone et al., 1988; Penkett et al., 1985; Singh et al., 1983; Lovelock, 1975).

Als mögliche Quellen dieser Verbindungen innerhalb der Ozeane werden Vulkanismus sowie Bildung durch marine Lebewesen und Pflanzen angesehen (Gribble, 1992). So fanden Singh et al. (1983) beim Durchfahren eines Quallenfeldes im Wasser höhere Werte an Methyliodid als in quallenfreiem Wasser. Gschwend et al. (1985 und 1986) und Manley et al. (1992) ermittelten die Abgabe von Brommethanen an das Seewasser durch marine Makroalgen.

Messungen von Wasserproben aus Küstenregionen oder direkt aus Algenfeldern zeigten gegenüber dem offenen Ozean sehr viel

höhere Werte an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Helz und Hsu, 1978; Class und Ballschmiter, 1988; Reifenhäuser und Heumann, 1992).

Marine Makroalgen werden deshalb heutzutage als ein Hauptproduzent dieser Verbindungen angesehen.

1.2. Vorkommen und Verteilung von Makroalgen

1.2.1. Lebensraum der Makroalgen

Der Lebensraum der Meere läßt sich in zwei Hauptbereiche unterteilen: das Benthos als Bodenlebensraum und das Pelagial als Freiwasserlebensraum. Bei den Bewohnern des Benthos (Benthos) unterscheidet man Zoo- und Phyto-benthos, wobei letztere eine weitere Gliederung in Makrophyto-benthos (vielzellige Algen = Makroalgen) und Mikrophyto-benthos (einzellige Algen = Mikroalgen) erfahren. Die Makroalgen als Gegenstand dieser Arbeit kommen im Benthos der Meeresküsten (Phytal) mit ca. 8000 Arten bis zu einer Tiefe von 270 m vor (Kontinentalrand).

Der Lebensraum der Makroalgen (Phytal oder euphotische Zone) läßt sich wiederum weiter differenzieren (Abbildung 1).

In den einzelnen Bereichen des Phytals kommen jeweils nur bestimmte Algenarten vor, die sich den dort vorherrschenden Streßbedingungen angepaßt haben.

Im Supralitoral (Spritz- und Gischtwasserzone) und im Eulitoral (Gezeitenzone) wachsen nur Arten, die den Wechsel zwischen Süß- und Salzwasser sowie hohe Lichteinstrahlung und ein mögliches Austrocknen der Algen bei Niedrigwasser ertragen, z.B. bestimmte "robuste" Grünalgen.

Im Sublitoral (ständig überfluteter Bereich) bestimmt vor allem das mit zunehmender Tiefe abnehmende Licht die Verteilung der einzelnen Algenarten. So wachsen Makroalgen mit großer Wuchsform, wie zum Beispiel verschiedene Laminariales-Arten, nur im lichtdurchfluteten oberen und mittleren Sublitoral, wogegen

kleinere Rotalgenarten mit nur geringem Lichtbedarf bis in die untersten Bereiche des unteren Sublitorals vorkommen.

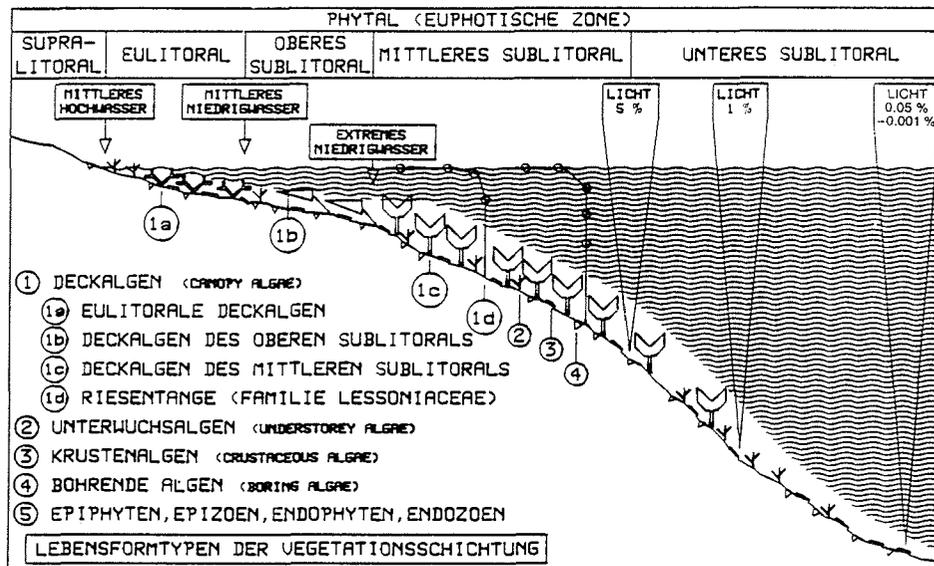


Abb. 1: Aufteilung des Phytals und Verteilung der Algenarten (aus Lüning, 1985)

Im oberen Sublitoral wachsen vorzugsweise Algen, die sich dem dort durch Wellenbewegung verursachten mechanischen Streß durch robuste und besonders widerstandsfähige Thalli (Algenkörper) sowie flexible, kräftige Stiele angepaßt haben. Als Beispiel sei hier die Braunalge *Laminaria digitata* aufgeführt.

1.2.2. Makroalgen der arktischen Region

Die bis heute in der Arktis gefundenen 150 Algenarten kommen in einem Gebiet zwischen der inneren Polarregion (Gebiet dauerhafter Eisbedeckung) und der kaltgemäßigten Region der Nordhemisphäre vor (Stephenson, 1948, in Lüning, 1985). Der Bereich, auch arktisches Phytal genannt, umschließt dabei die Küste Grönlands, Spitzbergens, die russische Küste vom Kolafjord (Murmansk) bis

Kap Oljutorski im Beringmeer sowie die Küste von Westalaska bis zur Südspitze von Labrador.

Umfangreiche Untersuchungen der Algenvorkommen wurden erstmals von Kjellman auf mehreren Arktisexpeditionen durchgeführt und 1883 publiziert. Er fand heraus, daß sich die arktische Flora durch nur wenige Individuen, einer ausgesprochenen Monotonie und verhältnismäßig große Algenhalli (z. B. *Laminaria saccharina*, *Laminaria solidungula*) kennzeichnet.

Die Insel Spitzbergen, dessen Westküste im Einfluß der Ausläufer des Golfstromes liegt (Umbreit, 1989) und dadurch etwas weniger arktischen Charakter hat als zum Beispiel die russische Arktisküste oder die Ostküste Grönlands, ist gekennzeichnet durch eine größere Artenvielfalt an Makroalgen als an den arktischen Küsten allgemein üblich ist. Aufgrund der relativen Eisfreiheit der Westküste und dem damit verbundenen geringeren Eisabrieb ist der Bereich des Eulitorales und des unteren Sublitorales reichhaltig besetzt mit Algenarten wie *Fucus distichus*, *Pilayella littoralis*, *Chordaria flagelliformis*, *Devaleraea ramentacea*, *Rhodomela lycopodioides* und *Palmaria palmata*. Im mittleren Sublitoral (bis ca. 20 m) siedeln Braunalgen, wie *Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata*, *Laminaria solidungula*, *Alaria grandifolia*, *Desmarestia aculeata*, *Desmarestia viridis* und Rotalgen, wie *Callophyllis cristata*, *Polysiphonia arctica* und *Ptilota serrata*. Im unteren Sublitoral bis zu 55 m Tiefe kommen vorzugsweise rote und braune Krustenalgen vor (Svendson, 1959).

1.2.3. Makroalgen der antarktischen Region

Das Südpolarmeer, welches den Antarktischen Kontinent umgibt, wird nach Norden hin durch die Antarktische Konvergenz begrenzt (Abbildung 2). Bei der Konvergenz handelt es sich um eine ca. 40 km breite Zone an der Ozeanoberfläche, bei der kaltes antarktisches Oberflächenwasser (sgn. Subantarktisches Zwischenwasser) unter wärmeres Wasser aus den umgebenden Ozeanen sinkt (Dietrich et al., 1975).

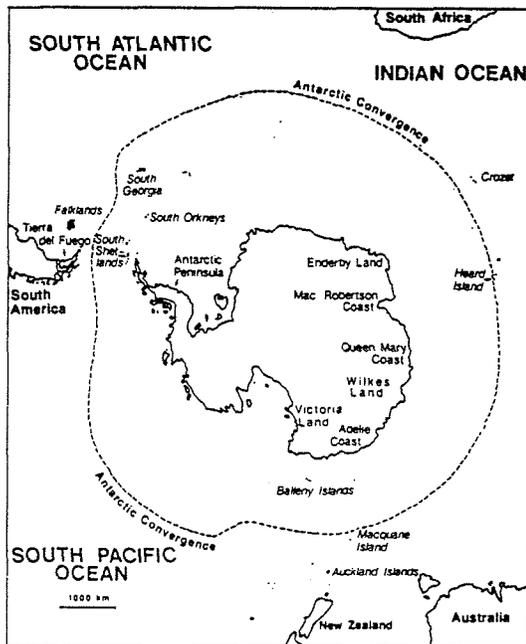


Abb. 2: Die Antarktis und die Antarktische Konvergenz (aus Wiencke und tom Dieck, 1989)

Dieser antarktische Wasserring bewirkt eine starke Isolation der Südpolarregionen gegenüber den restlichen Meeresregionen, wie sie bei den polaren Regionen der Nordhemisphäre nicht auftritt. Bis heute wurden in der Antarktischen Region 100 Makroalgenarten gefunden, von denen über ein Drittel endemisch ist. In der Arktis sind von den 150 bekannten Arten nur 5 endemisch (Lüning, 1985).

Die Fundorte der Algen beziehen sich hauptsächlich auf die Antarktische Halbinsel (Westantarktis) und die Küsten des Rossmeeres (Ostantarktis). Die Küstenlinien zwischen den beiden Gebieten sind überwiegend gekennzeichnet durch tief hinabreichendes Schelfeis und durch den Mangel an Felssubstrat als Wachstumsboden (Neushul, 1968, in Lüning, 1985), so daß sich die Algenvorkommen hauptsächlich auf diese beiden Regionen

konzentrieren. Die Antarktische Halbinsel zeichnet sich dabei gegenüber den Rossmeerküsten durch das reichhaltigere Algenvorkommen aus.

Einer der Hauptentdecker der Antarktischen Algenflora war C. Skottsberg, der durch seine Antarktisexpeditionen in den beiden ersten Dekaden dieses Jahrhunderts viel zur heutigen Kenntnis der Makroalgen beitrug (Lüning, 1985).

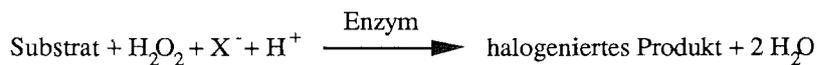
Aufgrund des starken Eisabriebs ist der Bereich des Eulitorals und des oberen Sublitorals nur spärlich bewachsen, hauptsächlich durch die Krustenalgen *Lithophyllum* und *Lithothamnium* sowie in geschützten Spalten durch Rotalgen wie, *Curdiaea racovitzae*, Braunalgen, wie *Adenocystis utricularis* und Grünalgen wie, *Monostroma hariotii*. Unterhalb von 5 m beginnt dann bis zu Tiefen von 40 m eine reichhaltige Algenvegetation von Braun- und Rotalgen, bei der die *Desmarestiales*, wie *Desmarestia anceps*, *Himantothallus grandifolius*, *Phaeurus antarcticus*, die beherrschende Rolle spielen.

1.3. Halogenierung in Makroalgen

Mitte der siebziger Jahre wurden bei der Untersuchung von Makroalgenextrakten pazifischer Arten eine große Anzahl an Organohalogenverbindungen identifiziert (Fenical, 1975; Woolard et al., 1976; Moore, 1977). Allein in Rotalgen wurden über 250 verschiedene natürlich halogenierte Metaboliten gefunden, wodurch die Rotalgen zu der interessantesten Gruppe halogenhaltiger Organismen zählen (Faulkner, 1980). Die Verbindungen reichen dabei von einfachen Monohalogenmethanen bis hin zu höher molekularen, mehrfach mischhalogenierten Kohlenwasserstoffen (Burreson et al., 1976) Von diesem umfangreichen Substanzspektrum kommt den kurzkettigen Halogenverbindungen, z. B. den Halogenmethanen und -ethanen, eine besondere Bedeutung zu, da sie aufgrund ihres geringen Molekulargewichtes und der damit verbundenen höheren Flüchtigkeit innerhalb kurzer Zeit vom Meer in die Atmosphäre transportiert werden.

Die Bildung von halogenhaltigen Verbindungen geschieht innerhalb der Alge über enzymatisch kontrollierte Reaktionsabläufe (Theiler et al., 1978; Moore, 1978; Walter und Ballschnmeyer, 1991 und 1992). Als Enzyme kommen dabei sogenannte Haloperoxidasen in Betracht. Sie stellen eine Untergruppe der Peroxidasen dar, eine Enzymgruppe, welche die Oxidation eines weiten Substanzspektrums mit Hilfe von H_2O_2 und anderen Peroxiden katalysiert.

Haloperoxidasen sind schon seit dem letzten Jahrhundert bekannt, wurden aber erst ab Mitte dieses Jahrhunderts näher erforscht. Sie stellen das einzige halogenierende Enzym dar, welches bis heute isoliert wurde (Neidleman und Geigert, 1986). Die Wirkung der Haloperoxidasen beruht auf ihrer Fähigkeit, Halogenide (Cl^- , Br^- , J^- , nicht aber F^-) mit Hilfe von Wasserstoffperoxid zu oxidieren und in organische Moleküle einzubauen:



Die Enzyme zeigen dabei keine Substratspezifität, d. h. als Substrate kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die über aktivierte α -Wasserstoffe verfügen (β -Ketosäuren, cyclische Diketone, Steroide, substituierte Phenole, Alkene, Alkine, α - β -ungesättigte Carbonsäuren, Heterocyclen).

Man unterscheidet drei Gruppen von Haloperoxidasen mit unterschiedlicher Möglichkeit der Halogenidoxidation: Chlorperoxidasen (oxidieren Cl^- , Br^- , J^-), Bromperoxidasen (oxidieren Br^- und J^-) sowie Jodperoxidasen (oxidieren nur J^-). Fluorid läßt sich aufgrund seines sehr hohen RedOx-Potentials nicht durch H_2O_2 oxidieren (Holleman-Wiberg, 1976).

Aus Makroalgen konnten bis heute Bromperoxidasen (deBoer et al., 1986) und Jodperoxidasen (Vilter et al., 1983) isoliert werden.

Als Ausgangsverbindungen für die Bildung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen dienen Methyl- oder Carboxymethylketone (Moore, 1976), in welche aufgrund ihrer aktiven α -Wasserstoffe leicht Halogene eingefügt werden können. Die dazu benötigten Halogenide werden von der Alge aus dem

Meerwasser aufgenommen, wo sie in ausreichender Konzentration vorliegen (Cl^- : 19000 mg/l, Br^- : 65 mg/l, I^- : 0,06 mg/l; Fenical, 1975).

In Abbildung 3 ist am Beispiel der enzymatischen Bromierung eines Methylketons die Bildung von Brommethanen dargestellt. Nach der Einführung eines Broms in das Methylketon (**1**) kann durch weitere enzymatische Schritte das gebildete Monobromketon (**1a**) über 1,1-Dibromketon (**1b**) in das 1,1,1-Tribromketon (**1c**) überführt werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit der Mischhalogenierung der Monohalogenketone durch zum Beispiel Einführung von Jod oder Chlor anstelle von Brom (Burreson et al, 1976).

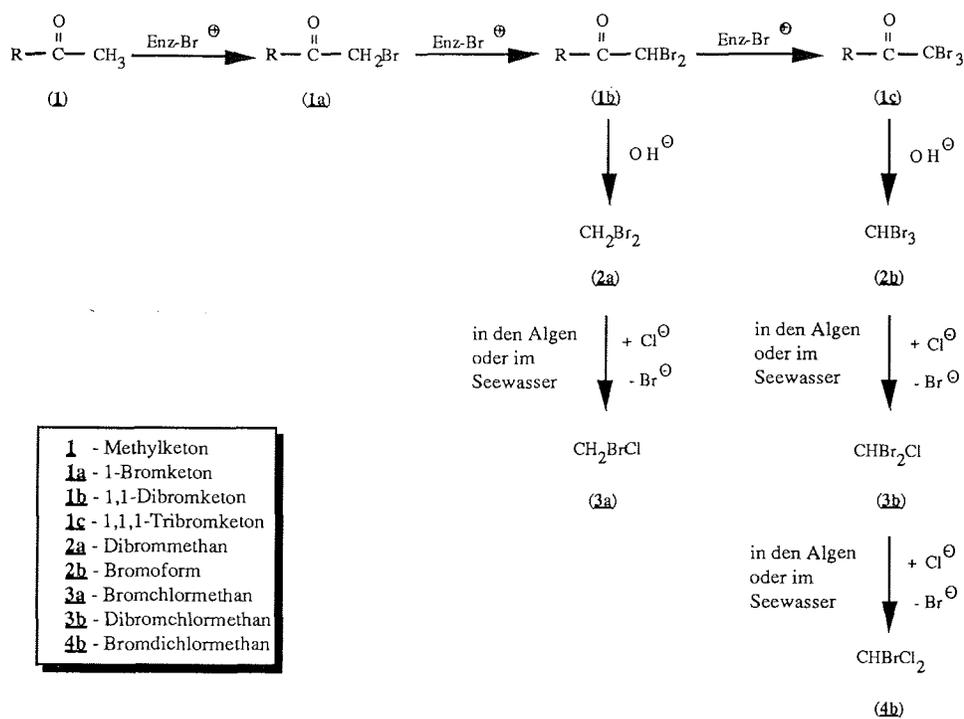


Abb. 3: Enzymatische Bildung von Halomethanen aus Methylketonen

In dem alkalischen Umfeld der Alge können aus den halogenierten Ketonen über eine Haloformreaktion die entsprechenden Halomethane (**2a** und **2b**) abgespalten werden, wobei die Abtrennung pH-abhängig ist. Bei einem pH-Wert von 5,6 findet keine Bildung von Halomethanen statt. Bei einem pH-Wert von 6,6 wird dagegen nur Bromoform (**2c**) abgespalten, während bei einem pH-Wert von 7,3 sowohl Bromoform (**2c**), als auch Dibrommethan (**2b**) in einem Verhältnis von 10 : 1 entstehen (Theiler et al., 1978). Die gebildeten Halomethane (**2a** und **2b**) können in der Alge oder nach ihrer Abgabe an das Seewasser über eine Halogenaustauschreaktion in Mischhalogenverbindungen (**3a**, **3b** und **4b**) überführt werden (Zafiriou, 1975; Class und Ballschmiter, 1987).

Über die Bedeutung dieser Substanzen herrscht bis heute noch Unklarheit. Man vermutet eine Wirkung als Fraßschutz, Schutz vor parasitärer Mikroflora oder auch antibakteriellen Schutz (Fenical, 1975). Die Toxizität von Halogenverbindungen besteht vor allem in ihrer alkylierenden Wirkung. So sind zum Beispiel Haloacetone Enzyminhibitoren (McConnell und Fenical, 1977). Untersuchungen zur Wirkung von Bromoform auf marine Organismen (z. B. Shrimps) zeigten auftretende Überempfindlichkeit gegenüber lauten Geräuschen, schnellen Bewegungen und grellem Licht, sowie bei höheren Dosen das Eintreten einer narkotisierenden Wirkung (Gibson et al., 1979).

Ebenso könnte es sich bei den Halogenmethanen aber auch um Abbau- oder Nebenprodukte anderer Halogenmetaboliten in den Algen handeln, z. B. um die weniger wasserlöslichen Halogenverbindungen in hydrophilere zu überführen, so daß ein leichter weiterer Abbau oder Abgabe möglich ist.

1.4. Zielsetzung

Über die Abgabe von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen aus Makroalgen gibt es bis heute nur wenige Informationen. Mit Ausnahme von Gschwend et al. (1985) und Manley et al. (1992), die direkt Abgaberraten gemessen hatten, wurden bisher nur Substanzen untersucht, die sich in der Alge selbst befanden. Dabei

besteht gerade ein Interesse an der Bildung dieser biogenen, überwiegend bromierten Verbindungen. Barrie et al. (1988) zeigten, daß bei Aufgang der arktischen Polarsonne Ozon in der unteren Atmosphäre abgebaut wird, wobei es eine starke Korrelation zwischen dem Ozonabbau und dem Vorhandensein von filtrierbarem Brom in Aerosolen gibt. Messungen der Abgaberaten von leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen aus Makroalgen würden zeigen, ob und in welchem Maße die Algen für die Bildung und Abgabe dieser Verbindungen verantwortlich sind und dadurch Bedeutung für den Eintrag von Halogenverbindungen in die Atmosphäre haben. Über die Freisetzung leichtflüchtiger Halogenverbindungen durch Makroalgen in den Polarregionen liegen bislang noch keine Informationen vor.

In dieser Arbeit sollen die Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffen bei polaren Makroalgen untersucht werden. Dazu soll eine Methode entwickelt werden, mit der die Abgaberaten gemessen werden können, ohne das es zu einer Verfälschung der Ergebnisse aufgrund von Streß oder Verletzung der Algen kommt. Die Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen soll über gaschromato-graphische und massenspektrometrische Methoden erfolgen.

Unterstützt werden sollen die Untersuchungen an Kulturalgen durch Felduntersuchungen von Makroalgen direkt vor Ort in den Polargebieten. Dadurch läßt sich feststellen, inwieweit sich Laborergebnisse auf die tatsächlichen Verhältnisse in den Polarregionen übertragen lassen.

Neben der Identifizierung und Quantifizierung der Einzelsubstanzen und dem Erhalt eines Substanzspektrums soll herausgefunden werden, ob es bevorzugt gebildete Verbindungen gibt und ob einige Algenarten nur bestimmte Substanzen abgeben. Durch die Untersuchung möglichst vieler verschiedener Algenarten lassen sich diejenigen ermitteln, die besonders hohe Abgaberaten an Halogenkohlenwasserstoffen aufweisen. Unter Hinzuziehung der jeweiligen Algenbiomasse läßt sich die Bedeutung der einzelnen Art bzgl. der Halogeneintrags in die Atmosphäre abschätzen.

Neben dem allgemeinen Screening sollen eventuell vorhandene Abhängigkeiten der Halogenkohlenwasserstoffabgabe von

der Lichteinstrahlung untersucht werden. Die Polargebiete zeichnen sich durch einen extremen Wechsel der Lichtverhältnisse aus: von völliger Dunkelheit im Winter, über den Tag- und Nachwechsel bis zu 24 Std. Helligkeit im Sommer. Durch die Untersuchung des Lichteinflusses auf die Freisetzungsraten der Makroalgen lassen sich Rückschlüsse auf die jahreszeitlichen Einträge an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen ziehen.

Parallel zu den Untersuchungen der Makroalgen sollen Konzentrationsbestimmungen der Substanzen im Wasser und in der Atmosphäre über den Algenfeldern zeigen, daß Makroalgen eine Hauptquelle der Substanzen darstellen.

Zur Bedeutung der Halogenverbindungen wird vermutet, daß sie eine Schutzfunktion in der Alge darstellen. Durch die Bestimmung der Freisetzungsraten aus verschiedenen Bereichen des Algenhallus läßt sich ermittelt, ob es bevorzugte Bildungs- und Abgabeorte gibt oder ob die Verbindungen gleichmäßig aus allen Bereichen freigesetzt werden. Diese Untersuchungen können dazu führen, genaueres über die Funktion der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zu erfahren.

2. Methodischer Teil

2.1. Methoden zur Untersuchung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus Makroalgen

2.1.1. Inkubation von Makroalgen

2.1.1.1. Inkubationsgefäße

Die Abgaberaten von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen aus Makroalgen werden so gemessen, daß sie den tatsächlichen Freisetzungsraten natürlich wachsender Algen entsprechen. Dazu ist es notwendig, die Algen während der Inkubationsphase keinem oder nur geringem unnatürlichem Streß auszusetzen.

Dazu wurde eine neue Inkubationsmethode entwickelt, die einerseits den Algen möglichst natürliche Umgebungsbedingungen bietet und andererseits eine Bestimmung der freigesetzten Substanzen und ihrer Abgaberaten gewährleistet.

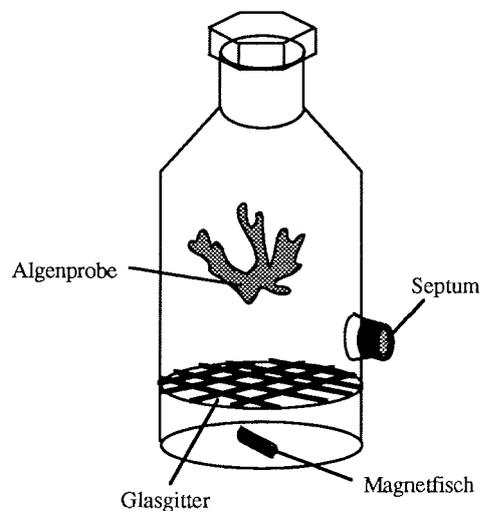


Abb. 4: Inkubationsgefäß für Makroalgen

Als Inkubationsgefäße wurden Glasflaschen mit einem Volumen zwischen 340 ml und 380 ml gewählt (Abbildung 4). Durch die Verwendung von Glas wird ein nahezu ungehinderter Lichteinfall in das Flascheninnere und dadurch eine optimale Belichtung der Algen von allen Seiten gewährleistet.

Die Flaschen haben eine Höhe von 180 mm (ohne Glasstopfen) und einen Durchmesser von 65 mm. In einem Abstand von 30 mm (vom Boden aus gemessen) befindet sich ein Gitter aus 3 mm starken Glasstäben. Die Öffnungen zwischen den Stäben betragen 10 x 10 mm. Dadurch wird ein ausreichender Austausch zwischen Ober- und Unterteil der Flasche sichergestellt. Gleichzeitig wird verhindert, daß eine Algenprobe auf den Boden gelangen kann. In der Mitte der Flasche befindet sich eine Ausflußöffnung, die mit einem Silikonseptum (Durchmesser = 13 mm, d = 3 mm) verschlossen ist. Die obere Flaschenöffnung besteht aus einem NS 29-Schliff mit Glasstopfen. Um eine 100 %ige Dichtigkeit an dieser Stelle zu erreichen, wurde um den Stopfen eine Manschette aus Teflon gelegt (PTFE-Manschetten, d = 0,05 mm, Firma Plastikbrand) und der Stopfen zusätzlich mit einer Klemme gesichert. Im unteren Bereich der Flasche befindet sich ein Magnetrührkern (l = 30 mm, d = 7 mm), der mittels eines Magnetrührers in Rotation versetzt werden kann. Das eingesetzte Gitter verhindert dabei den Kontakt der Algen mit dem Magnetfisch. Andernfalls könnten die Algenproben beschädigt werden und eventuell austretende Substanzen könnten zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen.

Die hier vorgestellten Inkubationsflaschen bieten zusammenfassend folgende Vorteile :

- + ungehinderte Belichtung der Algen von allen Seiten;
- + Vermeidung von Verunreinigungen durch die Verwendung von Glas;
- + ein ausreichend großes Flaschenvolumen, welches genügend Platz für die Algenproben bietet, so daß Streß durch Platzmangel vermieden wird;
- + die Durchmischung des Flaschenvolumens mittels eines Magnetrührkernes verhindert den Aufbau einer zu hohen Konzentration an abgegebenen Substanzen sowie ein Nährstoffdefizit, in un-

mittelbarer Umgebung der Alge. Beides kann zu Streß bei den Algen führen und dieses wiederum zu Ergebnisverfälschungen;
+ die angebrachte Ausflußöffnung in der Flaschenmitte stellt sicher, daß das Inkubationsmedium kontaminations- und verlustfrei zur weiteren Untersuchung entnommen werden kann.

2.1.1.2. Inkubationsmedium

Bei der Wahl des Mediums mußte darauf geachtet werden, daß es weitestgehend dem natürlichen Medium der Algen entspricht, um Störungen des Algenmetabolismus zu vermeiden. Vorangegangene Experimente mit synthetischem Seewasser (nach Kester et al., in Grasshoff, 1983) (siehe Anhang 2, Seite 168) zur Verbesserung des Leerwertes waren wenig erfolgreich, da dieses Medium bei den Algen Zellschädigungen und ein teilweises Absterben der Algen bewirkte.

Bei den Felduntersuchungen von Algen wurde Seewasser aus den Sammelgebieten genommen, so daß Nährstoffzusammensetzung, Temperatur und Salzgehalt mit den natürlichen Umgebungsbedingungen übereinstimmten. Vor dem Einsatz wurde das Seewasser über einen GF/C-Filter (Porenstärke 0,2 µm, Firma Sartorius) filtriert, um Mikroalgen, Verunreinigungen und Mikroorganismen zu entfernen. Dieses ist notwendig, da die Organismen eventuell die zu untersuchenden Substanzen bilden und abgeben können, was wiederum zu einer Beeinflussung der zu erhaltenen Meßergebnisse führen könnte. Das filtrierte Seewasser wurde bis zur weiteren Verwendung in einer 5 l - Braunglasflasche mit Schliff kühl gelagert.

Bei der Untersuchung der im Labor kultivierten Algen wurde bei Helgoland aufgenommenes Nordseewasser verwendet, welches über einen 0,2 µm-Filter gereinigt und mit einem Nährstoffzusatz nach Provasoli (PE-Seawater; Stein, 1975; siehe Anhang 3, Seite 138) versetzt wurde. Die Lagerung des Wasser erfolgte in einer Braunglasflasche mit Schliff bei den Umgebungstemperaturen der Algen.

2.1.1.3. Inkubation von Laborkulturalgen

Für die Untersuchungen wurden im Alfred-Wegener-Institut aufgezogene Makroalgen verwendet (Wiencke, 1990). Zur Inkubation wurden eine oder mehrere kleine Pflanzen den Kulturgefäßen entnommen, mittels Filterpapier zur Vermeidung von Verletzungen der Algenhalli vorsichtig abgetupft und ausgewogen, wobei die Probenmenge so gewählt wurde, daß den Pflanzen noch genügend Raum innerhalb des Inkubationsgefäßes blieb. Anschließend erfolgte die Überführung der Probe in das Inkubationsgefäß, welches vollständig mit Seewassermedium gefüllt wurde, so daß keine Verluste durch Diffusion der Substanzen in den Gasraum eintreten konnten. Die Flaschen wurden danach über einen Zeitraum von 24 Std. bei den Kulturbedingungen der Makroalgen aufgestellt. Die Beleuchtung der Algen wurde zum Erhalt natürlicher Lichtverhältnisse mit Tageslichtlampen (Osram L58W12) durchgeführt (Wiencke, 1990). Das von den Lampen ausgestrahlte Licht wurde dabei mit Hilfe von grauer Folie (Cinelux 209 Neutralgrau, Firma Sunlighting) auf die entsprechenden Wachstumsverhältnisse der Makroalgen verringert. Die Reduzierung erfolgte über den gesamten Wellenlängenbereich des Lichtes um ca. 50 % pro Folienschicht.

2.1.1.4. Inkubation von Freilandmakroalgen

Die Gewichtsbestimmung der Algenproben und deren anschließende Inkubation erfolgte auf die gleiche Art wie bei den Untersuchungen der Laborkulturen. Da jedoch Freilandalgen in der Regel wesentlich größer sind als Kulturalgen, konnten für die Messungen meistens nur Teilstücke der Alge verwendet werden. Es wurden deshalb mit einem scharfen Skalpell entsprechende Stücke aus dem Thallus geschnitten und für 24 Std. in fließendem Seewasser gehältert. Die Algenstücke konnten dadurch "ausbluten", d. h. der Inhalt der beschädigten Zellen wurde abgegeben und die durch die Schnitte verursachten Wunden konnten geschlossen werden. Somit vermeidet man Verfälschungen der Abgabeprodukte der zu untersuchenden Substanzen. Diese Technik wurde mit Erfolg u.a. bei

Photosyntheseexperimenten mit Makroalgen eingesetzt (Drew, 1983).

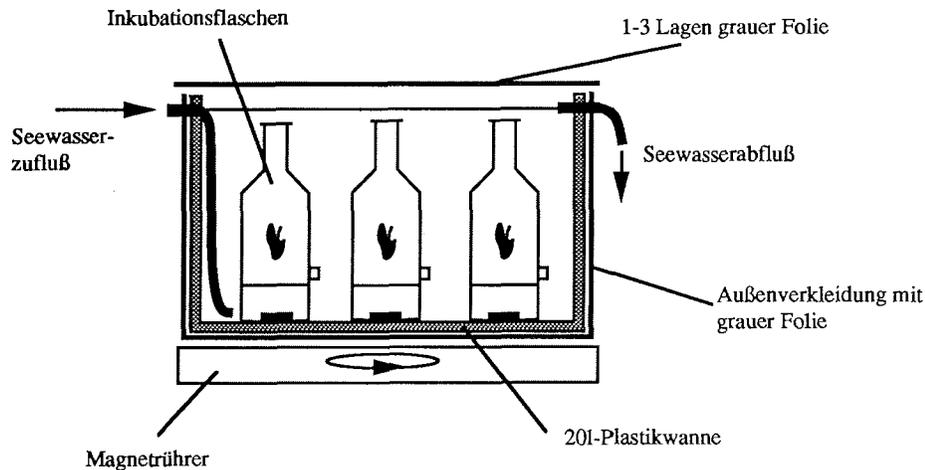


Abb. 5: Inkubationskammer für Feldversuche

Um aussagekräftige Werte hinsichtlich der Abgaberraten zu erhalten, ist es auch bei Felduntersuchungen notwendig, den Algen während der Inkubationsphase natürliche Umgebungsbedingungen in bezug auf Temperatur und Licht zu bieten. Dieses wurde mit Hilfe eines Aufbaues erreicht (Abbildung 5), der es ermöglichte, eine den Algenwachstumsplätzen entsprechende Temperatur (2-3°C) und verschiedene Photonenflussraten zu erhalten.

Eine 20 l-Plastikwanne wurde mit einem Zu- und Ablauf für Seewasser versehen und außen mit zwei Lagen grauer Folie verkleidet. Die obere Abdeckung bestand aus bis zu drei Lagen grauer Folie. Die Inkubationsflaschen wurden im Inneren der Wanne platziert und mit in Querrichtung verlaufenden Bändern gesichert. Die Durchmischung des Seewassermediums im Inneren der Inkubationsflaschen wurde mit einem unter der Wanne positionierten, wasserdichten fernsteuerbaren Synchron-Magnetrührer (Variomag Electronicrührer Telesystem) mit bis zu 15 Rührplätzen sichergestellt. Die Aufstellung des ganzen Aufbaues erfolgte im Freien bei Tageslicht.

Zur Einstellung individueller Lichtverhältnisse in den Inkubationsflaschen konnten die einzelnen Flaschen direkt mit Graufolie umwickelt und anschließend in die Plastikwanne gestellt werden. Bei Verwendung dieses Aufbaues wurde die Wanne oben nicht mit Folie abgedeckt.

Durch Verwendung der lichtreduzierenden Folie ließen sich die an den Wachstumsplätzen der Makroalgen vorherrschenden Lichtbedingungen auch am Inkubationsort einstellen. Tabelle 1 zeigt die simulierbaren Lichtverhältnisse in den Inkubationsgefäßen mit den beiden Methoden.

Tab. 1: Simulierbare Lichtverhältnisse in der Wanne und in den Inkubationsflaschen

	Lichtreduzierung in der Wanne ¹⁾	Simulierte Wassertiefe	Lichtreduzierung in der Flasche ²⁾
Außerhalb der Inkubationswanne	100 %	0 m	100 %
Innerhalb der Inkubationswanne	38 %	1- 4 m	100 %
1 Lage Folie	16 %	3-10 m	36 %
2 Lagen Folie	12 %	4-12 m	14 %
3 Lagen Folie	8 %	7-14 m	8 %

1) Folie oben auf der Inkubationswanne

2) Folie direkt um die Inkubationsflaschen

Nach einem Inkubationszeitraum von mindestens 24 Std. bis zu 100 Std., abhängig von Algenart und zur Verfügung stehender Probenmenge, wurde das Algenmedium aus den Inkubationsflaschen entnommen und sofort weiter analysiert.

2.1.2. Analyse leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe

Um Organohalogenverbindungen in Wasserproben zu untersuchen, lassen sich unterschiedliche Methoden anwenden, wie Headspace-Analyse (Herzfeld et al., 1989; Umbreit und Grob, 1980; Cowen und Baynes, 1980), Lösungsmittlextraktion (Rhoades und Nulton, 1980; Abrahamson und Klick, 1990; Eklund et al., 1978), direkte Injektion von Wasserproben (Simmonds und Kerns, 1979), closed-loop-Stripping (Grob und Zürcher, 1976) und purge- and trap-Techniken (Ridgeway et al., 1991; Bertsch et al., 1975; Simmonds, 1984; Vanhaelen et al., 1977).

Der Einsatz der jeweiligen Methode ist abhängig von der Art der zu untersuchenden Substanzen. So lassen sich schwerflüchtige Verbindungen sehr gut durch Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln analysieren, während leichtflüchtige Verbindungen aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit besser mit purge- and trap-Methoden nachzuweisen sind. Ein weiteres Kriterium ist die Empfindlichkeit der angewendeten Methode. Bei direkter Injektion von Wasserproben müssen die gesuchten Substanzen in höheren Konzentrationen vorliegen, da die Injektionsmenge begrenzt ist, wogegen bei purge- and trap-Techniken die Menge der Wasserproben variiert werden kann.

Bei der Auswahl der Methode müssen folgende Punkte beachtet werden: konterminationsfreie Analyse, Vermeidung von Substanzverlusten, hohe Empfindlichkeit und einfache Handhabung.

Zur Analyse der leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen wurden von mir zwei Methoden ausgewählt und die dazu benötigten apparativen Aufbauten entwickelt. Die Methoden sind geeignet, sowohl im Labor als auch unter den schwierigeren Feldbedingungen in den Polarregionen eingesetzt zu werden.

2.1.2.1. Purge- and trap-Methode

2.1.2.1.1. Purge- and trap-Methode mit Kryofokussierung

Die purge- and trap-Technik wurde ausgewählt, weil sie eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet, kontaminationsfreies Arbeiten mit den Wasserproben durch Verwendung eines geschlossenen Aufbaues ermöglicht und die Substanzanalyse ohne größere Aufarbeitungsschritte durchgeführt werden können.

Die entwickelte Apparatur gliedert sich in drei Bereiche (Abbildung 6), die im folgenden näher beschrieben werden.

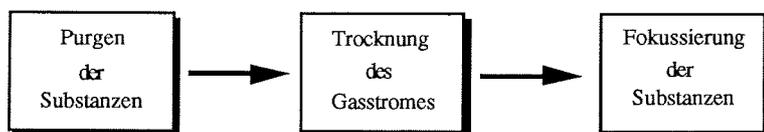


Abb. 6: Schematische Gliederung des purge- and trap-Aufbaues

2.1.2.1.1.1. Austreibung der Substanzen

Um die leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen auszutreiben, läßt man durch ein definiertes Volumen einer Wasserprobe ein chemisch inertes Gas strömen.

Ein effektives Überführen von der Flüssig- in die Gasphase läßt sich dabei durch möglichst kleine Gasbläschen und lange Wege erzielen (Voznaková et al., 1978).

Das entwickelte "Purge"-Gefäß (Abbildung 7) besteht aus einer Glasflasche ($l = 24$ cm, Durchmesser = 4 cm) mit NS29-Schliff. In einer Höhe von 13 cm befindet sich eine Einfüllöffnung, die mit einem Doppelseptum (Durchmesser = 13 mm, $d = 2 \times 3$ mm) verschlossen ist. Über diese Öffnung lassen sich Wasserproben bis zu einem Volumen von 100 ml mittels einer Injektionsspritze (sterile Einwegspritzen aus Polypropylen oder Glas) mit Edelstahlkanüle (Durchmesser = 2 mm) in die "Purge"-Flasche

überführen. In 1 cm Abstand vom Boden der Flasche aus befindet sich eine Fritte (Porosität 4).

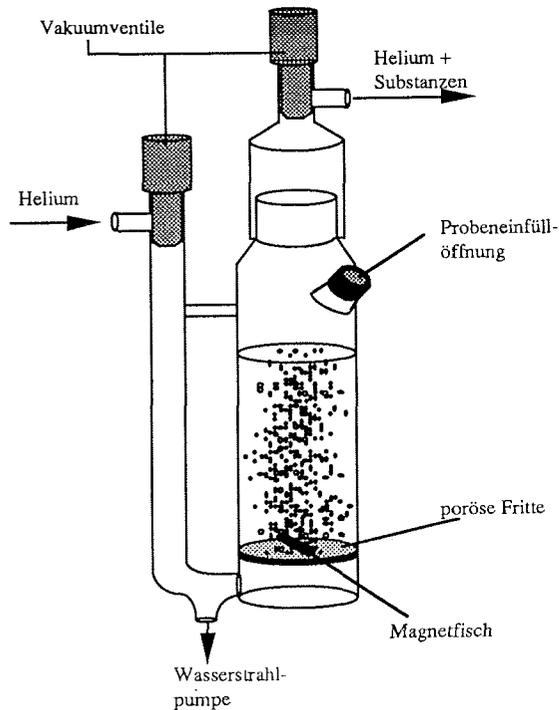


Abb. 7: "Purge"-Gefäß zur Substanzaustreibung

Dadurch kann das von der Seite kommende "Purge"-Gas die Probe in ihrer gesamten Länge in feinen Bläschen durchströmen. Seitwärts wurde neben dem Gaseinlaß ein mittels Ventil verschließbarer Abfluß angebracht, durch den die Wasserproben mit Hilfe eines Wasserstrahlvakuums abgezogen werden können. Das "Purge"-Gefäß braucht somit nicht nach der Messung geöffnet werden und man vermeidet Kontamination durch eindringende Umgebungsluft. Nach oben hin wird die Flasche mittels einer Glaskappe mit NS29-Schliff verschlossen. Zur Abdichtung der "Purge"-Flasche wird, wie auch bei den Algeninkubationsflaschen (siehe 2.1.1.1., Seite 24), zwischen die Schliffe eine Teflonmanschette gelegt. Form und Größe der Flasche wurden so gewählt, daß sich, neben der Untersuchung von Wasserproben auch

direkte Inkubationen von Algenproben durchführen lassen. Durch den Einsatz von Vakuumventilen läßt sich der Flascheninhalt gasdicht abschließen, so daß Algenproben vollkommen verlust- und konterminationsfrei untersucht werden können.

2.1.2.1.1.2. Trocknung

Bei der Durchströmung der Wasserprobe mit einem Gas werden neben den gesuchten Substanzen auch größere Mengen Wasser mitgerissen. Dieses muß aus dem Gasstrom entfernt werden, da es sonst bei der anschließenden Kryofokussierung ausgefroren wird. Die Folge wäre ein schnelles Zufrieren der Fokussierschleife, so daß ein weiterer Substanztransport nicht mehr möglich ist.

Um das Wasser aus dem Gasstrom zu entfernen gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie den Einsatz eines Kühlwasserkondensers (Bertsch et al., 1975; Werkhoff und Bretschneider, 1987), das Ausfrieren des Wassers mittels festem Kohlendioxid (Henatsch und Jüttner, 1988); die Trocknung des Gasstromes mit Hilfe eines Nafion-Permeationsschlauches (Simmonds und Kerns, 1979; Ridgeway et al., 1991; Simmonds, 1984), die Verwendung von festen Trockenmitteln wie Kaliumcarbonat (Tanzer, 1990) oder Magnesiumperchlorat (Dean, 1987). Unabhängig davon, für welche Art der Trocknung man sich entscheidet, müssen die Methoden einige Voraussetzungen erfüllen um effektiv eingesetzt werden zu können:

- + nahezu vollständige Entfernung des Wassers aus dem Gasstrom
- + keine Adsorption der gesuchten Verbindungen
- + keine Reaktion mit den zu untersuchenden Substanzen

Für die hier beschriebene Methode wurde Kaliumcarbonat verwendet, einer, auch im Hinblick auf einen Feldeinsatz, leicht zu handhabenden Substanz, die keinen größeren apparativen Aufwand erfordert, gute Trocknungseigenschaften besitzt und einfach zu regenerieren ist. Auf den Einsatz von Magnesiumperchlorat wurde,

trotz einer höheren Trocknungseffizienz (Dean, 1987), verzichtet, da es bei der gaschromatographischen Analyse erhebliche Störpeaks im Chromatogramm verursachte, was eine Auswertung der gesuchten Verbindungen erschwerte

Zur Trocknung des Gasstromes wurden in ein Glas-U-Rohr (l = 330 mm, i.D. = 4 mm, a.D. = 1/4") 3,7 g Kaliumcarbonat überführt und an den Enden mit silanisierter Glaswolle fixiert. Das Trockenrohr wurde direkt nach der "Purge"-Flasche geschaltet und zur Verbesserung der Trocknungsleistung in ein Eisbad (2 °C) getaucht. Es lassen sich dadurch größere "Purge"-Gasvolumina nutzen, was wiederum zu einer Verbesserung der Wiederfindungsrate führt, ohne daß es zu einem Zufrieren der Fokussierschleife kommt. Vor dem Einsatz wird das Kaliumcarbonat bei 200 °C für 48 Std. ausgeheizt und bis zur weiteren Verwendung im Exsikator aufbewahrt. Die Trockenrohre wurden jeweils direkt vor den Analysen gefüllt, mit Helium durchspült und nach drei Messungen ausgetauscht, da sich dann ein Pfropfen aus Wasser und Trockenmittel zu bilden begann und zu einer Verstopfung des U-Rohres führte.

2.1.2.1.1.3. Kryofokussierung

Bei der Kryofokussierung werden die zu untersuchenden Substanzen während des "Purge"-Vorganges auf einer Fokussiersäule mit Hilfe eines Kühlmittels aufgefangen. Dieses ist zum einen notwendig zur Substanzsammlung und Aufkonzentrierung während der bis zu 60 min dauernden Austreibung der Halogenkohlenwasserstoffe und zum anderen besitzt die Fokussierschleife einen der Trennsäule angepaßten Innendurchmesser, so daß bei der nach Abschluß des "Purge"-Vorgangs durchgeführten Thermodesorption die Verbindungen sofort und vollständig auf die Trennsäule überführt werden können. Man erhält dadurch eine bessere Substanztrennung und schärfere Peaks im Chromatogramm.

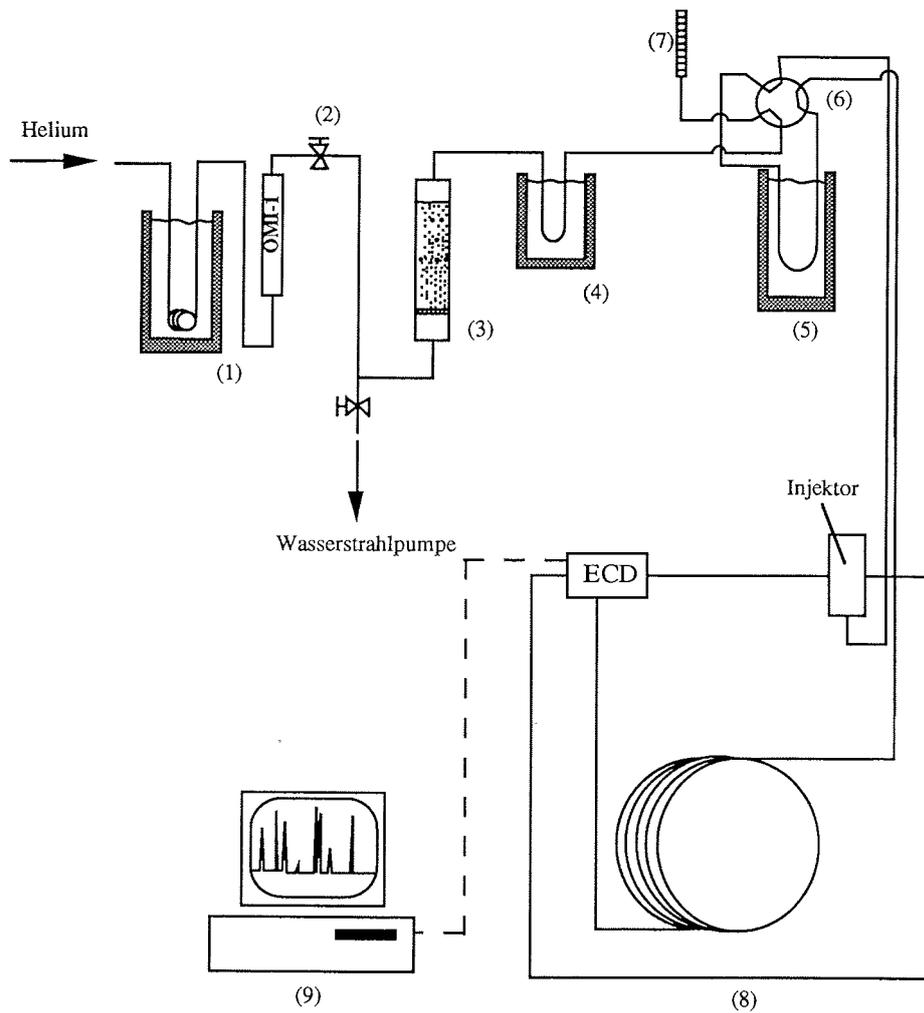
Die Fokussierschleife besteht aus einer 320 mm langen vorgereinigten Edelstahlsäule (i.D. = 1 mm, a.D. = 1/16"), bei der 20

mm des gekühlten Bereiches mit Glaskügelchen (Durchmesser = 25 µm, säuregewaschen und silanisiert, Firma Supelco) gefüllt und an beiden Enden mit silanisierter Glaswolle fixiert wurden. Diese Kombination hat sich als vorteilhaft erwiesen, da durch die Erhöhung der Kondensationsfläche selbst bei sehr leichtflüchtigen Verbindungen keine Durchbruchsverluste auftraten. Bei der Verwendung von ungefüllten Kapillarsäulen traten hingegen teilweise erhebliche Verluste aufgrund von Substanzdurchbrüchen während des Ausfrierens auf (Graydon und Grob, 1983; Laturnus, 1990).

Die Adsorption der Verbindungen auf der Fokussierschleife erfolgte mit flüssigem Stickstoff (LN₂) bei einer Temperatur von -196 °C. Die Thermodesorption zur Überführung der Verbindungen auf die Trennsäule wurde mit heißem Wasser (80 °C) durchgeführt.

2.1.2.1.1.4. Gesamtaufbau

Abbildung 8 zeigt schematisch den Gesamtaufbau der eingesetzten purge- and trap-Apparatur mit angeschlossenem Gaschromatographen. Nach Einfüllen der Wasserprobe in die "Purge"-Flasche (3) erfolgt die Substanzaustreibung durch Helium, welches vorher mittels einer in flüssigen Stickstoff getauchten Kühlfalle und eines nachgeschalteten OMI-Gasreinigers (Oxigen-Moisture-Indicator, Firma Supelco) (1) gereinigt wird. Nach dem Durchströmen der Wasserprobe gelangte das Helium und die ausgetriebenen Substanzen durch das Trockenrohr (4) über ein 6-Wege-Ventil (Valco 4-C6WT) (6) in die Fokussierschleife (5), wo die Verbindungen ausgefroren werden. Mit Hilfe des Nadelventiles (2) und des Durchflußmessers (7) läßt sich der Gasstrom exakt einstellen und kontrollieren. Gleichzeitig kann überprüft werden, ob die Fokussierschleife durch mitgerissenes Wasser zufriert.



- | | |
|--|---|
| (1)-Gasreiniger | (5)-Fokussierschleife mit Kühlung |
| (2)-Nadelventil zur Regulierung des "Purge"-Gasstromes | (6)-6-Wege-Ventil |
| (3)-"Purge"-Gefäß | (7)-Durchflußmesser |
| (4)-Trockenrohr mit Kühlung | (8)-Gaschromatograph mit Trennsäule und EC-Detektor |
| | (9)-Datenauswerteeinheit |

Abb. 8: Gesamtaufbau der purge- and trap-Anlage

Abbildung 9 zeigt die Stellung des 6-Wege-Ventiles und den Gasfluß während der Adsorption.

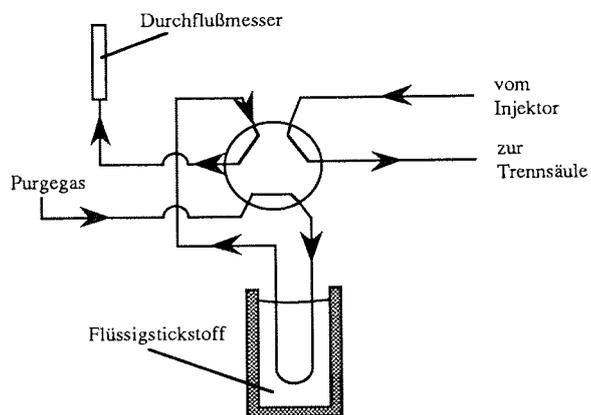


Abb. 9: Beladen der Fokussierschleife

Nach Beendigung des Purgvorganges wird das 6-Wege-Ventil umgeschaltet und durch anschließende Thermodesorption die Substanzen auf die Trennsäule überführt (Abbildung 10).

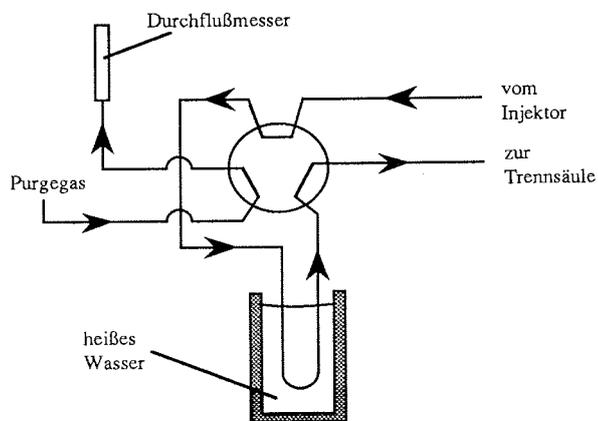


Abb. 10: Entladen der Fokussierschleife

Der Vorteil dieser Schaltungsart liegt darin, daß die Verbindungen während der Adsorptionsphase am Anfang des gefüllten Abschnittes der Fokussierschleife gesammelt und bei anschließender Desorption rückwärts aus der Schleife transportiert werden, ohne dabei den gefüllten Abschnitt ganz durchlaufen zu müssen. Dadurch werden eventuell auftretende Substanzverluste durch nicht vollständige Desorption vermieden. Nach Beendigung des Meßvorganges kann die Wasserprobe mit Hilfe eines Wasserstrahlvakuum aus der "Purge"-Flasche abgezogen werden, ohne daß dabei ein Öffnen notwendig ist.

Beim Aufbau der Apparatur wurden chemisch weitestgehend inerte Materialien verwendet und auf kurze Verbindungswege zwischen "Purge"-Flasche und Trennsäule geachtet. Die Gasleitungen zur "Purge"-Flasche bestanden aus $1/4$ " Edelstahlrohren. Die Verbindung der einzelnen Teile untereinander erfolgte mit Hilfe von Swagelock-Verschraubungen ($1/4$ ", $1/8$ ", $1/16$ ") mit Edelstahldichtungen. Beim Anschluß von Glasteilen wurden anstatt der Edelstahldichtungen Teflondichtungen verwendet. Das Trockenrohr wurde direkt über Swagelockanschlüsse mit der "Purge"-Flasche verbunden. Zwischen Trockenrohr und 6-Wege-Ventil erfolgte eine Reduzierung des Leitungsdurchmessers von $1/4$ " auf $1/8$ " zur Anpassung an die Fokussierschleife und die Trennsäule (Durchmesser = 1 mm bzw. 0,53 mm). Die Länge der Zuleitung betrug 340 mm. Die Verbindung zwischen Injektor des Gaschromatographen und dem 6-Wege-Ventil bestand aus einem $1/16$ " Edelstahlrohr. Vom Ventil zur Trennsäule im Ofen des Gaschromatographen führte ein 200 mm langes Stück unbelegte Kapillarsäule (i.D. = 0,53 mm). Die Befestigung am Ventil erfolgte über eine Vespelgraphit-Dichtung (Firma Valco) und an der Trennsäule über eine Glasverbindung (universal glass connector, Firma Supelco). Sämtliche Glasteile und Swagelockverbindungen wurden vor dem Gebrauch für 24 Std. in einem Hexan-/Acetonbad (1:1) gereinigt und anschließend für 24 Std. bei 150 °C ausgeheizt. Um Kontaminationen durch die Umgebungsluft zu vermeiden, wurde die gesamte Apparatur vor jeder Messung mit Helium durchgespült.

2.1.2.1.2. Purge- and trap-Methode mit Adsorptionsmittel-fokussierung

Die Austreibung der Verbindungen durch Helium und anschließende Kryofokussierung ist eine gut zu handhabende und durch ihren geschlossenen Aufbau kontaminationsfreie Methode. Sie erfordert allerdings einen umfangreichen apparativen Aufwand durch den notwendigen direkten Anschluß an einen Gaschromatographen und die Fokussierung mit flüssigem Stickstoff, was ihren Einsatz in der Regel auf entsprechend ausgerüstete Labore beschränkt. Um die Methode auch direkt in den Polargebieten zu Felduntersuchungen einsetzen zu können, wurde der Aufbau so konstruiert, daß die Substanzen, anstatt in einer Fokussierschleife, auf einem Adsorptionsmittel aufgefangen werden können (Abbildung 11). Als Adsorptionsmittel können verschiedene Substanzen, wie Tenax-TA, Carbopack C-HT, Porapak Q, mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften eingesetzt werden (Vidal-Major, 1978; Posner, 1991).

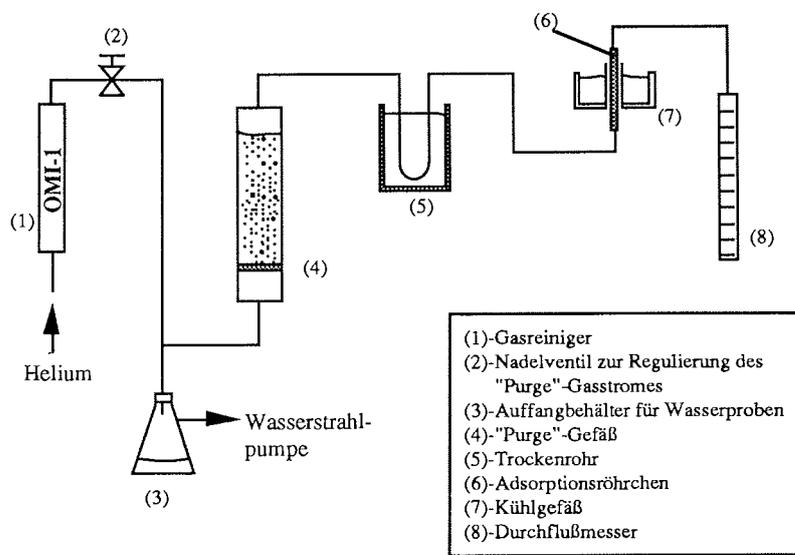


Abb. 11: purge- and trap-Aufbau für Felduntersuchungen

Der Aufbau ähnelt in Konstruktion und Funktion weitgehend der Laborapparatur, ist allerdings der leichteren Transportierbarkeit wegen komprimierter aufgebaut und findet, sofort einsatzfähig, in einer 54 x 37 x 64 cm großen Holzkiste Platz (siehe Anhang 4, Seite 170).

Da das "Purge"-Gas hierbei nicht mit flüssigem Stickstoff vorgereinigt werden kann, ist ein hoher Reinheitsgrad notwendig (mindesten 99,9996 Vol.-% Helium).

Adsorptionsröhrchen aufgefangen (6). Das Röhrchen bestand aus Glas (l = 200 mm, a.D. = 6 mm, i.D. = 4 mm), bei dem in der Mitte ein Bereich von 50 mm Länge mit einem Adsorptionsmittel gefüllt und an beiden Enden mit silanisierter Glaswolle fixiert wurde.

Zur Verbesserung der Substanzhaftung und zur Vermeidung von Durchbrüchen wurde das Glasröhrchen zusätzlich im Bereich des Adsorptionsmittels gekühlt. Hierfür wurde ein zylindrischer Glasbehälter mit doppelten Glaswänden und einem Glasrohr in der Mitte konstruiert (siehe Anhang 5, Seite 171). Der Raum zwischen den Glaswänden wurde zur besseren thermischen Isolierung evakuiert, um dadurch ein frühzeitiges Erwärmen des eingesetzten Kühlmittels zu verhindern. Der Durchmesser des Glasrohres in der Mitte wurde dem Außendurchmesser der Adsorptionsröhrchen angepaßt. Dadurch wurde ein größtmöglicher Kühleffekt gewährleistet.

Als Kühlmittel diente eine Kochsalz-/Eismischung, mit welcher der Adsorptionsbereich auf -10 °C gekühlt werden konnte. Bei den so gekühlten Röhrchen kam es zu keinen nachweisbaren Substanzdurchbrüchen, selbst bei sehr leichtflüchtigen Verbindungen wie Methylbromid, was eine Versuchsanordnung mit zwei in Serie geschalteten Röhrchen bewies.

Mittels des Durchflußmessers (8) ließ sich während des "Purge"-Vorganges der Gasfluß kontrollieren. Nach Beendigung der Austreibung wurden die Glasröhrchen an den Enden zugeschmolzen und bis zur weiteren Untersuchung kühl (-20 °C) und dunkel gelagert. Die Analyse der Substanzen kann nach Beendigung der Expedition an der vorhandenen Apparatur im Labor durchgeführt werden.

Im Labor wurden die Glasröhrchen nach dem Öffnen zwischen Trockenrohr und 6-Wege-Ventil geschaltet und mit Swagelockverschraubungen und Teflondichtungen befestigt. Durch Thermo-desorption mittels einer Heizpistole (Metabo Hg E 2000/2) mit Aufsatz (nach Reifenhäuser, 1989) und Kryofokussierung ließen sich die Verbindungen vollständig von dem Adsorptionsmittel entfernen und gaschromatographisch analysieren.

Als Adsorptionsmittel wurde Tenax-TA (Firma Chrompack) verwendet, ein Polyphenylenoxid auf der Basis von 2,6-Diphenylphenol. Aufgrund seiner guten Adsorptionseigenschaften und hohen thermischen Stabilität eignete es sich sehr gut als Adsorptionsmittel für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (Bertsch et al., 1975; Alltech-Datenblatt für Tenax-TA). Vor der Verwendung wurden die gefüllten Adsorptionsröhrchen für 3 Std. bei 350 °C im Heliumgasstrom (100 ml/min) ausgeheizt und anschließend bis zur weiteren Verwendung an den Enden zugeschmolzen.

2.1.2.2. Extraktionsmethode

Zur Erhöhung der Informationsausbeute und als Absicherung bei eventuellem Ausfall der purge- and trap-Methode wurde ein zweites Verfahren für Untersuchungen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in den Polarregionen eingesetzt.

Hierbei handelt es sich um die Extraktion von Wasserproben mit Hilfe von n-Pentan als organisches Lösungsmittel (Eklund et al., 1978; Rhoades und Nulton, 1980; Abrahamsson und Klick, 1990). Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer leichteren Handhabbarkeit durch einen geringeren apparativen Aufwand, dem Erhalt eines organischen Extraktes, wodurch Mehrfachanalysen einer Probe möglich sind sowie einem höheren Probendurchsatz pro Zeiteinheit, da der Zeitbedarf für eine Untersuchung inklusive gaschromatographischer Analyse geringer ist als bei der purge- and trap-Methode. Durch die Untersuchung nur eines Teils des Gesamtextraktes weist die Extraktionsmethode eine geringere Empfindlichkeit auf. Weiterhin lassen sich die sehr leichtflüchtigen Kom-

ponenten nicht mehr erfassen, was eine Begrenzung des möglichen Substanzspektrums zur Folge hat.

Zur Analyse der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wurden 100 ml der Wasserprobe mit Hilfe einer Kolbenpipette in einem Glasmeßkolben abgemessen, mit 1000 μl n-Pentan versetzt und für 5 Minuten (Stoppuhr) ausgeschüttelt. Dem Pentan wurde zusätzlich 1 μl Trichlorbrommethan-Standard in Methanol mit einer Konzentration von 10 $\text{ng}/\mu\text{l}$, als "Interner Standard" zugegeben, um eine Bezugssubstanz zu erhalten und Verluste bei der Extraktion zu erkennen. Trichlorbrommethan wurde gewählt, weil es bisher als natürliche Verbindung nicht nachgewiesen werden konnte (Eklund et al., 1978). Die für die Extraktion gewählten Mengen und Zeiten sind ausreichend, um akzeptable Wiederfindungsraten zu erhalten. Eine Vergrößerung des Lösungsmittelvolumens würde zu einer Verringerung der Empfindlichkeit führen. Ein Einengen des Lösungsmittels im Inertgasstrom ist aufgrund der Flüchtigkeit der untersuchten Verbindungen nicht möglich.

Nach Beendigung der Extraktion wurden die Meßkolben zur besseren Phasentrennung für 30 Minuten kühl (4 °C) gelagert. Danach wurden die Extrakte entweder direkt untersucht oder bei fehlenden apparativen Möglichkeiten in 1 ml-Braunglasampullen eingeschmolzen und später analysiert.

Das für die Extraktion verwendete n-Pentan mußte unbedingt hochrein und vor allem frei von störenden leichtflüchtigen Verbindungen, wie Chloroform, Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, sein. Um dieses zu erreichen wurde handelsübliches n-Pentan (Merck, Aldrich) solange über Natrium unter Zugabe von Benzophenon (Indikator), unter Rückfluß gekocht, bis das Wasser und die Halogenkohlenwasserstoffe vollständig entfernt waren (Überprüfung durch gaschromatographische Analyse des Lösungsmittels). Das gereinigte n-Pentan wurde daran anschließend bis zur weiteren Verwendung in Ampullen eingeschmolzen.

2.1.3. Identifizierung und Quantifizierung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe

2.1.3.1. Purge- and trap-Methode

2.1.3.1.1. Gaschromatographischer Nachweis

Zur Analyse der Einzelsubstanzen wurde nach der Fokussierung eine gaschromatographische Trennung durchgeführt. Die Auftrennung erfolgte auf einer Poraplot-Q-Kapillarsäule (Firma Chrompack) mit einer Länge von 24 m, einem Innendurchmesser von 0,53 mm und einer Schichtdicke von 20 µm. Durch ihre dicke poröse Phase eignet sie sich hervorragend zur Trennung von sehr leichtflüchtigen Verbindungen, wie Methylchlorid oder -bromid. Als Trägergas wurde über Flüssigstickstoff und Reinigungspatrone (OMI-1, Firma Supelco) vorgereinigtes Helium mit einem Gasfluß von 14,5 cm/sec eingesetzt. Die Geschwindigkeit entspricht nicht der laut dem van Deemter-Golay-Diagramm optimalen Geschwindigkeit von 20 cm/sec für Helium (höchste Trennleistung der Säule), zeigte aber für die gesuchten Substanzen die effektivste Trennung.

Zur Identifizierung der Komponenten wurde ein Elektroneneinfang-Detektor (ECD = electron capture-detector) mit ⁶³Ni als radioaktive Quelle eingesetzt. Es ist ein hochempfindlicher Detektor für elektrophile Substanzen und damit speziell geeignet für halogenierte Kohlenwasserstoffe. Seine Funktionsweise beruht darauf, daß durch die radioaktive Quelle freigesetzte Primärelektronen aus einem die Detektorkammer durchströmenden Hilfsgas ("make up"-Gas, hier Stickstoff) Sekundärelektronen freisetzen und diese zwischen zwei Elektroden einen Grundstrom bilden. Gelangt nun eine Substanz mit hoher Elektronenaffinität in die Kammer, verringert sich der Grundstrom und wird kompensiert. Diese Kompensation wird auf einem Schreiber als Signal dargestellt und ist im unteren Konzentrationsbereich proportional zur Substanzmenge.

Zusammenfassend, die verwendeten apparativen Daten :

Gaschromatograph	:	Carlo Erba actovap Serie 4160
Injektor	:	Split-/Splitless, Splitstrom = 11 ml/min, Septumspülung = 4,9 ml/min; während der Injektion Splitless-Betrieb
Detektor	:	ECD mit ^{63}Ni als radioaktive Quelle
Integrator	:	Shimadzu C-R6A, parallel mit Nelson PC- Auswertesystem
Trennsäule	:	Poraplot Q mit nachgeschalteter Par- tikeltrap (Firma Chrompack), l = 24 m, i.D. = 0,53 mm, d = 20 μm
Make up-Gas	:	Stickstoff gereinigt über OMI-1, Gasfluß = 44,5 cm/sec
Trärgas	:	Helium gereinigt über OMI-1 und LN ₂ - Kühlfalle, Gasfluß = 14,5 cm/sec
Temperatur- programm	:	50°C isotherm 5min, 5°C/min bis 220°C, 220°C isotherm 21 min, Dauer 60 min

2.1.3.1.2. Eichung und Nachweisgrenze

Mit der purge- and trap-Methode wurden 12 leichtflüchtige Halogenverbindungen untersucht. Im einzelnen waren dies die Bromverbindungen: Methylbromid, Dibrommethan, Bromoform, Bromethan, 1,2-Dibromethan, Bromchlormethan, Dichlorbrommethan, Dibromchlormethan und die Jodverbindungen: Methyljodid, Dijodmethan, Jodethan und Chlorjodmethan. Bis auf Methyljodid konnten alle anderen Verbindungen auf der Poraplot Q-Säule getrennt werden (Abbildung 12). Methyljodid ließ sich trotz Variation der Trärgasgeschwindigkeit und des Temperaturprogramms nicht von Methylenchlorid und Trichlorfluormethan separieren, so daß eine Quantifizierung in den Wasserproben nicht möglich war.

Zur Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen wurden externe Eichstandards und Mehrpunkteichung eingesetzt. Alle gesuchten Verbindungen waren als Reinsubstanz (p.A.) im Handel (Firma Merck und Aldrich) erhältlich. Zur Herstellung der Eichlösungen wurden Stammlösungen durch Einwaage der Reinsubstanzen in Methanol (LiChroSolv, Firma Merck) angefertigt. Die gravimetrische Herstellung hat gegenüber der volumetrischen den Vorteil des kontaminationsfreien Arbeitens und des genaueren Einwiegens mit Hilfe einer Analysenwaage (Genauigkeit 0,0001 g).

- 1 - CH_3Cl
- 2 - CF_2Cl_2 (F12)
- 3 - CH_3Br
- 4 - $\text{CH}_3\text{I} + \text{CFCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$
- 5 - EtBr
- 6 - CH_2BrCl
- 7 - EtI
- 8 - CCl_4
- 9 - CH_2Br_2
- 10 - CHBrCl_2
- 11 - CH_2ClI
- 12 - C_2Cl_4
- 13 - CHBr_2Cl
- 14 - 1,2-EtBr₂
- 15 - CHBr_3
- 16 - CH_2I_2

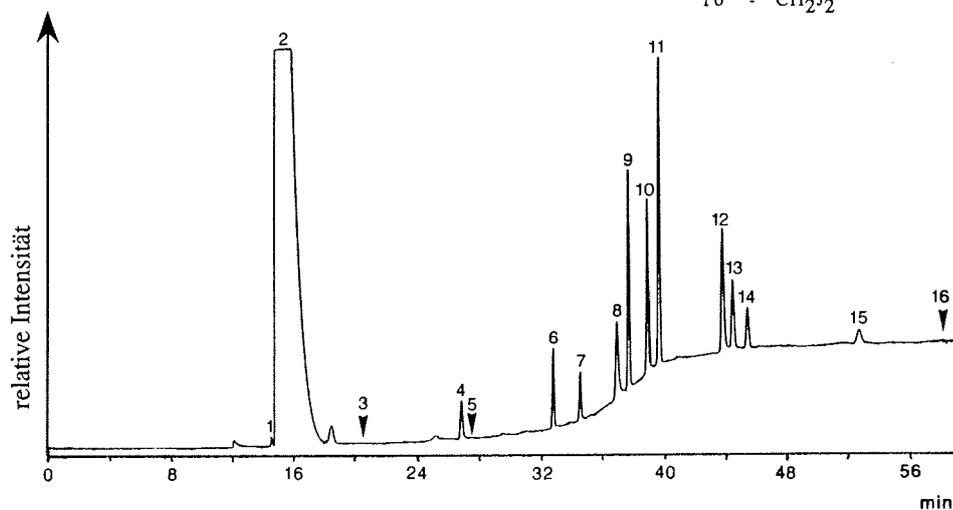


Abb. 12: Trennung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen auf der Poraplot Q-Säule ($d = 20 \mu\text{m}$); Eichstandard: $100 \text{ pg}/\mu\text{l}$ in Methanol

Aus den Stammlösungen wurden durch Verdünnen entsprechende Eichstandards im Konzentrationsbereich von 10 - 150 pg/ μ l angefertigt. Die Lagerung der Eichlösungen erfolgte in Glasgefäßen mit Teflonverschlüssen (Mininert, Firma Chrompack) unter Lichtausschluß im Kühlschrank.

Da Methylbromid bei Raumtemperatur gasförmig ist, wurde die Kalibrierung mit Hilfe eines für jede Eichung neu angesetzten Eichgases durchgeführt. Durch Vergleich der relativen und absoluten Retentionszeiten der Substanzen (Tabelle 2) der Eichchromatogramme mit den Probenchromatogrammen konnten die gesuchten Verbindungen identifiziert werden, während die Quantifizierung über den Peakflächenvergleich erfolgte.

Tab. 2: Relative und absolute Retentionszeiten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe auf der Poraplot Q-Säule

Substanz	mittlere relative Retentionszeit ¹⁾ [min]	mittlere absolute Retentionszeit [min]	Genauigkeit ²⁾ (n=5) [min]
CH ₃ Br	-16,34	20,37	0,02
EtBr	-9,08	27,63	0,04
CH ₂ BrCl	-3,91	32,80	0,03
EtI	-2,19	34,52	0,04
CCl ₄	0	36,71	0,04
CH ₂ Br ₂	0,90	37,61	0,04
CHBrCl ₂	2,12	38,83	0,03
CH ₂ ClI	2,79	39,50	0,05
CHBr ₂ Cl	7,59	44,30	0,04
1,2-EtBr ₂	8,33	45,04	0,08
CHBr ₃	15,70	52,41	0,12
CH ₂ I ₂	20,97	57,68	0,08

¹⁾ bezogen auf CCl₄

²⁾ Genauigkeit (= relative Standardabweichung) für die relative Retentionszeit

Mit ein entscheidendes Kriterium für die Empfindlichkeit einer Methode ist die Detektionsgrenze für die untersuchten Verbindungen. Sie ist abhängig von der Empfindlichkeit des Detektor für die Einzelsubstanzen und dem Säulenbluten (Ablösung der Phase

während der Messung). Je stärker eine Säule blutet, desto stärker ist ihr Basislinienrauschen im Detektor und damit verbunden ein schlechteres Signal-/Rauschverhältnis. In Abbildung 13 ist die Empfindlichkeit des ECD für die Einzelsubstanzen dargestellt.

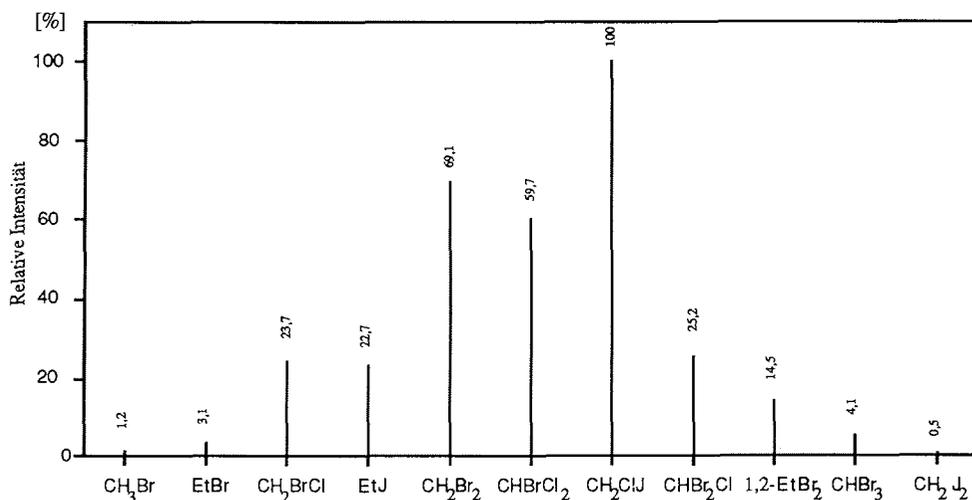


Abb. 13: Relative Signalintensitäten halogener Kohlenwasserstoffe im ECD bezogen auf 100 pg Substanzmenge

Zum Vergleich der Signalintensitäten wurden die verschiedenen Halogenkohlenwasserstoffe und ihre Signalhöhen umgerechnet auf eine Konzentration von 100 pg Substanz pro μl Lösungsmittel. Chlorjodmethan wurde dabei als Verbindung mit der stärksten Signalintensität gleich 100 % gesetzt.

Aus dem Vergleich ist ersichtlich, daß Verbindungen wie Methylbromid, Ethylbromid, Bromoform und Dijodmethan mit ihrer geringen ECD-Empfindlichkeit schlechter nachzuweisen sind, wogegen Chlorjodmethan und Dibrommethan auch in kleineren Mengen gut zu detektieren sind.

Unter Berücksichtigung eines Signal-/Rauschverhältnisses von 3 : 1 ergaben sich für die verwendete Poraplot Q-Säule die in Tabelle 3 aufgeführten Nachweisgrenzen.

Tab. 3: Nachweisgrenzen der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe auf Poraplot Q-Säule im ECD

Substanz	Nachweisgrenze ¹⁾ [pg]
CH ₃ Br	12,4
EtBr	4,5
CH ₂ BrCl	0,69
EtJ	1,24
CH ₂ Br ₂	1,09
CHBrCl ₂	1,04
CH ₂ ClJ	0,69
CHBr ₂ Cl	2,9
1,2-EtBr ₂	4,7
CHBr ₃	12,6
CH ₂ J ₂	60,9

¹⁾ Nachweisbare Menge auf Poraplot Q-Säule (d = 20 µm)

2.1.3.1.3. Wiederfindung und Reproduzierbarkeit

Um über die Genauigkeit einer Methode eine Aussage machen zu können, ist es notwendig, die Höhe der Substanzverluste während des "Purge"-Vorganges zu überprüfen, bzw. die Menge an Substanz zu ermitteln, die mit einem bestimmten "Purge"-Gasvolumen bei definiertem Wasserprobenvolumen und "Purge"-Dauer ausgetrieben werden. Die daraus resultierenden Wiederfindungsraten dienen zur Abschätzung der "Purge"-Effektivität und müssen bei der Berechnung der Substanzkonzentrationen in den Wasserproben berücksichtigt werden.

Als erstes wurde untersucht, ob beim Ausfrieren der Verbindungen auf der Fokussierschleife Verluste auftraten. Dazu wurde eine methanolische Eichlösung der gesuchten Substanzen einerseits direkt auf die Trennsäule aufgegeben und andererseits erfolgte zunächst das Ausfrieren auf der Fokussierschleife mit Flüssigstickstoff für 30 min und anschließend mittels Thermo-desorption die Aufgabe auf die Trennsäule. Die Ergebnisse der

beiden Verfahren sind in Abbildung 14 wiedergegeben und zeigen, daß der Einsatz der Fokussierschleife zu keinerlei Substanzverlusten führte.

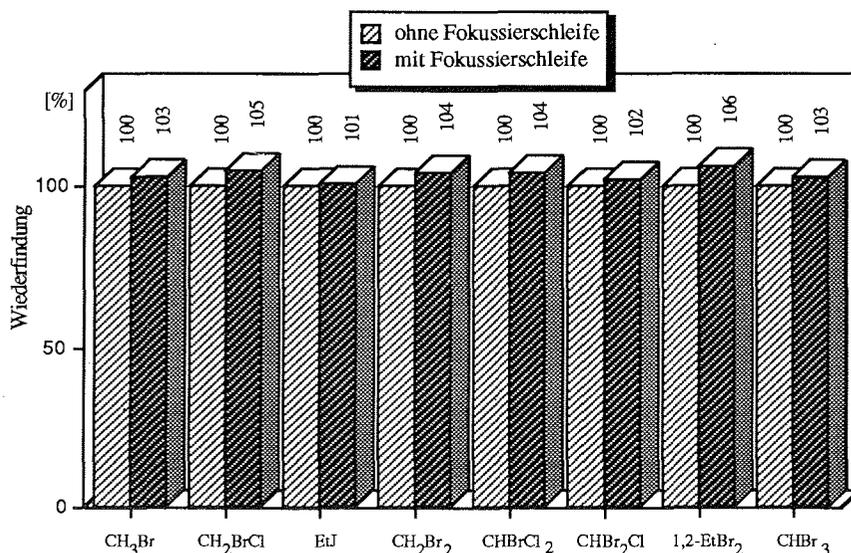


Abb. 14: Vergleich zwischen Direktinjektion und vorheriger Kryofokussierung einer methanolischen Eichlösung

Zur Eichung der "Purge"-Apparatur wurden 50 ml einer Wasserprobe in die "Purge"-Flasche überführt und mit 1 µl methanolische Eichlösung versetzt. Als Wasserprobe wurde das für Algenkulturen verwendete Seewasser genommen, um möglichst die gleiche Matrix wie bei den eigentlichen Proben einzusetzen. Das Seewasser wurde zur Entfernung eventuell vorhandener Störsubstanzen vor der Zugabe der Eichlösung mit Helium durchströmt (100 ml/min Helium, für 1 Std.). Die Austreibung der Verbindungen wurde mit 50 ml/min Helium für 30 min durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Wiederfindungsraten für diese Methode. Der Vergleich erfolgte auch hier mit einer direkt injizierten Eichlösung.

Tab. 4: Wiederfindungsraten für die purge- and trap-Methode, ermittelt mit Hilfe einer Eichlösung

Substanz	Gesamt-wiederfindung ¹⁾ [%]
CH ₂ BrCl	99
EtJ	111
CH ₂ Br ₂	108
CHBrCl ₂	98
CH ₂ ClJ	105
CHBr ₂ Cl	101
1,2-EtBr ₂	96
CHBr ₃	82
CH ₂ I ₂	79

¹⁾ nach fünfmaligem Purgen

Es zeigte sich dabei, daß es zu praktisch keinen Substanzverlusten durch Adsorptionseffekte innerhalb des "Purge"-Bereiches kommt. Für Methylbromid wurde keine Wiederfindungsrate ermittelt, da es sich aufgrund seines bei Raumtemperatur gasförmigen Charakters nicht im Seewasser quantitativ lösen ließ.

Die Ermittlung der Wiederfindungsraten nach einmaligem "Purgen" der Wasserproben wurde nicht mit Hilfe einer Eichlösung durchgeführt, sondern direkt über eine Wasserprobe. Die Probe wurde dazu so oft "gepurged", bis sich keine der gesuchten Verbindungen mehr nachweisen ließen. Die Berechnung der "Purge"-Effektivität erfolgte nach einer Formel von Simmonds et al. (1984):

$$\text{Effektivität [\%]: } E = \frac{A}{A + B + C + \dots} \cdot 100$$

A = Peakfläche/Höhe 1. Purgen

B = Peakfläche/Höhe 2. Purgen

C = Peakfläche/Höhe 3. Purgen

Die dadurch erhaltenen Wiederfindungsraten entsprechen der tatsächlichen Purge-Effektivität beim Analysieren einer Wasserprobe. Vergleiche mit der Bestimmung mit Hilfe einer

Eichlösung zeigten Unterschiede in den Substanzwiederfindungsraten (Tabelle 5). Die Ursachen für diese Abweichungen liegen wahrscheinlich in der ungleichmäßigeren Verteilung der Verbindungen in der Wasserprobe bei Verwendung einer Eichlösung und der Bildung von Substanz/Lösungsmittel-Clustern begründet.

Tab. 5: Wiederfindungsraten für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (aus 50 ml Wasserprobe, "gepurged" mit 50 ml/min Helium für 30 min)

Substanz	Wiederfindungsrate ("purgen" einer Wasserprobe) [%]	Wiederfindungsrate ("purgen" einer Eichlösung ¹⁾) [%]
CH ₂ BrCl	65	85
EtJ	25	98
CH ₂ Br ₂	52	73
CHBrCl ₂	73	95
CH ₂ ClJ	53	74
CHBr ₂ Cl	61	79
1,2-EtBr ₂	37	65
CHBr ₃	36	63
CH ₂ J ₂	39	59

1) 1 µl Eichlösung in "vorgepurgetem" Wasser

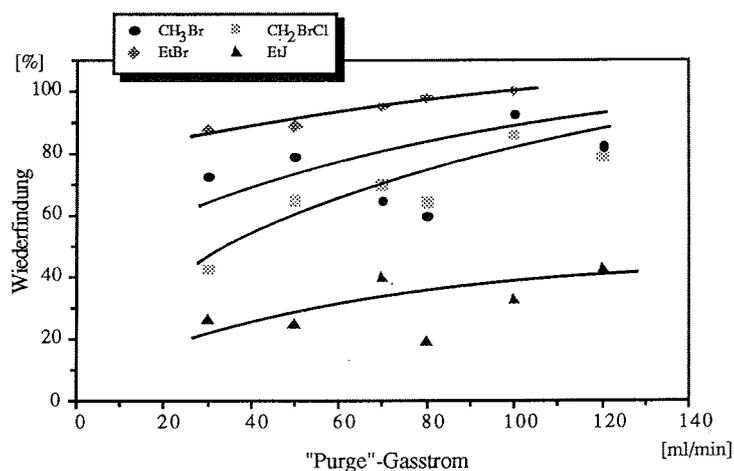


Abb. 15a: "Purge"-Effektivität für CH₃Br, EtBr, CH₂BrCl und EtJ bei unterschiedlichen Gasflüssen

Um die optimalen Wiederfindungsraten für ein Probenvolumen von 50 ml und einer "Purge"-Dauer von 30 min herauszufinden, wurde die "Purge"-Effektivität für verschiedene "Purge"-Gasflüsse ermittelt (Abbildung 15a-c).

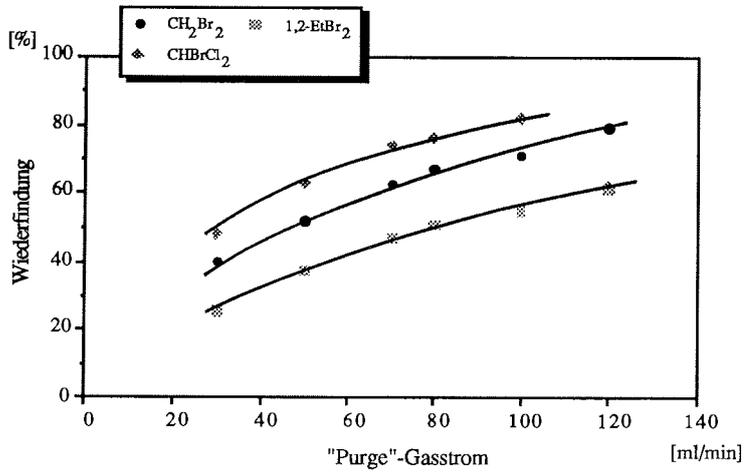


Abb. 15b: "Purge"-Effektivität für CH₂Br₂, CHBrCl₂ und 1,2-EtBr₂ bei unterschiedlichen Gasflüssen

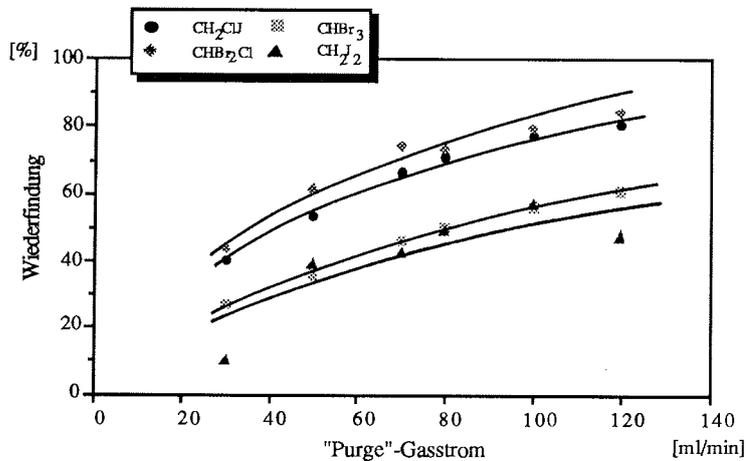


Abb. 15c: "Purge"-Effektivität für CH₂ClJ, CHBr₂Cl, CHBr₃ und CH₂J₂ bei unterschiedlichen Gasflüssen

Die Grafiken zeigen einen Anstieg der Effektivität mit zunehmendem Gasfluß. Die Grenzen der möglichen Gasflüsse sind dabei durch ein Zufrieren der Fokussierschleife durch mitgerissenes Wasser gesetzt (trat vereinzelt ab einem Gasfluß von 100 ml/min auf). Für die Analyse der Wasserproben erwies sich ein Gasfluß von 80 ml/min als günstig, da er einen guten Kompromiß zwischen einer hohen Wiederfindungsrate und dem Nichtzufrieren der Fokussierschleife darstellt.

In Tabelle 6 sind die Wiederfindungsraten für einen "Purge"-Gasfluß von 80ml/min Helium wiedergegeben.

Tab. 6: Substanzwiederfindungsraten für das "Purgen" von Wasserproben (50 ml Seewasserprobe, "gepurged" mit 80 ml/min Helium für 30 min)

Substanz [%]	Wiederfindung [%]	Genauigkeit [%]	Einzelmessungen (n=4) [%]			
CH ₃ Br ¹⁾	59	2,8	60	-	56	63
EtBr	97	0,8	98	97	98	96
CH ₂ BrCl	63	1,4	63	63	65	61
EtJ ¹⁾	28	8,5	19	32	21	40
CH ₂ Br ₂	67	1,5	67	69	68	65
CHBrCl ₂	75	1,5	71	75	78	74
CH ₂ ClJ	71	2,9	71	71	68	76
CHBr ₂ Cl	71	3,4	73	73	65	66
1,2-EtBr ₂	54	2,2	51	54	55	57
CHBr ₃	49	2,2	50	49	53	47
CH ₂ J ₂	46	2,5	49	43	46	-

¹⁾ siehe auch nachfolgenden Text

n = Anzahl der Wasserproben

Die Abnahme der Substanzkonzentration in einer Seewasserprobe beim "Purgen" zeigt sehr gut Abbildung 16. Auffallend dabei sind die Abnahmeraten für die Verbindungen Methylbromid und Ethyljodid.

Bei Ethyljodid nimmt die Wiederfindung mit jedem "Purgen" nicht kontinuierlich ab, sondern weist Schwankungen auf. Teilweise

ist sie beim nachfolgenden "Purgen" sogar höher als beim ersten Male. Dieses und auch die starken Schwankungen in der "Purge"-Effektivität bei unterschiedlichen Gasflüssen (Abbildung 15a) läßt vermuten, daß gleichzeitig mit Ethyljodid eine andere unbekannte Verbindung eluiert wird und es dadurch zu Substanzüberlagerungen kommt. Da sich dieses und eine genaue Wiederfindungsrate nicht ermitteln ließ, wurde auf eine Quantifizierung von Ethyljodid verzichtet.

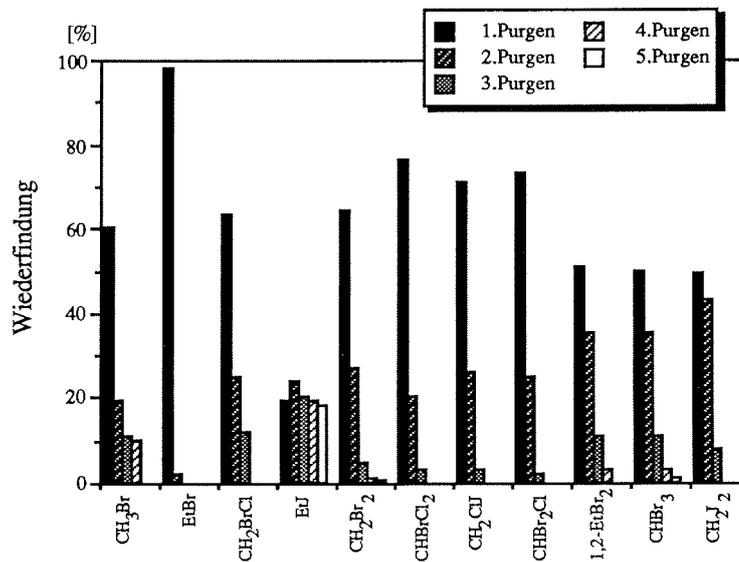


Abb. 16: Substanzabnahme bei mehrmaligem "Purgen" einer Seewasserprobe (50 ml Probenvolumen, gepurged mit 80 ml/min Helium für 30 min)

Bei Methylbromid stellte sich das Problem, daß auf eine Wiederfindung nach dem ersten "Purgen" keine kontinuierliche Substanzabnahme folgte, sondern die Wiederfindungsrate nahezu konstant blieb (Abbildung 17).

Eine Probe wurde nach dem "Purgen" für 12 Std. (über Nacht) stehengelassen und danach noch zweimal "gepurged". Dabei zeigte sich ein deutlicher Anstieg in der Wiederfindung für Methylbromid und danach wieder ein Abfall in den Bereich der vorher ermittelten

Wiederfindung. Bei den anderen Proben betragen die Zeiträume zwischen zwei "Purge"-Vorgängen ca. 1 Std.

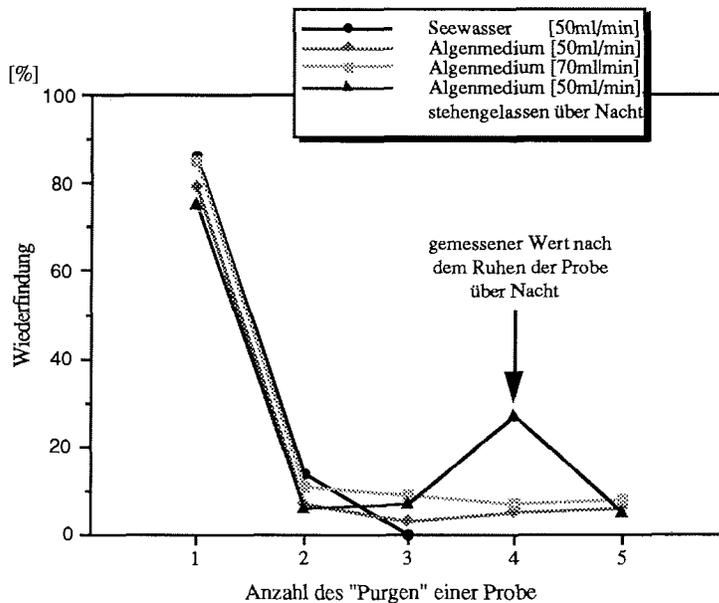


Abb. 17: Wiederfindung von Methylbromid beim "Purgen" verschiedener Proben mit definierten "Purge"-Gasflüssen

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß nach der Austreibung der Hauptmenge des Methylbromids ein Teil im Seewasser zur Gleichgewichtseinstellung neu freigesetzt wird, z.B. durch chemische Neubildung oder Halogenaustauschreaktionen. Eine andere Möglichkeit wäre, daß von den Algen abgegebene Makromoleküle Methylbromid einlagern und wieder abgeben können, ähnlich wie es z.B. für polychlorierte Biphenyle beobachtet wurde (Lara et al., 1989)

Der Effekt trat allerdings nur bei Methylbromid auf und auch nur beim "Purgen" von Wasserproben, in denen zuvor Algen inkubiert waren. Bei der Untersuchung von Seewasserproben vor der Algeninkubation wurde dieses Phänomen nicht beobachtet. Dort

konnte in der Regel nach dem zweiten "Purgen" kein Methylbromid mehr nachgewiesen werden.

Zur Quantifizierung dieser Verbindung wurde deshalb die beim "Purgen" von unbenutztem Seewasser mit 80 ml/min Helium ermittelte Wiederfindungsrate verwendet. Sie betrug 92 % mit einer relativen Standardabweichung von 1,2 %.

2.1.3.2. Extraktionsmethode

2.1.3.2.1. Gaschromatographischer Nachweis

Aufgrund der bei einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln auftretenden Verluste an sehr leichtflüchtigen Verbindungen, wurden mit der hier eingesetzten Methode nur ein Teil der bei der purge- and trap-Methode nachweisbaren Verbindungen analysiert.

Nach dem Ausschütteln der Wasserprobe mit n-Pentan werden je nach Konzentration der Verbindungen in dem Extrakt bis zu 20 µl über einen "on column"-Injektor direkt auf die Trennsäule aufgegeben. Die Trennung erfolgte auf einer 28 m langen Kapillarsäule (DB-1, Belegung: 100 % Dimethylpolysiloxan, i.D. = 0,32 mm, d = 1 µm, Firma Supelco), der eine unbelegte Kapillarsäule (i.D. = 0,53 mm), als "Retention-gap", vorgeschaltet war. Bei der on column-Injektionstechnik sind die Probenaufgabetemperatur und die Säulenangangstemperatur identisch und liegen nahe dem Siedepunkt des Lösungsmittels. Dadurch lassen sich große Probenvolumina aufgeben, ohne daß es zu einem plötzlichen Verdampfen des Lösungsmittels und dadurch bedingten Substanzverlusten durch Rückstoß kommt (Schomburg, 1986).

Nach der Auftrennung der Verbindungen auf der Kapillarsäule erfolgte ihre Detektion mit Hilfe eines EC-Detektors und die Integration über ein Nelson PC-Auswertesystem.

Zusammenfassend die verwendeten gaschromatographischen Parameter:

GC	: Siemens Sichromat 2
Injektor	: on column-Injektor, pressluftbetrieben
Detektor	: ECD mit ^{63}Ni als radioaktive Quelle
Integrator	: Nelson PC-Auswertesystem
Trennsäule	: DB-1 (Firma Supelco), $l = 28 \text{ m}$, i.D. = 0,32 mm, $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$, mit vorgeschalteter Retention-gap, $l = 10 \text{ m}$, i.D. = 0,53 mm
Make up-Gas	: über OMI-1 gereinigter Stickstoff, Gasfluß = 42 ml/min
Trägergas	: Stickstoff, über OMI-1 vorgereinigt, Gasfluß = 15,8 cm/sec
Temperaturprogramm	: 40 °C isotherm 15 min, 5 °C/min bis 150 °C, Dauer = 37 min

2.1.3.2.2. Eichung und Nachweisgrenze

Mit der Extraktionsmethode wurden sieben verschiedene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe untersucht: Dibrommethan, Bromoform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, 1,2-Dibromethan, Chlorjodmethan und Dijodmethan. Alle Substanzen konnten mit der verwendeten Säule gut getrennt werden (Abbildung 18).

Die Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen wurde über externe Eichstandards und Mehrpunkteichung durchgeführt. Alle gesuchten Verbindungen waren als Reinsubstanzen im Handel erhältlich (Firma Merck und Aldrich). Die Eichstandards wurden durch Verdünnung von zuvor gravimetrisch hergestellten methanolischen Stammlösungen in n-Pentan angefertigt. Der Konzentrationsbereich betrug zwischen 50 und 100 pg/ μl . Die Lagerung erfolgte wiederum in Glasflaschen mit Teflonverschlüssen (Mininert, Firma Chrompack) unter Lichtausschluß im Kühlschrank. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des n-Pentans (Siedepunkt = 35 °C) mußten die Eichlösungen jede Woche neu angesetzt werden.

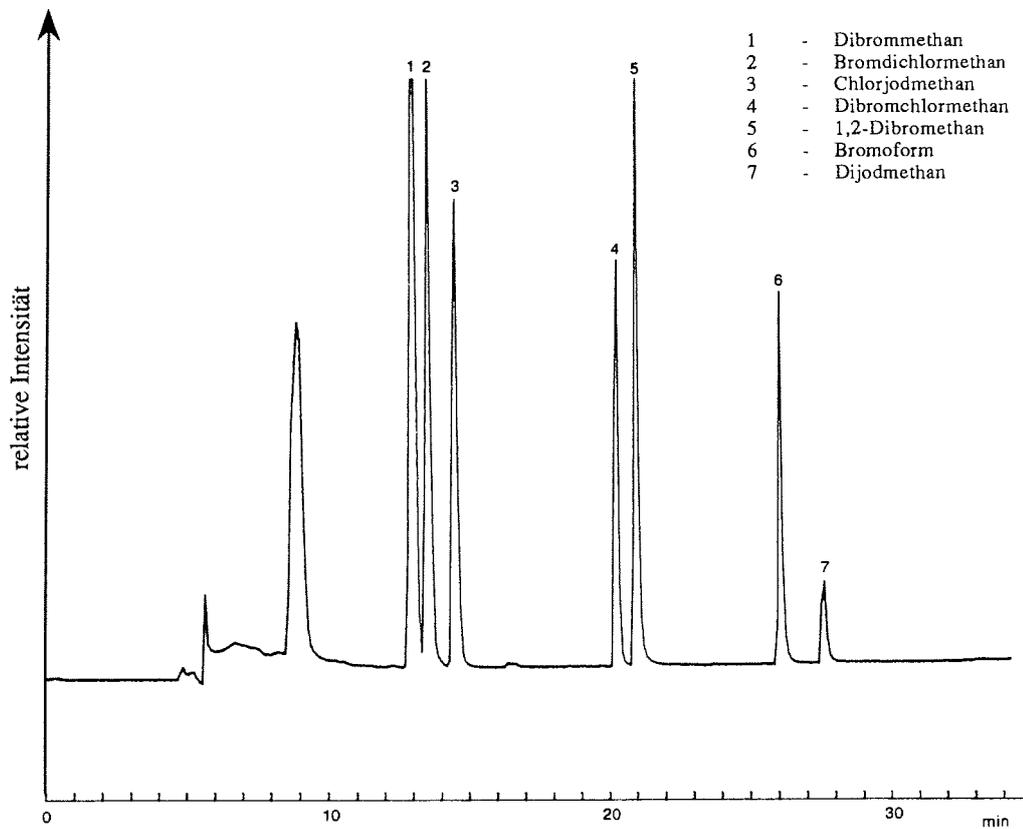


Abb. 18: Trennung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen auf DB-1 mit "Retention-gap".
 Chromatogramm eines pentanischen Eichstandards
 (100 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$)

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte über den Vergleich der Retentionszeiten der Proben und Eichstandards (Tabelle 7), die Quantifizierung durch Peakflächenvergleich.

Die Empfindlichkeit einer Methode ist unter anderem abhängig von der Detektionsgrenze der Substanzen in dem verwendeten gaschromatographischen System.

Tab. 7: Relative und absolute Retentionszeiten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe auf Trennsäule DB-1

Substanz	mittlere relative Retentionszeit ¹⁾ [min]	mittlere absolute Retentionszeit [min]	Genauigkeit ²⁾ (n=3) [min]
CH ₂ Br ₂	-5,23	11,98	0,07
CHBrCl ₂	-4,75	12,46	0,05
CH ₂ Cl ₂	-3,94	13,27	0,02
CBrCl ₃	0	17,21	-
CHBr ₂ Cl	1,66	18,87	0,04
1,2-EtBr ₂	2,33	19,54	0,06
CHBr ₃	7,14	24,35	0,13
CH ₂ I ₂	8,54	25,75	0,14

1) bezogen auf CBrCl₃ als interner Standard

2) Genauigkeit (= relative Standardabweichung) bezogen auf die relative Retentionszeit

Die Detektionsgrenze wiederum wird beeinflusst durch das Basislinienrauschen der Säule und der Response der Verbindungen im ECD. Abbildung 19 zeigt die bei der Extraktion im ECD erhaltenen Signalintensitäten der untersuchten Verbindungen.

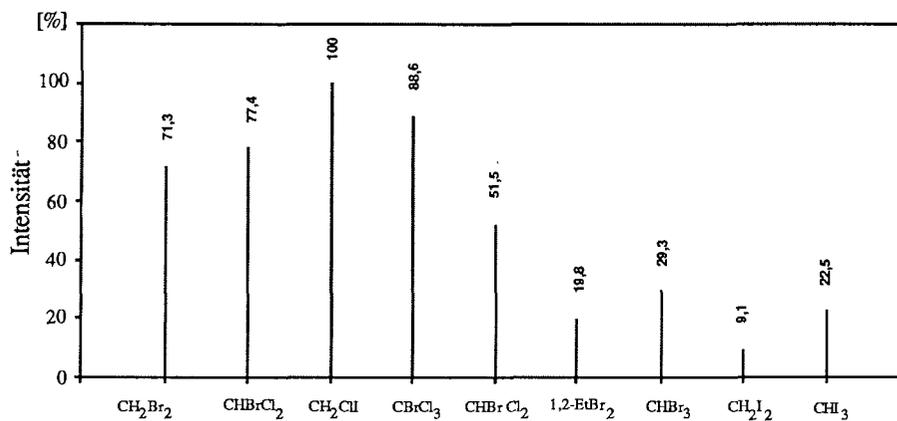


Abb. 19: Relative Signalintensitäten halogenierter Kohlenwasserstoffe im ECD bezogen auf 100 pg Substanzmenge

Die Intensitäten wurden umgerechnet auf 100 pg Substanzmenge pro μl Lösungsmittel und bezogen auf Chlorjodmethan als die Verbindung mit der höchsten Signalintensität. Unter Berücksichtigung eines Signal/Rauschverhältnisses von 2 : 1 ergaben sich für die on column-Injektion die in Tabelle 8 aufgeführten Nachweisgrenzen.

Tab. 8: Nachweisgrenzen einiger leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe für die Extraktionsmethode

Substanz	Nachweisgrenze ¹⁾ [pg]
CH ₂ Br ₂	0,7
CHBrCl ₂	0,45
CH ₂ ClI	0,35
CBrCl ₃	0,5
CHBr ₂ Cl	1,05
1,2-EtBr ₂	1,2
CHBr ₃	1,35
CH ₂ I ₂	1,9

¹⁾ Nachweisbare Menge auf DB-1-Säule (d = 1 μm)

2.1.3.2.3. Wiederfindung und Reproduzierbarkeit

Zur Ermittlung der Genauigkeit der verwendeten Methode müssen die Substanzverluste, die bei der Extraktion auftreten, ermittelt werden. Die daraus resultierenden Wiederfindungsraten dienen zur Abschätzung der Effektivität und müssen bei der Berechnung der Substanzkonzentrationen in den Wasserproben berücksichtigt werden.

In Tabelle 9 sind die für die Extraktion mit n-Pentan ermittelten Wiederfindungsraten aufgeführt. Zum Vergleich wurden die von Abrahamsson und Klick (1990) veröffentlichten Werte angegeben.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Eignung der Methode zur Untersuchung von Wasserproben auf die aufgeführten Substanzen.

Tab. 9: Wiederfindungsraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der Extraktion von Wasserproben

Substanz [%]	Wiederfindung [%]	Genauigkeit ¹⁾ [%]	Literatur ²⁾ [%]	Einzelmessungen (n=5)				
CH ₂ Br ₂	28	2	36	29	25	27	28	31
CHBrCl ₂	53	4	52	56	49	50	53	59
CH ₂ Cl ₂	38	4	41	44	39	35	34	39
CBrCl ₃	97	5	-	104	64	62	95	113
CHBr ₂ Cl	64	5	55	71	65	59	60	67
1,2-EtBr ₂	55	4	-	60	55	51	51	58
CHBr ₃	69	3	59	71	69	64	69	71
CH ₂ I ₂	60	2	55	62	61	57	60	59
CHI ₃	81	18	-	76	111	81	64	73

¹⁾ Genauigkeit = relative Standardabweichung

n = Anzahl der Wasserproben

²⁾ Abrahamsson und Klick (1990)

2.1.3.3. Vergleich purge- and trap- und Extraktionsmethode

Zur Abschätzung der Effektivität und auch im Hinblick auf eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Verfahren erzielt wurden, sollen die Nachweisgrenzen und die Empfindlichkeiten der beiden Methoden gegenübergestellt werden.

Die Nachweisgrenzen und die daraus resultierenden Empfindlichkeiten hängen ab von Probenmenge, Injektionsvolumen, Wiederfindungsrate, Signal/Rauschverhältnis der Säule und von der Empfindlichkeit des ECD. Eine Veränderung einer dieser Parameter kann schon zu einer Beeinflussung der Empfindlichkeit der Methode führen.

Tab. 10: Nachweisgrenzen für die purge- and trap- und Extraktionsmethode

Substanz	Nachweisgrenzen ¹⁾ purge and trap [ng/l]	Nachweisgrenzen ¹⁾ Extraktion [ng/l]
CH ₃ Br	0,27	n.b.
EtBr	0,093	n.b.
CH ₂ BrCl	0,022	n.b.
EtJ	0,089	n.b.
CH ₂ Br ₂	0,033	1,25
CHBrCl ₂	0,028	0,17
CH ₂ ClJ	0,02	0,46
CHBr ₂ Cl	0,082	0,82
1,2-EtBr ₂	0,174	1,1
CHBr ₃	0,514	0,97
CH ₂ J ₂	2,65	1,58

¹⁾ incl. Wiederfindungsrate

n.b. = nicht bestimmbar

Die in dieser Arbeit für die Methoden verwendeten Parameter und Geräte ergaben für die gesuchten Verbindungen die in Tabelle 10 aufgelisteten Nachweisgrenzen.

Die purge- and trap-Methode ist gegenüber dem Extraktionsverfahren teilweise bis zum Faktor 37 empfindlicher. Der Unterschied wird allerdings zu den schwererflüchtigen Verbindungen hin geringer; bei Dijodmethan ist die Extraktionsmethode sogar empfindlicher.

Eine mögliche Ursache liegt in der verwendeten Poraplot Q-Trennsäule begründet. Durch das poröse Material und die hohe Schichtdicke kann es aufgrund schlechter Trennung von der stationären Phase zu Verlusten an schwererflüchtigen Verbindungen kommen.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Untersuchung einer Algenprobe nach den beiden Methoden aufgeführt.

Aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeiten treten Abweichungen zwischen den erhaltenen Ergebnissen beider Methoden auf. Die Werte lassen sich jedoch miteinander

vergleichen, wobei die auftretenden Abweichungen bei der Interpretation berücksichtigt werden müssen.

Tab. 11: Untersuchung einer Algenprobe nach der purge- and trap- und Extraktionsmethode

Substanz	purge and trap [ng/g AFG x Tag]	Genauigkeit ¹⁾ [%]	Extraktion [ng/g AFG x Tag]	Genauigkeit ¹⁾ [%]	Abweichung ²⁾ [%]
CH ₃ Br	2,17	12,2	n.b.	n.b.	n.b.
EtBr	398	1,1	n.b.	n.b.	n.b.
CH ₂ BrCl	1,17	2,8	n.b.	n.b.	n.b.
EtJ	1,96	26,1	n.b.	n.b.	n.b.
CH ₂ Br ₂	38,4	2,5	28,0	2,5	27
CHBrCl ₂	0,56	0,05	0,6	4,6	7
CH ₂ ClJ	0,58	1,3	-	-	-
CHBr ₂ Cl	10,0	1,6	7,3	4,2	27
1,2-EtBr ₂	31,1	4,1	21,4	6,1	31
CHBr ₃	1008	2,6	928	4,1	2
CH ₂ J ₂	25,0	4,3	24,0	12,1	6

1) Genauigkeit = relative Standardabweichung für n = 4 Messungen

2) Abweichung der Extraktionsmethode von der purge- and trap-Methode
n.b. = nicht bestimmbar

Es zeigt sich, daß die purge- and trap-Methode für die Analyse leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen geeigneter ist. Das Extraktionsverfahren kann genutzt werden, wenn die örtlichen Gegebenheiten den Einsatz der purge- and trap-Methode nicht gestatten.

2.1.3.4. Massenspektrometrische Untersuchungen

Zur weiteren Absicherung der mittels gaschromatographischer Methoden und EC-Detektion erhaltenen Ergebnisse wurden einige Wasserproben massenspektrometrisch untersucht.

Zum Einsatz kam eine Kombination aus gaschromatographischer Trennung und anschließender massenspektrometri-

scher Analyse mit einem direkt gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer (Finnigan MAT 1020) im Fullscan-Modus.

Die leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen wurden über ein purge- und trap-System aus den Wasserproben ausgetrieben und anschließend auf die Trennsäule überführt (Abbildung 20). Da die massenspektrometrische Detektion gegenüber der EC-Detektion unempfindlicher ist, wurden zur Substanzkonzentrierung bei der Algeninkubation eine größere Substanzmenge, eine längere Inkubationszeit sowie ein größeres Purge-Volumen eingesetzt.

Die Auswertung erfolgte über den Vergleich der signifikanten Isotopenmuster der einzelnen Verbindungen aus den Proben mit denen der Bibliotheksspektren. Bei zu schwacher Intensität der Peaks in den Massenspektren aufgrund zu geringer Substanzmenge in den Proben wurden die jeweiligen Massenchromatogramme zur Identifizierung herangezogen.

Die verwendeten Parameter für die GC-/MS-Analyse:

Analyse Wasserprobe	: 100 ml Wasserprobe "gepurged" für 30 min mit 50ml/min Helium; erste Kryofokussierung mit LN ₂ auf mit silanisierter Glaswolle gefülltem Glas-U-Rohr (i.D. = 8 mm), zweite Kryofokussierung mit LN ₂ auf gefülltem Edelstahlrohr (i.D. = 1 mm); Thermo-desorptionen mittels heißem Wasser (T = 80 °C)
Gaschromatograph	: Sigma 3 (Firma Perkin Elmer)
Trennsäule	: Poraplot Q (Firma Chrompack), l = 25 m, i.D. = 0,32 mm, d= 10 µm
Trägergas	: Helium, 100 kPa
Temperaturprogramm	: 50 °C isotherm 5 min, 5 °C/min bis 210 °C. 210 °C isotherm 20 min
Massenspektrometer	: Finnigan MAT 1020 Quadrupol, Workstation Finnigan MAT 1050; Ionisationsenergie 70 eV, Fullscan-Modus, Massenbereich 33 - 270 m/z

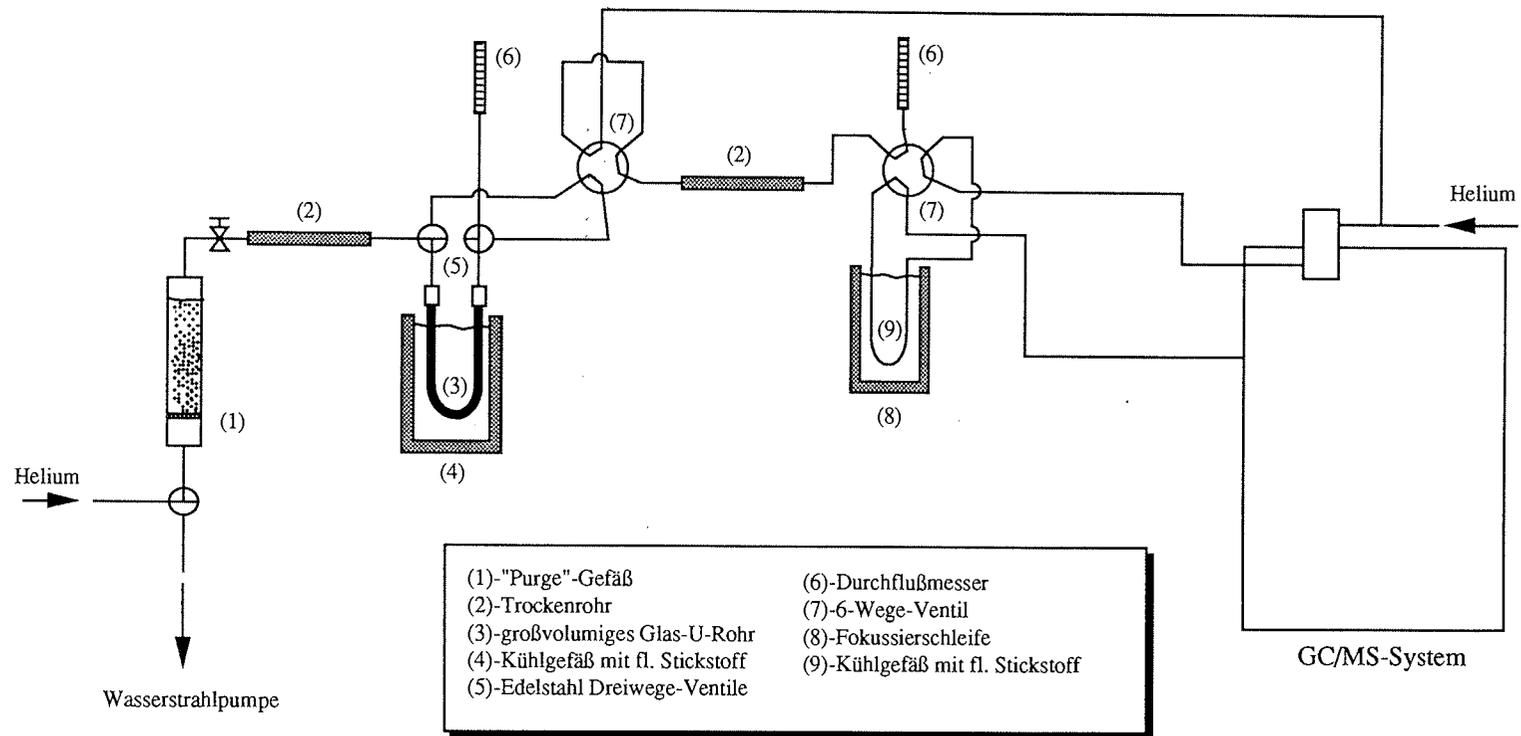


Abb. 20: Gaschromatographischer und Massenspektrometrischer Gesamtaufbau für Untersuchungen von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen in Wasserproben (Aufbau nach Oertel, 1992)

2.1.3.5. Zusammenfassung der verwendeten analytischen Parameter

Inkubation

Medium	:	angereichertes Seewasser über 0,2 µm GF/C-Filter gereinigt
Proben	:	0,2 - 2 g Frischalgen (Algenfeuchtgewicht)
Zeitraum	:	20 - 100 Std.

Purge- and trap

Probenvolumen	:	50 ml
"purgen"	:	30 min mit 80 ml/min nachgereinigtem Helium
Trocknung	:	K ₂ CO ₃ (vorgetrocknet), gekühlt auf 2 °C
"trappen"	:	Kryofokussierung auf gefüllter Edelstahlsäule (i.D. = 1 mm) mittels LN ₂
GC	:	Carlo Erba actovap Serie 4160 mit ECD (⁶³ Ni-Quelle), Shimadzu C-R6A-Integrator, Nelson PC-Auswertesystem
Trennung	:	Poraplot Q-Säule (l = 24 m, i.D. = 0,53 mm, d = 20 µm)
Trägergas	:	Helium, Gasfluß = 14,5 cm/sec
Temperaturprogramm	:	50 °C isotherm 5 min, 5 °C/min bis 220 °C, 220 °C isotherm 21 min
Analysendauer	:	60 min

Extraktion

Probe	:	100 ml
Extraktion	:	5 min mit 1 ml ultrareinem n-Pentan

Injektion	:	20 µl, on column
GC	:	Siemens Sichromat 2 mit ECD (⁶³ Ni-Quelle), Nelson PC-Auswertesystem
Trennung	:	DB-1-Säule (l = 28 m, i.D. = 0,32 mm, d = 1 µm) mit vorgeschalteter "Retention-gap"
Trägergas	:	Stickstoff, Gasfluß = 15,8 cm/sec
Temperaturprogramm	:	40 °C isotherm, 5 °C/min bis 150 °C
Analysendauer	:	37 min

2.1.4. Messung des Chlorophyllgehaltes von Makroalgen

Die Bestimmung des Chlorophyllgehaltes der untersuchten Makroalgen erfolgte nach einer von Inskeep und Bloom (1985) beschriebenen Methode. Dazu wurden jeweils zwei Stücke des Algenhüllus in ein verschraubbares Reagenzglas überführt und mit 5 ml gekühltem N,N-Dimethylformamid (N,N-DMF) überschichtet. Die Proben wurden abgedunkelt und bei 4 °C gelagert. Nach 1 - 3 Tagen waren die Thalli vollständig entfärbt. Die Chlorophyllextrakte zeigten eine über zwei Monate stabile Extinktion bei 647 nm und 664,5 nm.

Die erhaltenen Extrakte wurden nach 3 - 4 Tagen direkt im Photometer (Uvikon 820 Spektrophotometer, Firma Kontron) gegen N,N-DMF untersucht. Aus den erhaltenen Extinktionswerten ließen sich die Chlorophyllgehalte nach folgenden Formeln berechnen:

A. Für Grünalgen

- (1) Chlorophyll a = $[12,7 \times E_{664,5}] - [2,79 \times E_{647}]$
(2) Chlorophyll b = $[20,7 \times E_{647}] - [4,62 \times E_{664,5}]$
(3) Gesamtchlorophyll = $[17,9 \times E_{647}] - [8,08 \times E_{664,5}]$

B. Für Braun- und Rotalgen

Da Rot- und Braunalgen kein Chlorophyll b enthalten entfallen hier Gleichung (2) und (3). Der Term $[2,79 \times E_{647}]$ dient zur Berücksichtigung der Chlorophyll b-Adsorption und wird deshalb weggelassen.

- (4) Chlorophyll a = $[12,7 \times E_{664,5}]$

Die erhaltenen Werte [mg Chlorophyll / l N,N-DMF] aus den Gleichungen (1) - (4) wurden mit Gleichung (5) auf die eingesetzte Menge N,N-DMF und auf 1 g Algenfeuchtgewicht umgerechnet.

$$(5) \quad C = \frac{E \cdot v}{m}$$

- C = Chlorophyllgehalt in mg Chlorophyll pro Gramm Algenfeuchtgewicht
E = berechneten Chlorophyllgehalte aus Gleichung (1) - (4)
v = eingesetzte Menge an N,N-DMF in l
m = eingesetzte Probenmenge in g

2.2. Untersuchungsgebiete und untersuchte Makroalgen

2.2.1. Laborkulturen

Bei den untersuchten Algen handelt es sich um im Labor unter polaren Bedingungen bezüglich Temperatur, Licht und Nährstoffen aufgezogene und gehälterte Makroalgen aus den antarktischen und arktischen Regionen. Die von Wiencke (1990a/b) berichteten Beobachtungen über das Wachstumsverhalten von Kulturalgen und den in den Polarregionen wachsenden Freilandmakroalgen zeigten identische Ergebnisse. Das Verhalten der Kulturalgen in Bezug auf die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlen-wasserstoffe kann somit in guter Näherung mit den Freilandalgen verglichen werden. Berücksichtigen muß man allerdings, daß das Wachstum der Algen im Labor unter optimierten Bedingungen geschieht. In der Natur vorkommende, wachstumsein-schränkende Faktoren, wie Lichtmangel durch Schlechtwettertage und Eisbedeckung sowie Nährstoffmangel, treten bei den Kulturalgen nicht auf. Weiterhin werden die Kulturalgen an ihrer physischen Ausdehnung gehindert. Sie erreichen aufgrund des beschränkten Platzes in den Kulturgefäßen nicht die in der Natur vorkommenden Größen von bis zu mehreren Metern, sondern sind in der Regel nur wenige Zentimeter groß.

Untersucht wurden Kulturen folgende Makroalgen:

A. Braunalgen (Phaeophyta) - Antarktis (King George Island)

- + *Himantothallus grandifolius* (A. und E.S. Gepp) Zinova [Sporophyten, $\frac{3}{4}$ Jahr alt]; kultiviert bei 0 °C, 25 µmol, Simulationsraum
- + *Desmarestia anceps* Montagne [Sporophyten, 1 $\frac{3}{4}$ Jahr alt]; kultiviert bei 0 °C, 10 µmol, Simulationsraum
- + *Ascoseira mirabilis* Skottsberg [2 Jahre alt]; kultiviert bei 0 °C, 10 µmol, Simulationsraum

+ *Phaeurus antarcticus* Skottsberg [Sporophyten, 1/2 - 1 Jahr alt]; kultiviert bei 0°C, 25 µmol, Simulationsraum

B. Braunalgen (Phaeophyta) - Arktis (Spitzbergen)

+ *Laminaria saccharina* (L.) Lamouroux [Sporophyt, 5 Monate alt]; kultiviert bei 5 °C, 25 µmol, 18 : 6 Hell-Dunkelphase

C. Rotalgen (Rhodophyta) - Antarktis (King George Island)

+ *Iridaea cordata* Kütz. [ca.2Jahre alt]; kultiviert bei 0 °C, 25µmol, Simulationsraum

+ *Palmaria decipiens* (A. und E.S. Gepp) Kylin [männlicher Gametophyt, 1 Jahr alt]; kultiviert bei 0 °C, 25 µmol, Simulationsraum

D. Grünalgen (Chlorophyta) - Antarktis (King George Island)

+ *Urospora penicilliformis* (Roth) Areschoug [1/2 Jahr alt]; kultiviert bei 5 °C, 50 µmol, 18:6 Hell-Dunkelphase

+ *Acrosiphonia arcta* (Dillw.) J.Ag. [1/2 - 1 Jahr alt]; kultiviert bei 5 °C, 50 µmol, 18:6 Hell-Dunkelphase

E. Grünalgen (Chlorophyta) - Arktis (Grönland)

+ *Urospora penicilliformis* (Roth) Areschoug [1/2 Jahr alt]; kultiviert bei 5 °C, 50 µmol, 18:6 Hell-Dunkelphase

+ *Acrosiphonia arcta* (Dillw.) J.Ag. [1/2 - 1 Jahr alt]; kultiviert bei 5 °C, 50 µmol, 18:6 Hell-Dunkelphase

2.2.2. Arktische Region

2.2.2.1. Untersuchungsgebiet und untersuchte Algenarten

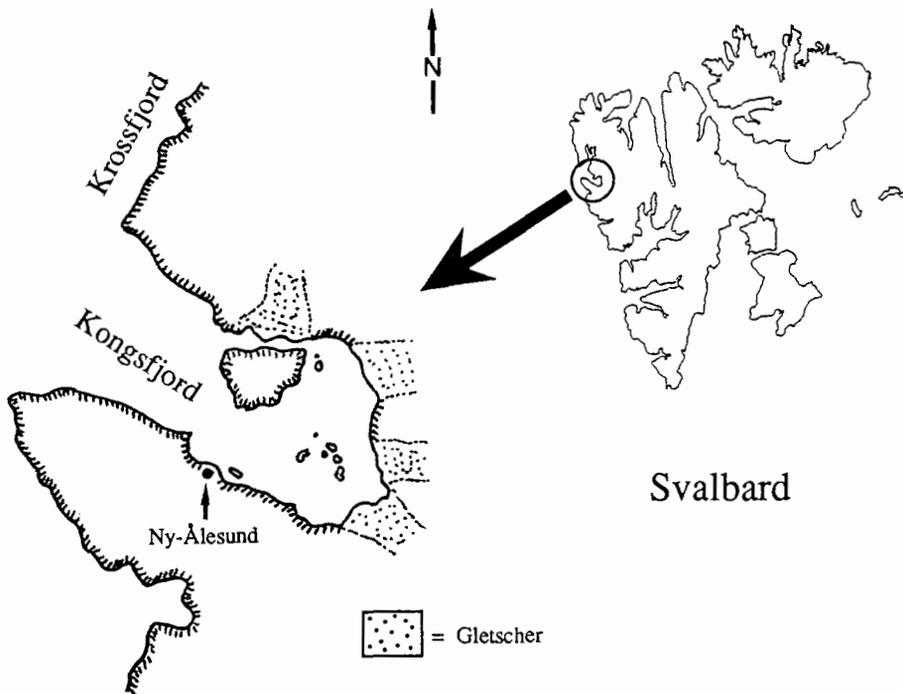


Abb. 21: Svalbard mit Lage des Kongsfjordes und dem Ort Ny-Ålesund

Für die Bestimmung der Abgaberraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus arktischen Makroalgen wurde als Untersuchungsgebiet der Kongsfjord an der Ostküste Spitzbergens, der größten Insel von Svalbard, ausgewählt (Abbildung 21). Der Ort bietet eine reichhaltige Auswahl an arktischen Makroalgen, da die Küste noch im Einfluß des Golfstromausläufers liegt (siehe Kapitel 1.2.2., Seite 15).

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen diente der Ort Ny-Ålesund. Er bot sehr gute Voraussetzungen in Form der deutschen Forschungsstation "Koldewey" mit Chemielabor und

einem biologischen Labor des norwegischen Polarinstituts mit einer Anlage für fließendes Seewasser.

Tab. 12: Gefundene und untersuchte arktische Freilandmakroalgen

Gefundene und untersuchte Makroalgenarten	Fundort auf der Karte (Abbildung 22)
Chlorophyta (Grünalgen)	
<i>Urospora penicilliformis</i> (Roth) Areschoug	1
<i>Ulothrix</i> div. spec.	2
<i>Blidingia minima</i> (Näg. ex Kütz.) Kylin	3
<i>Acrosiphonia sonderi</i> (Kütz.) Kornm.	4
<i>Monostroma arcticum</i> Wittr.	5
<i>Enteromorpha compressa</i> (L.) Grev.	6
<i>Chaetomorpha melagonium</i> (Web. ex Mohr) Kütz.	7
<i>Cladophora</i> spec.	8
Rhodophyta (Rotalgen)	
<i>Rhodomela lycopodioides</i> (L.) Ag.	9
<i>Palmaria palmata</i> (L.) Kuntze	10
<i>Devalerea ramentacea</i> (L.) Guiry	11
<i>Ptilota serrata</i> Kütz.	12
<i>Phyllophora</i> spec.	13
<i>Polysiphonia arctica</i> J. Ag.	14
Phaeophyta (Braunalgen)	
<i>Fucus disdichus</i> L. emend. Powell	15
<i>Chordaria flagelliformis</i> (O.F. Müll.) C. Ag.	16
<i>Dictyosiphon foeniculaceus</i> (Huds.) Grev.	17
<i>Pilayella littoralis</i> (Lyngb.) Kjellm.	18
<i>Elachista fucicola</i> (Vell.) Aresch.	19
<i>Laminaria saccharina</i> (L.) Lamour.	20
<i>Laminaria digitata</i> (Huds.) Lamour.	21
<i>Laminaria solidungula</i> J. Ag.	22
<i>Alaria esculenta</i> (L.) Grev.	23
<i>Desmarestia aculeata</i> (L.) Lamour.	24
<i>Desmarestia viridis</i> (Müll.) Lamour.	25
<i>Chorda filum</i> (L.) Stackh.	26
<i>Chorda tomentosa</i> Lyngb.	27
<i>Spacelaria</i> spec.	28

Die in fettgedruckten Algenarten wurden auf ihre Abgabe an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen untersucht

Gefunden wurden während zweier Expeditionen (August-September 1991 und August-Oktober 1992) 28 verschiedene Makroalgenarten (Tabelle 12), von denen 22 Arten auf ihre Abgaberaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen untersucht wurden.

Die Sammlung der Algenproben erfolgte direkt vom Ufer aus im Gezeitenraum bis zu einer Tiefe von 1 m und vom Schlauchboot aus mit Hilfe eines Algengreifers bis zu einer Tiefe von 15 m. Abbildung 22 zeigt die Fundplätze der einzelnen Algenarten.

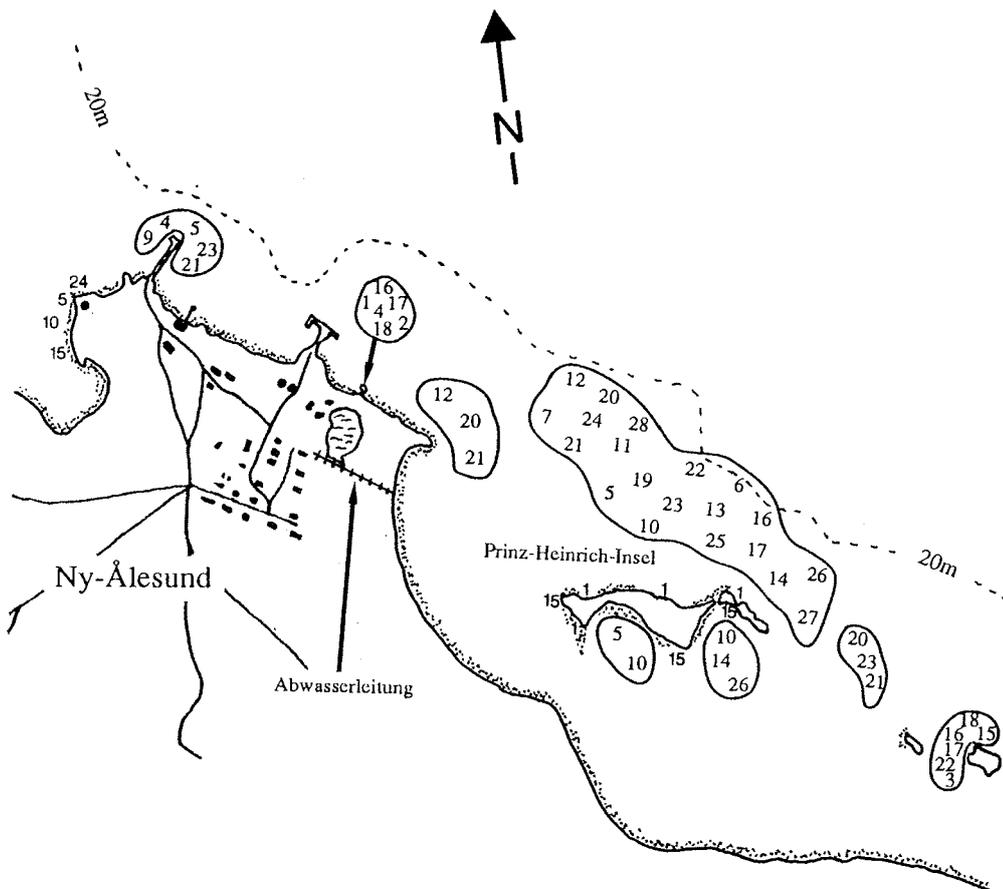


Abb. 22: Algenfundorte und Untersuchungsgebiet um Ny-Ålesund im Kongsfjord, Spitzbergen im August/September 1991 und 1992 (Zahlenangaben: siehe Tabelle 12, Seite 71)

Im Gebiet der Prinz-Heinrich-Insel war das reichhaltigste Algenvorkommen zu finden. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der ausgedehnten flachen Zone um die Insel herum, da im übrigen Bereich des Fjordes das Ufer sehr schnell zu größeren Tiefen hin abfällt. Weiterhin mündet in die Bucht die Abwasserleitung des Ortes (siehe Markierung in Abbildung 22, Seite 72). Diese führt zu einem erhöhten Nährstoffvorkommen im Wasser und bedingt dadurch vermutlich ein effektiveres Wachstum der Algen.

In Richtung des Gletschers (Fjordende) war eine rasche Abnahme des Algenvorkommens zu beobachten, wogegen zum Fjordausgang in Richtung offene See die nur schmalen Uferzonen hauptsächlich mit den robusteren Laminariales- und Desmarestiales-Arten dünn besiedelt sind.

Abbildung 23 vermittelt die Verteilung der Algenarten durch einen Querschnitt des Untersuchungsgebietes vor der Prinz-Heinrich-Insel.

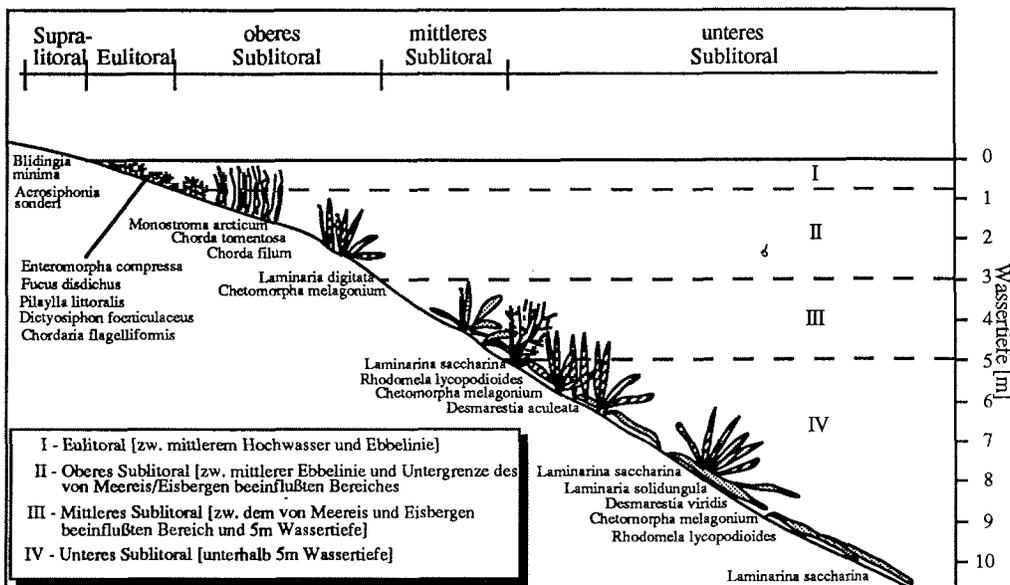


Abb. 23: Querschnitt und Verteilung der Makroalgen im Untersuchungsgebiet vor der Prinz-Heinrich-Insel

Im Sublitoral und Eulitoral kommen überwiegend kleinwüchsige Algen (0,5-20 cm Länge), wie *Acrosiphonia sonderi*, *Enteromorpha compressa*, *Pilayella littoralis* vor. Diese Arten sind gekennzeichnet durch einen dichten Bewuchs des Untergrundes, stellen aber aufgrund ihrer geringen Größe und dem eingeschränkten Wachstumsbereich nur einen kleinen Anteil an der Gesamtalgenbiomasse dar. Im Bereich des oberen Sublitoral kommen Algen mittlerer Größe vor (20-80 cm), wie *Chorda filum*, *Chorda tomentosa*, *Monostroma arcticum*. Sie sind größer als die Algen des Eulitorales, aber ihre Besiedlungsdichte ist geringer und ihr Vorkommen ist ebenfalls auf einen kleinen Bereich beschränkt, so daß ihr Anteil an der Gesamtalgenbiomasse klein ist. Ab einer Tiefe von ca. 3 m bis zu 15 m (mittleres bis unteres Sublitoral) kommen großwüchsigen Arten wie *Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata*, *Desmarestia aculeata* vor. Diese Algen bilden große ausgedehnte Büschel und können, wie z.B. die Braunalge *L. saccharina*, bis zu 10 m lang und 12 kg (Feuchtgewicht) schwer werden (bisher gefundene Exemplare; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß noch größere Exemplare vorhanden sind). Sie stellen den größten Anteil an der Gesamtalgenbiomasse dar, wobei *Laminaria saccharina* den Hauptanteil ausmacht.

2.2.2.2. Temperatur- und Salinitätsverhältnisse im Untersuchungsgebiet

In Abbildung 24a/b sind die Temperatur- und Salzgehalte des Seewassers dargestellt, wie sie im September im Untersuchungsgebiet vorherrschten.

Die Salinitäts- und Temperaturwerte über den ständig untergetauchten Algen schwankten während des Meßzeitraumes (August/September 1992) nur in sehr geringem Umfang ($\pm 0,4$ °C, $\pm 0,5$ ‰). Ein beobachteter starker Schmelzwassereintrag machte sich nur an der Wasseroberfläche bemerkbar (bis zu einer Tiefe von 0,3 m); die Salinität sank dort bis auf 18 ‰. Die Algen des Supra- und Eulitorales unterliegen demnach einer ständigen starken Schwankung der Temperatur- und Salinitätswerte. Bedingt

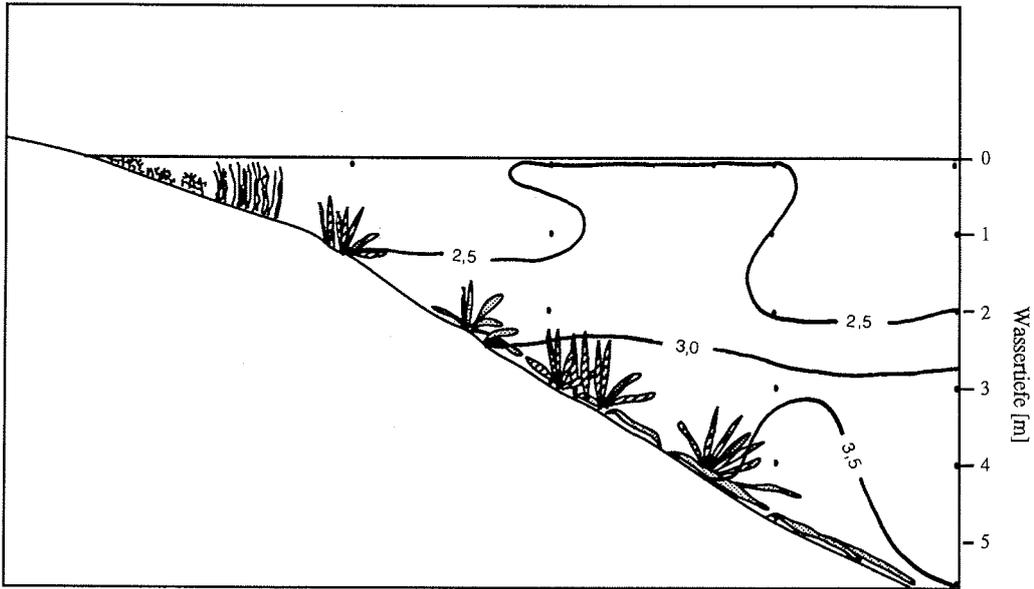


Abb. 24a: Temperaturwerte [in °C] im September über den Algenfeldern im Untersuchungsgebiet (Messung am 22.9.1992)

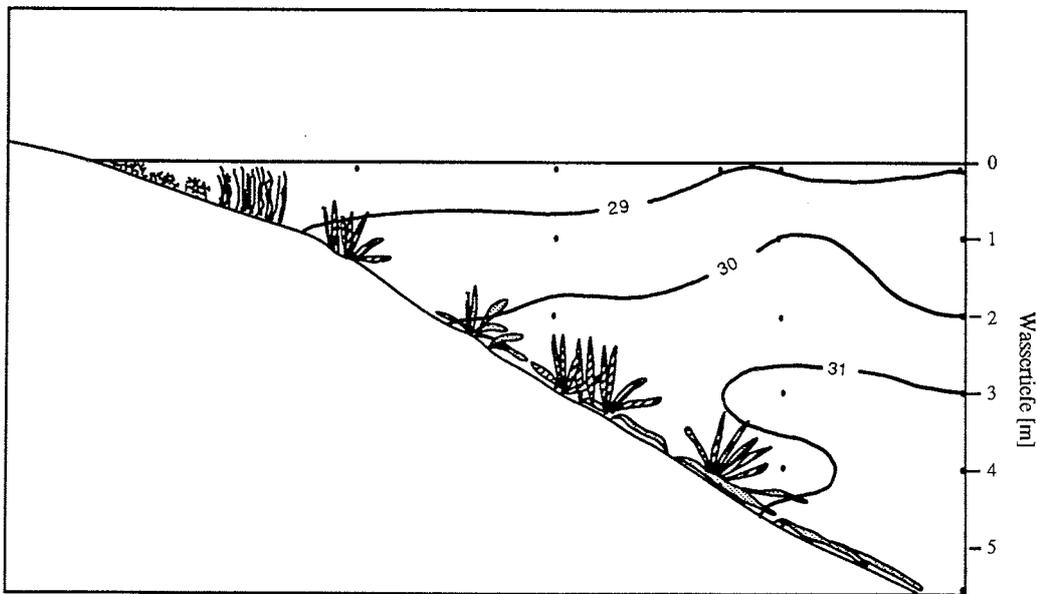


Abb. 24b: Salinitätswerte [in ‰] im September über den Algenfeldern im Untersuchungsgebiet (Messung am 22.9.1992)

durch das Trockenfallen bei Ebbe sowie den Einfluß durch Regen und Schmelzwasser können deshalb sehr starke Abweichungen gegenüber den Seewasserwerten auftreten.

2.2.2.3. Lichtverhältnisse im Untersuchungsgebiet

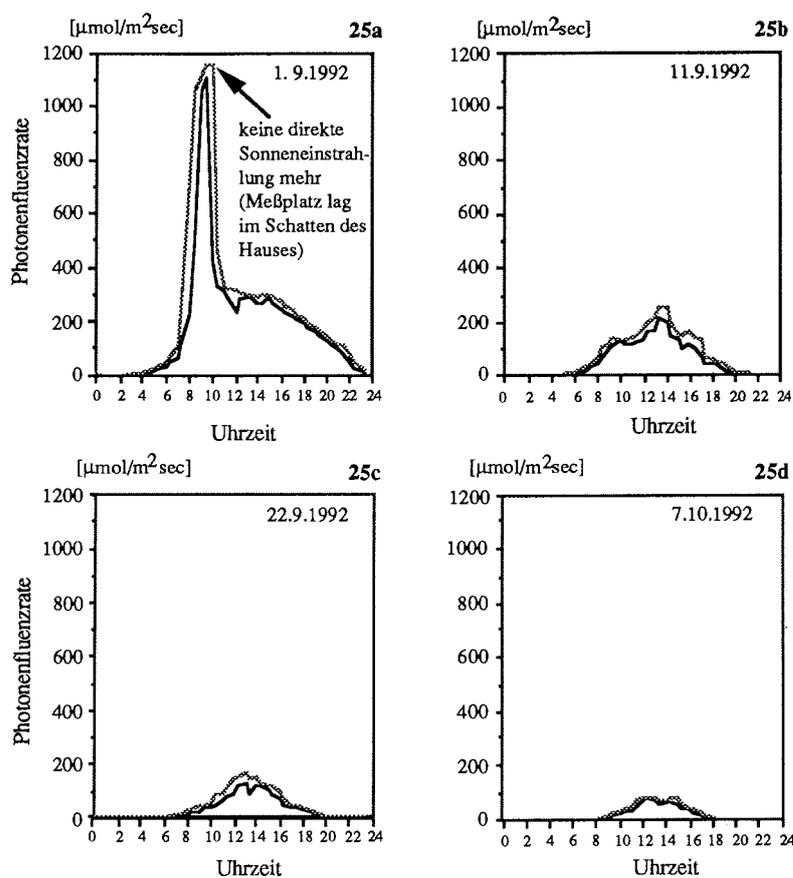


Abb. 25a-d: Tageslichtstärken (Minimum-/Maximumwerte) gemessen vor dem Biolabor in Ny-Ålesund, Spitzbergen

Wie schon durch Laboruntersuchungen ermittelt, zeigen die Algen bezüglich der Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlen-

wasserstoffe eine Abhängigkeit von der Photonenfluenzrate und vermutlich auch von der Bestrahlungdauer, der die Algen ausgesetzt sind.

Die im Untersuchungsgebiet vorherrschenden Lichtverhältnisse sind deshalb im Hinblick auf eine Abschätzung des Substanzeintrages in das Seewasser von großem Interesse.

Gemessen wurde die Lichteinstrahlung mit einem LICOR Li-193SB sphärischen Quanten Sensor, welcher eine Empfindlichkeit im Wellenlängen-Bereich von 400-700 nm besitzt. Dieses entspricht ungefähr dem Bereich der photosynthetisch aktiven Strahlung. Der Zeitpunkt der Untersuchungen (Ende August bis Anfang Oktober) fällt in den Bereich des Sommerendes und Beginn des Winters. Die Dauer der Hellphase nimmt jetzt sehr schnell von anfangs 20 Std. auf 10 Std. zum Ende hin ab (Abbildung 25a-d).

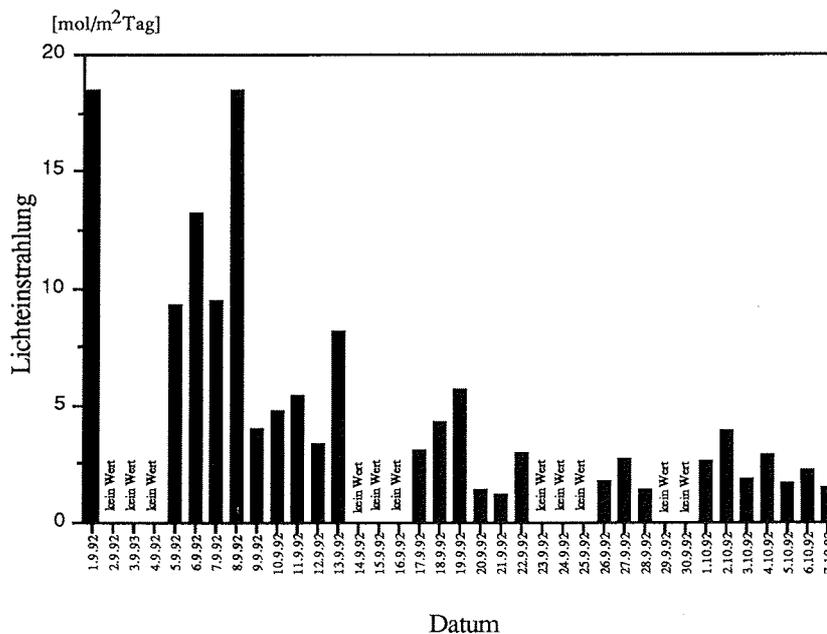


Abb. 26: Gesamttageslichteinstrahlungen zum Ende des Sommers am Kongsfjord, Spitzbergen. Gemessen vor dem Biolabor in Ny-Ålesund.

$\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ (Abbildung 25d), bis hin zu völliger Dunkelheit ab etwa Ende Oktober. Diese Werte beziehen sich auf die gemessene Diffusstrahlung. Bei direkter Sonneneinstrahlung konnten im September gelegentlich noch Werte über $1000 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ gemessenen werden.

Abbildung 26 veranschaulicht die Gesamttageslichteinstrahlung zum Ende des Sommers. Die Abnahme und damit der Beginn der Dunkelphase ist gut zu erkennen.

Um den prozentualen Anteil der Lichteinstrahlung zu ermitteln, der die Algen noch erreicht, wurden mit der LICOR-Sonde Tiefenprofile über den Algenfeldern im Untersuchungsgebiet vor der Prinz-Heinrich-Insel gemessen (Abbildung 27a-c).

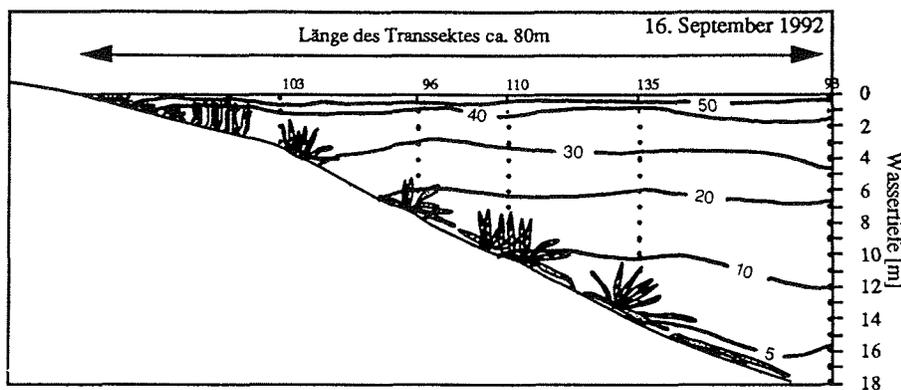


Abb. 27a: Lichtklima im Wasser über den Algenfeldern vor der Prinz-Heinrich-Insel im Kongsfjord, Spitzbergen. Bedeckter Himmel, Windstille, spiegelglatte Wasseroberfläche, Sichttiefe 9,5 m (ermittelt mit einer Sicht-Scheibe nach Secchi). Alle Werte über der Wasseroberfläche in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$, unter der Wasseroberfläche in %.

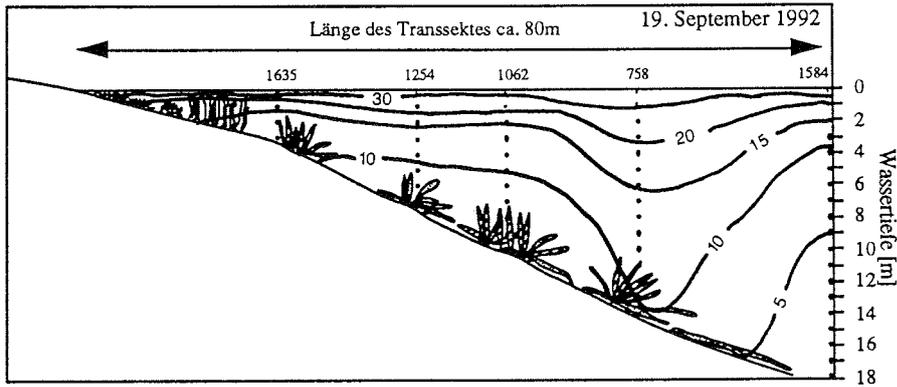


Abb. 27b: Lichtklima im Wasser über den Algenfeldern vor der Prinz-Heinrich-Insel im Kongsfjord, Spitzbergen. Klarer Himmel, Sonnenschein (tiefstehend), sehr geringe Bewölkung, leichter Wind, Sichttiefe 14,5m (ermittelt mit einer Sicht-Scheibe nach Secchi). Alle Werte über der Wasseroberfläche in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$, unter der Wasseroberfläche in %.

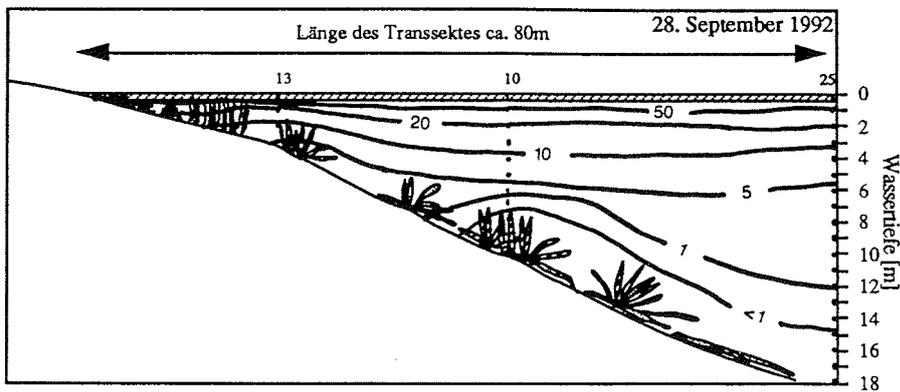


Abb. 27c: Lichtklima im Wasser über den Algenfeldern vor der Prinz-Heinrich-Insel im Kongsfjord, Spitzbergen. Dichte niedrige Wolkendecke, mitterstarker Wind, Regen, leichter Wellengang, starker Schmelzwassereintrag (Wassertrübung), Sichttiefe 0,2 m (ermittelt mit einer Sicht-Scheibe nach Secchi). Alle Werte über der Wasseroberfläche in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$, unter der Wasseroberfläche in %.

Im Supra- und Eulitoral erhalten die Pflanzen zwischen 40 und 100 % des Außenlichtes, je nachdem wie weit sie im Wasser untergetaucht sind. Mit zunehmender Tiefe nimmt der prozentuale Lichteinfall ab. Im Bereich von 5 m Tiefe schwankt die Lichteinstrahlung zwischen 10 - 30 % des Außenlichtes, während in 15 m Tiefe nur noch 5 % der Außenlichteinstrahlung ankommen. Ein interessanter Fall ist in Abbildung 27c dargestellt. Ein in der Nähe des Ortes in den Fjord mündender Schmelzwasserbach trug zeitweise große Mengen an rötlichem Sediment ein. Dieses mit Sediment versetzte Schmelzwasser verteilte sich fast über die gesamte Fjordoberfläche und verringerte die Eindringtiefe des Lichtes erheblich.

2.2.3. Antarktische Region

Neben den polaren Algen der Nordhemisphäre wurden in dieser Arbeit auch Freilandmakroalgen der antarktischen Regionen untersucht. Das Untersuchungsgebiet war King George Island, die größte Insel der Süd-Shetland Inseln (Abbildung 28).

Die Untersuchungen wurden während eines Aufenthaltes auf der argentinischen Forschungsstation "Jubany" an der Potter-Cove von Dezember 1991 bis Februar 1992 durchgeführt. Die Potter-Cove ist eine kleine Bucht, welche von der Maxwell Bucht abgeht, eine der zwei großen Buchten von King George Island (Abbildung 29).

Die Sammlung der Makroalgen erfolgte im Bereich der Potter-Cove entweder direkt vom Ufer aus oder mit Hilfe von Forschungstauchern. Die Fundorte der Algen sind in Abbildung 29 verzeichnet. Daten über Lichteinstrahlung, hydrographische Beschaffenheit des Gebietes und Algenverteilung um die Potter-Cove wurden bereits publiziert (Klöser et al., 1993a-c).

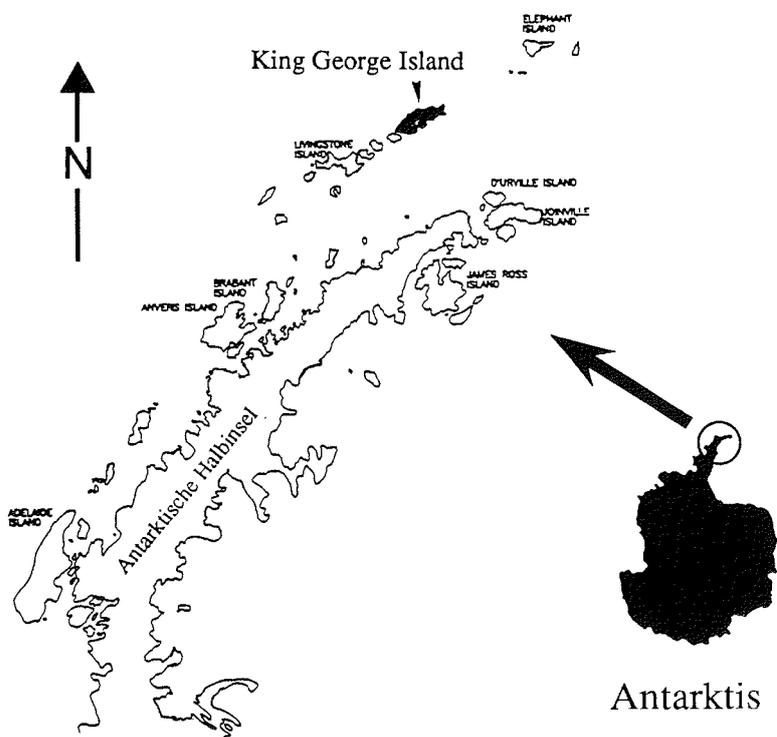


Abb. 28: Lage von King George Island in der antarktischen Region

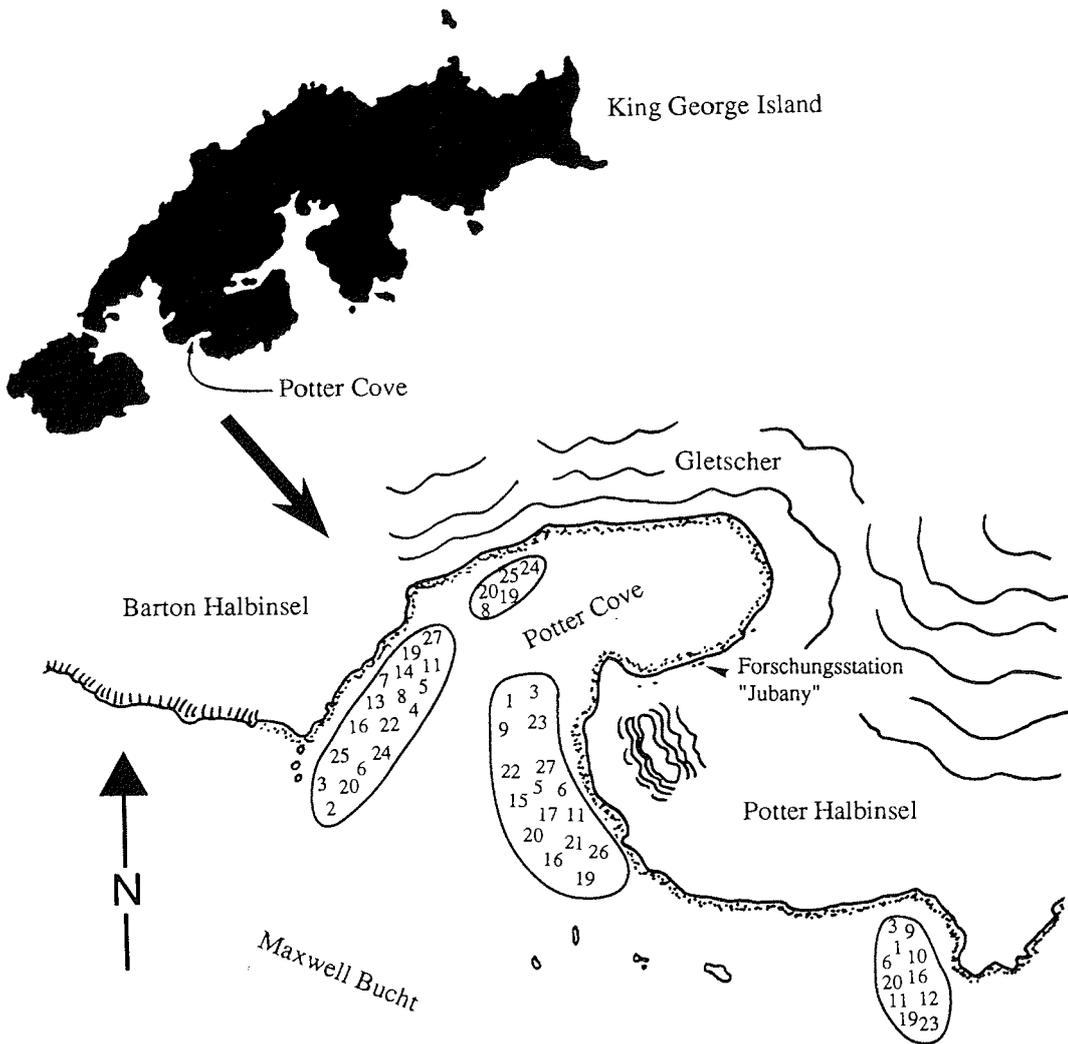


Abb. 29: Potter-Cove mit Lage der Forschungsstation "Jubany" und den Algenfundplätzen im Januar/Februar 1993 (die Zahlen entsprechen den in Tabelle 13 aufgeführten Algenarten)

Während der Meßkampagne konnten 31 verschiedene Algenarten gefunden und identifiziert werden, wovon 27 Arten auf ihre Abgabe an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen untersucht wurden (Tabelle 13).

Tab. 13: in dem Gebiet der Potter-Cove gefundene und untersuchte Makroalgen

Gefundene und untersuchte Makroalgenarten	Fundort auf der Karte (Abbildung 29)
Chlorophyta	
<i>Monostroma hariotii</i> Gain	1
<i>Enteromorpha bulbosa</i> (Suhr) Montagne	2
Rhodophyta	
<i>Porphyra endiviifolium</i> (A. und E.S. Gepp)	3
<i>Lithothamnium granuliferum</i> Foslie	
<i>Lithophyllum aequabile</i> (Foslie) Foslie	
<i>Kallymenia antarctica</i> Hariot	4
<i>Curdia racovitzae</i> Hariot	5
<i>Plocamium coccineum</i> (Hudson) Lyngbye	6
<i>Gymnogongrus antarcticus</i> Skottsberg	7
<i>Gigartina skottsbergii</i> (Bory) Setchell und Gardner	8
<i>Iridaea cordata</i> Kützing	9
<i>Palmaria decipiens</i> (A. und E.S. Gepp) Kylin	10
<i>Georgiella confluens</i> (Reinsch) Kylin	11
<i>Delesseria lancifolia</i> (J.D. Hooker) J. Agardh	12
<i>Myriogramme mangini</i> (Gain) Skottsberg	13
<i>Pantoneura plocamioides</i> Kylin	14
<i>Picconiella plumosa</i> (Kylin) G/iuseppe/ DeToni	15
<i>Hymeno cladiopsis</i> Crustigena	16
<i>Phyllophora ahnfeltioides</i>	
<i>Geminocarpus geminatus</i>	
<i>Ballia callitricha</i> (C. Agardh) Kützing	
Phaeophyta	
<i>Desmarestia menziesii</i> J. Agardh	17
<i>Desmarestia anceps</i> Montagne	18
<i>Desmarestia ligulata</i> (Lightfoot) Lamouroux	19
<i>Phaeurus antarcticus</i> Skottsberg	20
<i>Adenocystis utricularis</i> (Bory) Skottsberg	21
<i>Himantothallus grandifolius</i> (A. und E.S. Gepp)	
<i>Zinova</i>	22
<i>Ascoseira mirabilis</i> Skottsberg	23
<i>Cystosphaera jacquinotii</i> (Montagne)	24
<i>Halopteris obovata</i>	25
Chrysophyta	
<i>Antarctosaccion applanatum</i> (Gain) Delépine	26
<i>Navicula spec.</i>	27

Die fett gedruckten Algenarten wurden auf ihre Abgabe an Halogenkohlenwasserstoffen untersucht

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Untersuchung von Laborkulturalgen

3.1.1. Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Bei den Untersuchungen kultivierter Makroalgen konnten durch gaschromatographische Analyse Methylbromid, Dibrommethan, Bromoform, Bromethan, 1,2-Dibromethan, Bromchlormethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan, Dijodmethan, Jodethan, und Chlorjodmethan identifiziert werden.

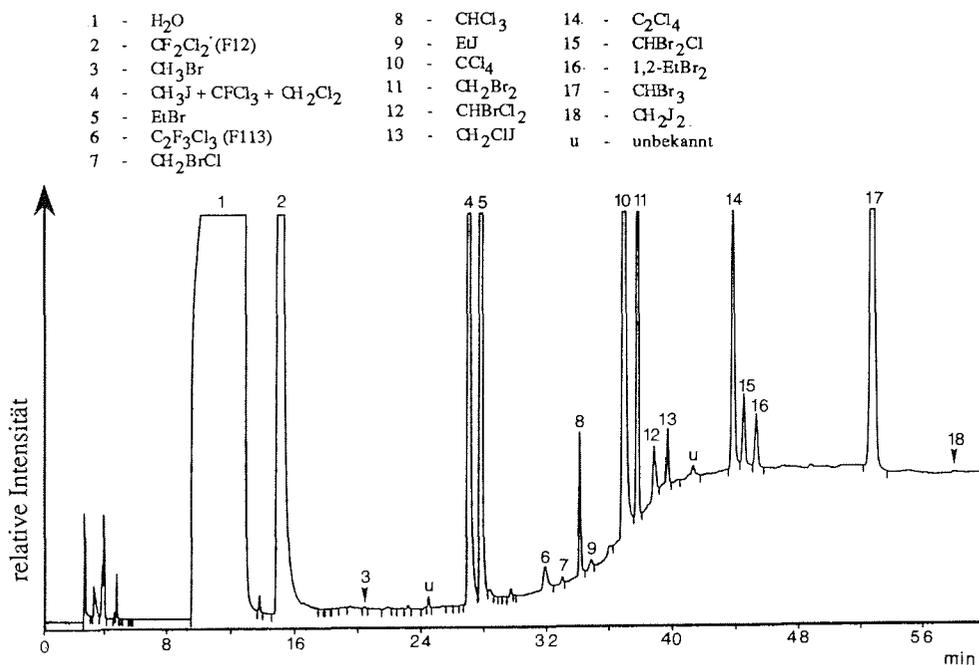


Abb. 30a: Gaschromatogramm leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, abgegeben durch die Braunalge *Himantothallus grandifolius*

Abbildungen 30a-b zeigen die Chromatogramme einer *Himantothallus grandifolius*- und einer *Desmarestia anceps*-Probe.

Die zusätzlich zur gaschromatographischen Identifizierung durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen erbrachten eine positive Absicherung der gefundenen Substanzen. In Abbildung 31a und 31b sind die Reconstructed Ion Chromatogramme (RIC) einer *Desmarestia anceps*- und einer *Palmaria decipiens*-Probe dargestellt. Die gefundenen Verbindungen und ihre Retentionszeiten sind in Tabelle 14 aufgeführt.

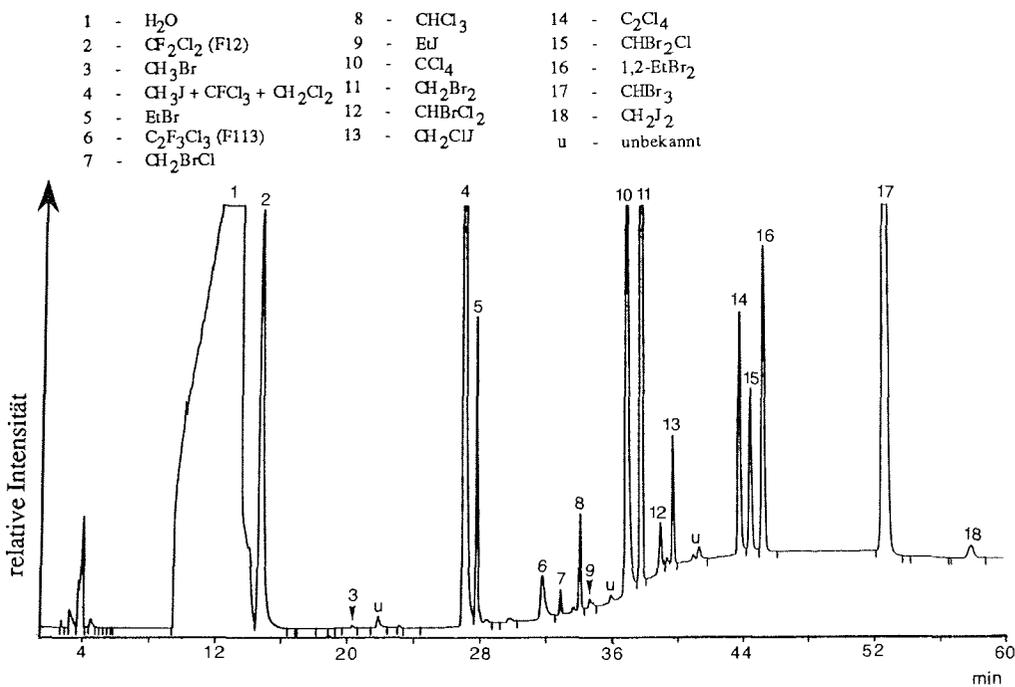


Abb. 30b: Gaschromatogramm leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, abgegeben durch die Braunalge *Desmarestia anceps*

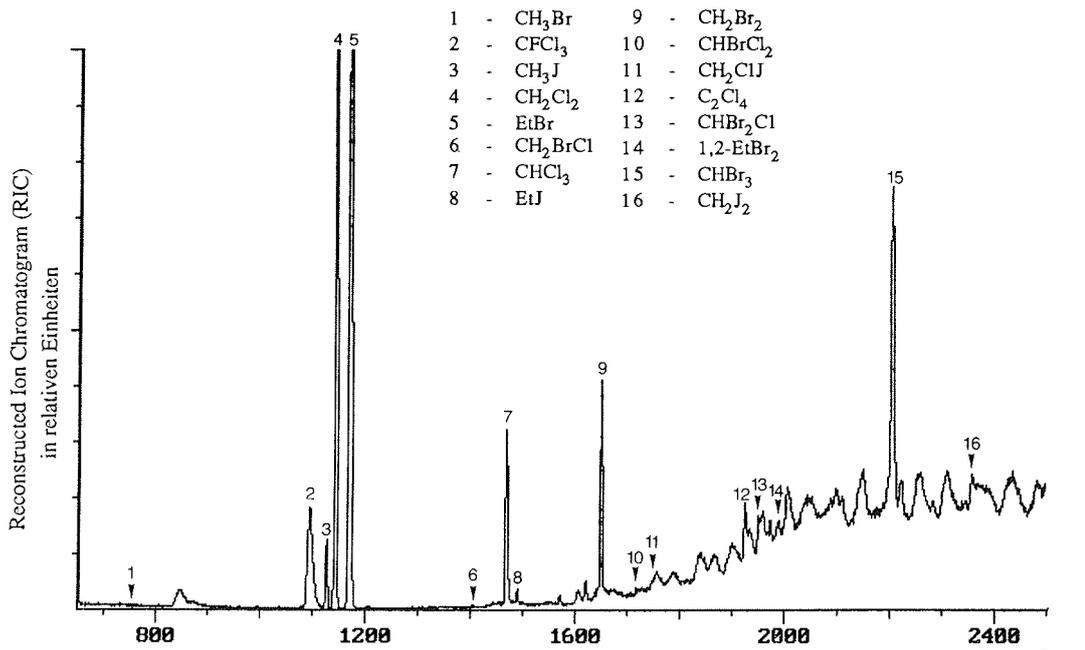


Abb. 31a: RI-Chromatogramm leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, abgegeben durch die Braunalge *Desmarestia anceps*

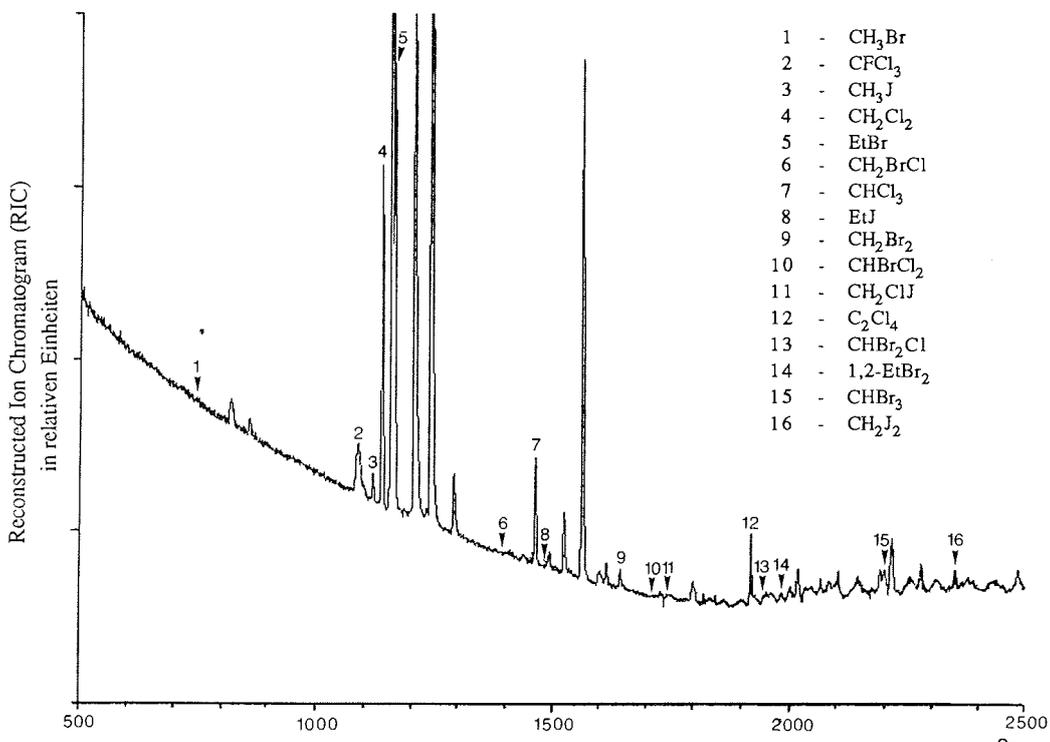


Abb. 31b: RI-Chromatogramm leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe, abgegeben durch die Rotalge *Palmaria decipiens*

Tab. 14: Relative Retentionszeiten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der massenspektrometrischen Untersuchung

Substanz	mittlere relative Retentionszeit [min]	Standardabweichung ¹⁾ [min]
CH ₃ Br	-21,54	0,02
CH ₃ J	-14,65	0,03
EtBr	-13,85	0,02
CH ₂ BrCl	-9,54	0,01
EtJ	-8,04	0,03
CH ₂ Br ₂	-5,02	0,03
CHBrCl ₂	-3,82	0,01
CH ₂ ClJ	-3,27	0,01
C ₂ Cl ₄	0	-
CHBr ₂ Cl	0,48	0,01
1,2-EtBr ₂	1,07	0,06
CHBr ₃	5,1	0,05
CH ₂ I ₂	7,91	0,02

¹⁾ bezogen auf 4 verschiedene untersuchte Algenproben

Die Retentionszeiten beziehen sich auf Perchlorethen, welches als Leerwertsubstanz in allen Proben zu finden war. Die massenspektrometrische Identifizierung erfolgte über Massenchromatogramme und den Vergleich der signifikantesten Isotopenmuster der einzelnen Verbindungen aus den Proben mit denen der Bibliotheksspektren (siehe Anhang 8, Seite 176ff).

Für die Untersuchungen wurden nur solche Algen ausgewählt, deren Hälterung unter optimalen Wachstumsbedingungen erfolgte. Faktoren, wie Licht, Temperatur, Alter und Geschlecht der Alge, welche die Abgabe von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen eventuell beeinflussen, wurden für den Gesamtvergleich der Abgaberaten nicht berücksichtigt.

Die Abgaberaten können deshalb bei Variation der Hälterungsbedingungen oder bei einem anderen Geschlecht/Alter der Algen von den erhaltenen Ergebnissen abweichen.

3.1.1.1. Abgabe von Bromverbindungen

Die Hauptkomponenten der von den untersuchten Laboralgen abgegebenen Bromverbindungen waren Bromoform, Bromethan, 1,2-Dibromethan und Dibrommethan, gefolgt von den in geringeren Mengen abgegebenen Bromchlorverbindungen. Bromoform wurde in der Regel in den höchsten Raten freigesetzt. Die Verteilungsmuster der abgegebenen Substanzen waren für alle untersuchten Verbindungen nahezu identisch, d.h. hohe Freisetzungsraten an Bromoform ist gekoppelt mit einer hohen Abgaberate der anderen Verbindungen. Bei geringeren Freisetzungsraten an Bromoform wurden auch die anderen Verbindungen in geringeren Raten abgegeben. Teilweise lagen die Bildungsraten unterhalb der Nachweisgrenze und konnten deshalb mit der angewendeten Methode nicht mehr bestimmt werden. Geringe Abgaberraten an Bromoform und hohe Abgaberraten der anderen Verbindungen sowie umgekehrtes Verhalten wurde nicht beobachtet.

In Abbildung 32 sind die Bromoformabgaberraten der untersuchten Laboralgen aufgeführt. Braunalgen sind demnach im Durchschnitt die aktivsten Produzenten von Bromoform, wobei *Himantothallus grandifolius* mit einer Abgaberate von über 1 µg/g AFG pro Tag an der Spitze liegt. Dahinter liegen *Desmarestia anceps* mit ca. 0,3 µg/g AFG pro Tag und *Laminaria saccharina* mit ca. 0,1 µg/g AFG pro Tag. Die Abgaberraten der Grün- und Rotalgen unterscheiden sich nicht wesentlich und liegen im Durchschnitt unter denen der Braunalgen. Die größten Freisetzungsraten wurden dabei von der Grünalge *Acrosiphonia arcta* (Antarktis) (0,03 µg/g AFG pro Tag) und der Rotalge *Iridaea cordata* (0,04 µg/g AFG pro Tag) beobachtet.

Eine direkte Verbindung zwischen den Abgaberraten und den Blattoberflächen der Algen wurde nicht beobachtet. Algen wie *Desmarestia anceps* oder *Acrosiphonia arcta* haben größere Oberflächen als z.B. *Himantothallus grandifolius*, zeigen jedoch geringere Freisetzungsraten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen.

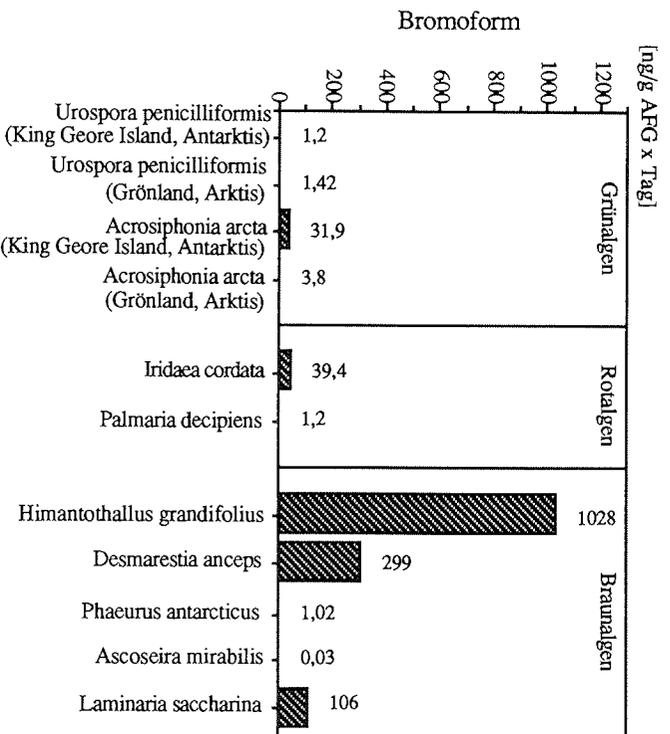


Abb. 32: Abgaberraten an Bromoform aus Laborkulturalgen

Wever et al. (1991) beschrieb eine bevorzugte Lokalisation der für die Bildung der Substanzen verantwortlichen Haloperoxidasen an der Oberfläche der Algenhülle. Eine für alle Algenarten allgemein gültige Aussage bezüglich einer Korrelation zwischen Algenoberfläche und Substanzfreisetzung läßt sich nicht machen.

In Abbildung 33 sind die Abgaberraten von Dibrommethan und Bromethan dargestellt. Sie entsprechen weitestgehend dem Muster der Bromoformabgaberraten. Auch hier weisen die Braunalgen im Durchschnitt die höchsten Freisetzungsraten auf, während bei den Grün- und Rotalgen nur geringe Abgaberraten ermittelt wurden.

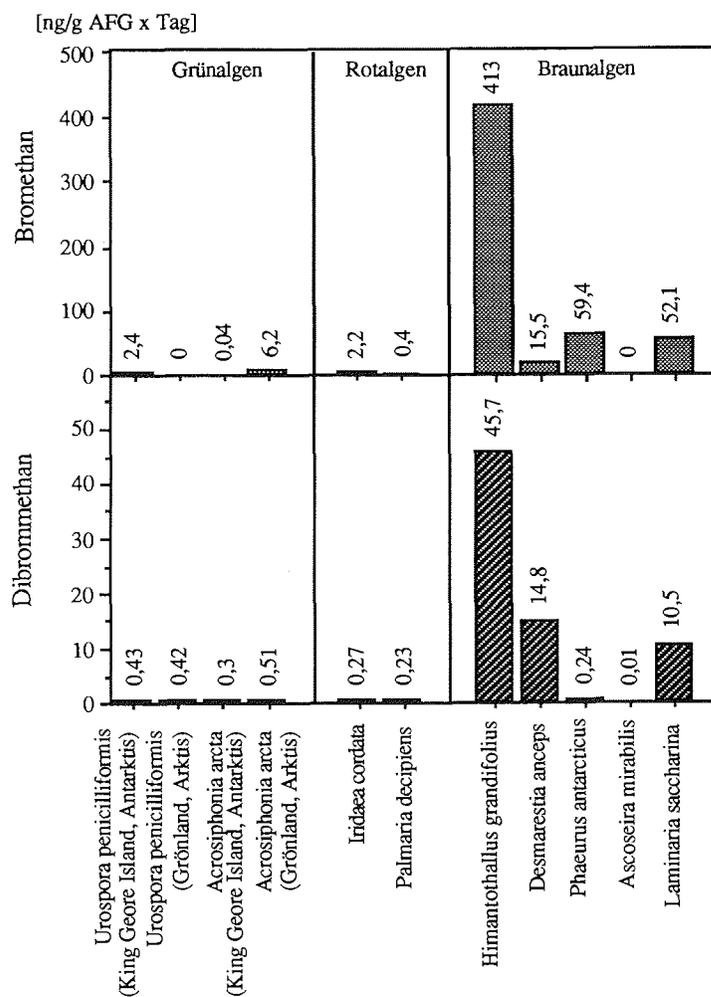


Abb. 33: Abgaberaten an Dibrommethan und Bromethan aus Laborkulturalgen

Abbildung 34 zeigt die Abgaberaten von Methylbromid. Das Verteilungsmuster weicht dabei von denen der bisher betrachteten Verbindungen ab. So zeigt *Himantothallus grandifolius* nicht mehr die größte Abgaberate, sondern *Phaeurus antarcticus* (5,3 ng/g AFG

pro Tag), gefolgt von der arktischen Grünalge *Acrosiphonia arcta* (4,5 ng/g AFG pro Tag).

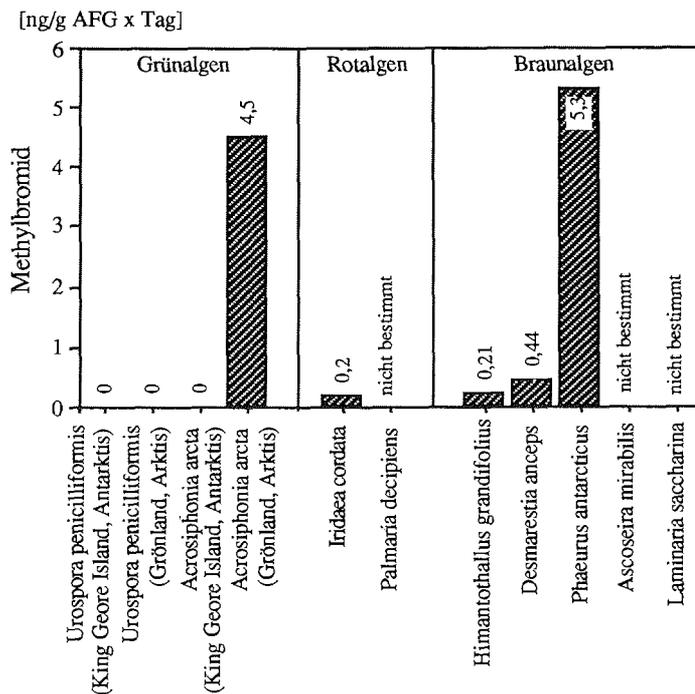


Abb. 34: Abgabe von Methylbromid durch Laborkulturalgen

Eine genaue Unterteilung der Algen bezüglich der hohen Abgaberraten in Braun-, Grün- und Rotalgen ist nicht möglich, da sowohl bei den Braunalgen, als auch bei den Grünalgen einige Arten hohe Freisetzungsraten, andere geringe oder keine Abgaberraten an Methylbromid aufweisen. Interessant ist weiterhin, daß sich von den untersuchten Grünalgen bei einer Art (*Acrosiphonia arcta*, Grönland) eine hohe Abgaberrate ermitteln ließ, während bei den anderen Arten keine Freisetzungsraten festgestellt wurden. Über die Rotalgen läßt sich aufgrund der geringen Artenanzahl keine Aussagen bezüglich der Abgaberraten an Methylbromid machen.

3.1.1.2. Abgabe von Jodverbindungen

Bei den Jodverbindungen konnten Dijodmethan, Chlorjodmethan, Methyljodid und Jodethan identifiziert werden. Aufgrund der schon beschriebenen Leerwert- und Trennungsprobleme (Kapitel 2.1.3.1.2., Seite 43; Kapitel 2.1.3.1.3., Seite 52) bei Methyljodid und Jodethan, ließen sich die Abgaberaten nur für Dijodmethan und Chlorjodmethan bestimmen.

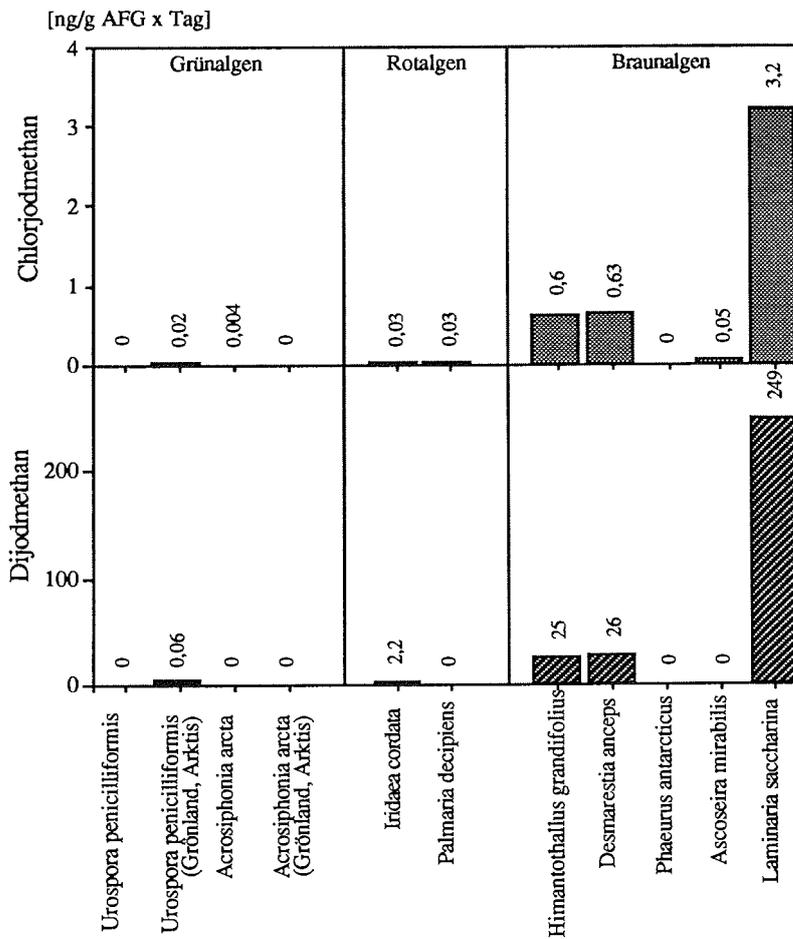


Abb. 35: Abgabe von Dijodmethan und Chlorjodmethan durch Laborkulturalgen

Dijodmethan wird von den Jodverbindungen in den höchsten Raten freigesetzt, während für Chlorjodmethan sehr viel geringere Abgaberaten ermittelt wurden.

Abbildung 35 zeigt die Freisetzungsraten der beiden Verbindungen durch die untersuchten Makroalgen.

Das Verteilungsmuster von Dijodmethan weicht von dem des Bromoforms ab. Die Braunalgen weisen weiterhin im Durchschnitt die größten Freisetzungsraten auf, jedoch liegt nicht *Himantothallus grandifolius* an der Spitze, sondern *Laminaria saccharina*. Während sich bei *H. grandifolius* und *Desmarestia anceps* nahezu identische Abgaberaten an Dijodmethan ermitteln ließen, zeigte *Laminaria saccharina* eine fast zehnmal höhere Freisetzungsrate. *L. saccharina* besitzt anscheinend eine sehr hohe Jodperoxidaseaktivität, die sogar höher als ihre Bromperoxidaseaktivität ist.

Bei den Grünalgen konnten keine oder nur sehr geringe Abgaberaten von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen festgestellt werden. Allerdings kann man daraus nicht auf eine nur schwache Jodperoxidaseaktivität schließen, da Grünalgen andere jodierte Verbindungen als die hier untersuchten in höheren Raten bilden und abgeben können. Bestimmungen der Jodperoxidaseaktivität in arktischen Makroalgen zeigten teilweise sehr hohe Aktivitäten (Mehrtens, 1993).

3.1.2. Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Theiler et al. (1978) und Moore (1978) beschrieben die Bildung halogener Methane über enzymatisch kontrollierte Reaktionsabläufe, bei denen Ketoverbindungen mit aktiven α -Wasserstoffen durch Halogeneinführung vom Mono-, über Di-, zum Trihalogenketon überführt werden. Aus denen können dann je nach pH-Wert des Umfeldes die entsprechenden Halogenmethane abgespalten werden (vergleiche Kapitel 1.3., Seite 20).

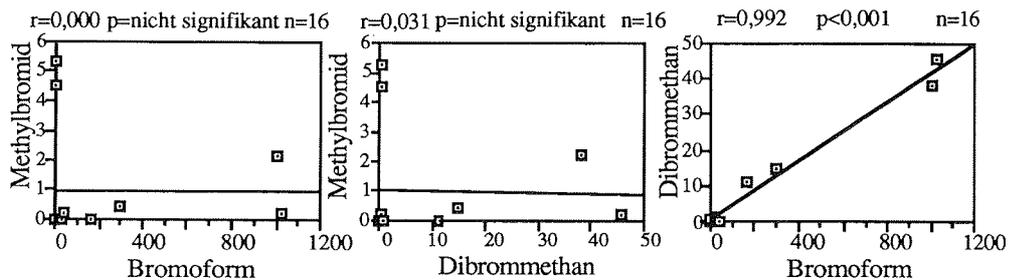


Abb. 36: Korrelation zwischen den Abgaberaten an Methylbromid, Dibrommethan und Bromoform aller untersuchten Algenarten (Werte in ng/g AFG x Tag)

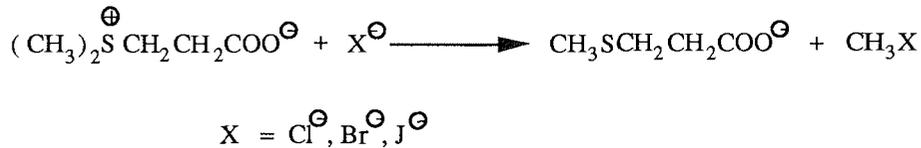
Wenn dieser Mechanismus für die Bildung der Substanzen zutrifft, müßte sich eine Abhängigkeit zwischen den freigesetzten Verbindungen und ihren Vorläufern nachweisen lassen.

In Abbildung 36 sind die Korrelationen der bei einer enzymatischen Bromierung möglichen freisetzbaren Endverbindungen Methylbromid, Dibrommethan und Bromoform aufgezeigt. Es wird deutlich, daß es zwischen der Bildung von Methylbromid und Dibrommethan/Bromoform keinen erkennbaren Zusammenhang gibt. Eine enzymatische Bildung von Methylbromid über Haloperoxidasen liegt demnach wohl nicht vor. Die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Brom tragenden Kohlenstoff ist anscheinend so stabil, daß eine Abspaltung von Methylbromid wie bei Bromoform nicht erfolgt.

Eine mögliche Bildung von Methylbromid besteht über Halogenaustauschreaktionen mit von der Alge abgegebenen Methyljodid, wie sie Zafiriou (1975) beschrieb. Allerdings fanden Singh et al. (1983) keine Korrelation zwischen gemessenen Methyljodid- und Methylbromidkonzentrationen, so daß dieser Bildungsweg wenig wahrscheinlich ist.

Manley und Dastoor (1988) vermuten eine direkte Bildung in den Algen ohne Mitwirkung von Haloperoxidasen und White (1982) beschrieb einen Mechanismus, bei dem die Monohalogenmethane

über eine Reaktion mit Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) gebildet werden :



Dimethylsulfoniumpropionat ist in den Algen in großen Mengen vorhanden und dient als Vorstufe für die Dimethylsulfid (DMS)-Bildung (Karsten et al., 1990a).

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit von Dibrommethan und Bromoform zeigt sich eine signifikante Korrelation zwischen beiden Verbindungen (Abbildung 36), so daß von einem gemeinsamen Bildungsweg über Haloperoxidasen ausgegangen werden kann. Auch ein Vergleich zwischen der Bromoform- und der Dijodmethanabgaberraten zeigt eine signifikante Korrelation (Abbildung 37). Allem Anschein nach sind die Aktivitäten der Brom- und Jodperoxidasen, sofern sie beide in der Alge vorhanden sind, miteinander gekoppelt.

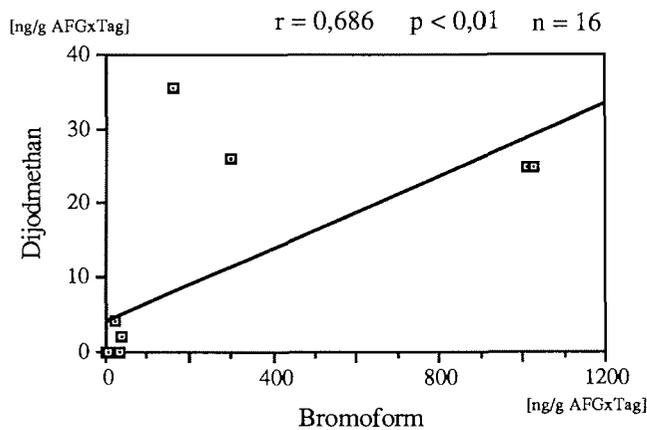


Abb. 37: Korrelation zwischen den Abgaberraten von Dijodmethan und Bromoform aller untersuchten Makroalgen

Betrachtet man den Bildungsweg der bisher beschriebenen Verbindungen, so wird nach Class und Ballschmiter (1987) davon ausgegangen, daß die Substanzen über Halogenaustauschreaktionen weiter in Mischhalogenverbindungen überführt werden können. Dieses kann im Seewasser oder in der Alge, welche zu einem großen Teil Seewasser enthält, unter Einfluß von Licht oder photochemischer Katalyse über photoreaktive Chromophoren geschehen (Class und Ballschmiter, 1987). Es besteht ebenso die Möglichkeit der enzymatischen Mischhalogenierung mit Hilfe von Chlorperoxidasen. Allerdings ließ sich bei Untersuchungen arktischer Makroalgen keine Chlorperoxidaseaktivität nachweisen (Mehrtens, 1993), so daß dieser Weg wenig wahrscheinlich ist.

Betrachtet man die Abhängigkeit der uniform halogenierten Verbindungen von den jeweiligen Mischhalogenverbindungen (Abbildung 38), so wird aufgrund der signifikanten Korrelationen ersichtlich, daß die Mischhalogenverbindungen ihren Ursprung in den uniform halogenierten Substanzen haben.

Chlorjodmethan entsteht durch Austausch von J^- gegen Cl^- aus Dijodmethan, Bromchlormethan aus Dibrommethan, Dibromchlormethan aus Bromoform und Bromdichlormethan aus Dibromchlormethan.

Bei dem Vergleich von Bromdichlormethan mit Dibromchlormethan ist eine nicht signifikante Korrelation zu erkennen. Wegen fehlender Chlorperoxidaseaktivitäten ist eine enzymatische Bildung auszuschließen. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß bisher unbekannte Mechanismen für die Bildung von Bromdichlormethan verantwortlich sind. Messungen von ozeanischen Wasserproben zeigen allerdings eine signifikante Korrelation zwischen beiden Substanzen (Oertel, 1992), so daß man eine Bildung von Bromdichlormethan aus Dibromchlormethan annehmen kann. Wahrscheinlich läuft die Austauschreaktion ungleichmäßiger und unter stärkerer Abhängigkeit vom eingestrahnten Licht ab, als dies bei der Bildung von Dibromchlormethan aus Bromoform der Fall ist.

Eine weitere von den Algen abgegebene Substanzgruppe stellen die Halogenethane dar. Über deren Bildungsmechanismus liegen bis heute noch keine Informationen vor. Die signifikante Korrelation zwischen Bromethan und 1,2-Dibromethan (Abbildung

39) deutet aber auf einen Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen hin. 1,2-Dibrommethan wird wahrscheinlich aus Bromethan durch Einfügung eines weiteren Broms gebildet.

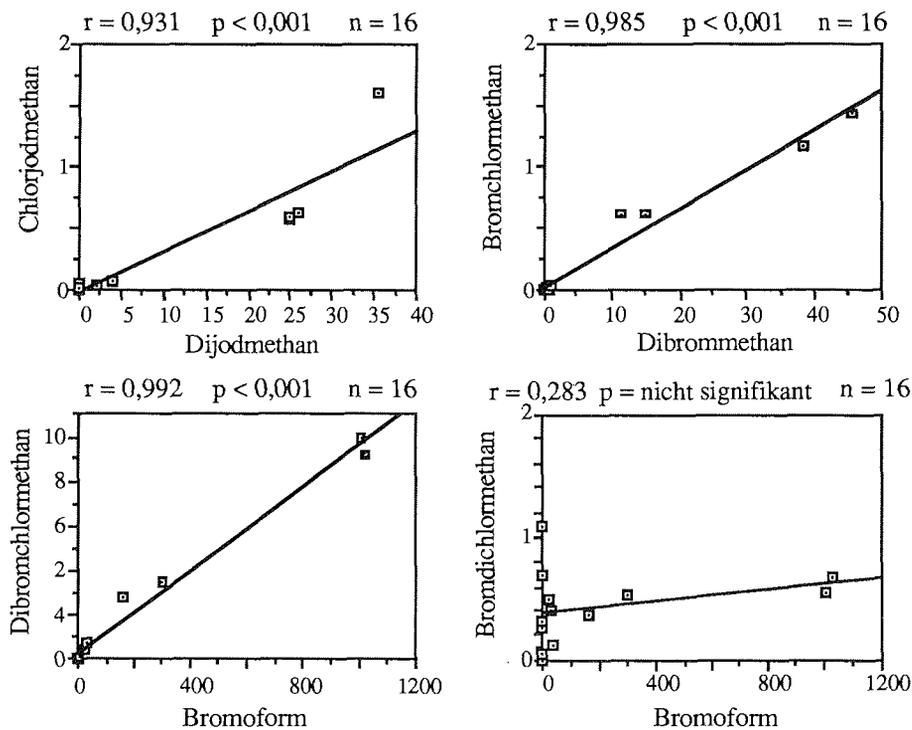


Abb. 38: Korrelation der Abgaberraten verschiedener Halogenkohlenwasserstoffe aller untersuchter Makroalgen (Werte in ng/g AFG x Tag)

Eine ebenfalls signifikante Korrelation zwischen Bromethan/1,2-Dibrommethan und Bromoform (Abbildung 40) läßt auf eine mit den Halogenmethanen gekoppelte enzymatische Bildung schließen.

Wie der Mechanismus dieser Bildung aussieht, ist nicht bekannt. Vermutlich werden Moleküle mit vinyli-scher C-C-Doppelbindung enzymatisch halogeniert. Fenical (1975) beschrieb

die Möglichkeit, daß in den Algen kurzfristig molekulare Halogene gebildet werden. Denkbar wäre dadurch eine direkte Reaktion in der Alge zwischen zum Beispiel Ethen und Br_2 (Morrison und Boyd, 1978).

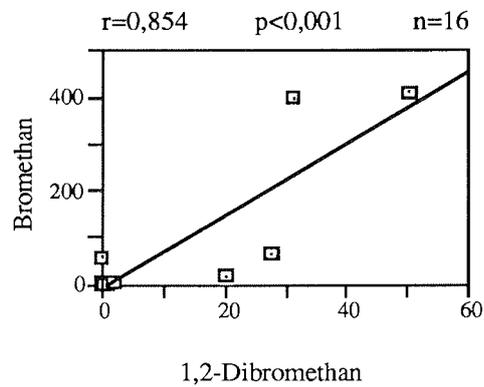


Abb. 39: Korrelation der Abgaberaten von Bromethan und 1,2-Dibromethan aller untersuchter Makroalgen (Werte in $\text{ng/g AFG} \times \text{Tag}$)

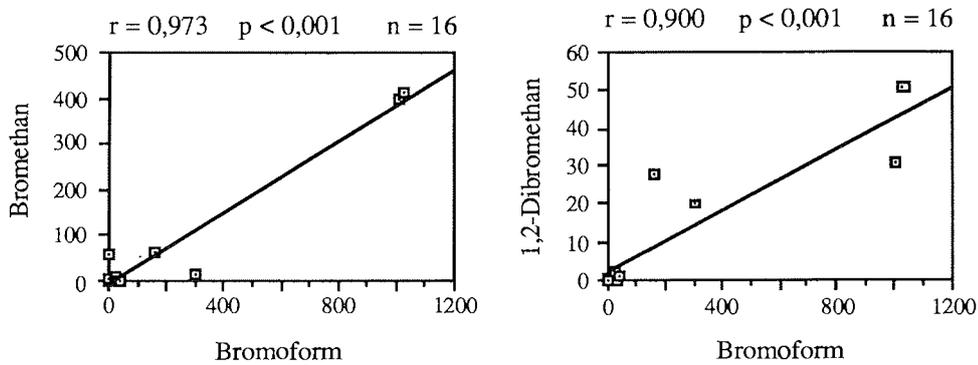


Abb. 40: Korrelation der Abgaberaten von Bromethan, 1,2-Dibromethan und Bromoform aller untersuchter Makroalgen (Werte in $\text{ng/g AFG} \times \text{Tag}$)

Wie auch immer der genaue Bildungsmechanismus aussieht, bis auf Methylbromid scheinen alle anderen Verbindungen aus miteinander gekoppelten enzymatischen Reaktionen und nachfolgenden Halogenaustauschreaktionen zu entstehen.

Abbildung 41 zeigt die Substanzabgabemuster einiger untersuchter Makroalgen. Sie könnten als sogenannter Fingerabdruck der entsprechenden Alge zur Identifizierung von Makroalgen herangezogen werden.

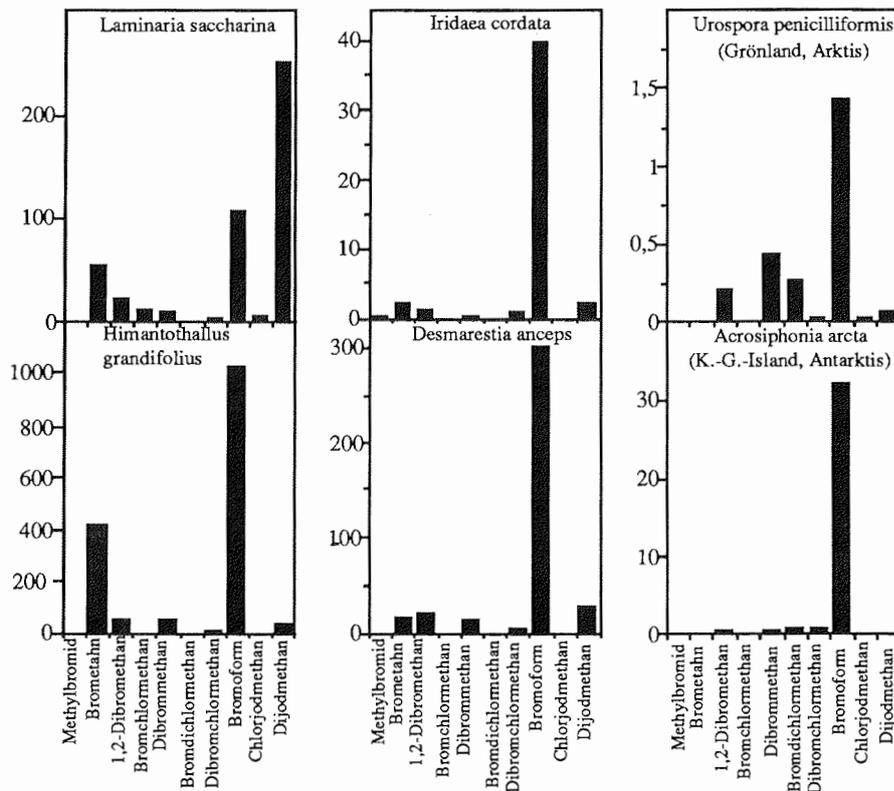


Abb. 41: Substanzabgabemuster ("Fingerprints") verschiedener polarer Makroalgen (alle Werte in ng/g AFG x Tag)

Bei einem Vergleich der Bildungsverhältnisse voneinander abhängender Substanzen zeigen sich teilweise erhebliche Abweichungen bei den einzelnen Algenarten. Man kann deshalb

davon ausgehen, daß es keine gemeinsamen, sondern für jede Art spezielle Bildungsverhältnisse gibt:

CH ₂ Br ₂	:	CHBr ₃	=	1	:	(3-146)
CH ₂ J ₂	:	CHBr ₃	=	1	:	(5-41)
CH ₂ BrCl	:	CH ₂ Br ₂	=	1	:	(12-33)
CH ₂ ClJ	:	CH ₂ J ₂	=	1	:	(3-78)
1,2-EtBr ₂	:	EtBr	=	1	:	(2-17)
CHBrCl ₂	:	CHBr ₂ Cl	:	CHBr ₃	=	1 : (0,03-13) : (4-1534)

3.1.3. Lichtabhängige Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Bei der bisherigen Betrachtung der Abgaberaten leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen wurde eine eventuell vorhandene Abhängigkeit von unterschiedlichen Lichtintensitäten nicht berücksichtigt. Jedoch ist gerade im Sublitoral der polaren Gewässer das Licht, d.h. die Tageslänge und die Photonenfluenzrate, der am stärksten variierende Faktor. Es ist deshalb von Interesse, ob eine Abhängigkeit zwischen der Substanzabgabe und der Lichteinstrahlung besteht und wie sich die Abgaberaten mit der Photonenfluenzrate ändern.

Zur Klärung dieser Frage wurden drei antarktische Makroalgen (*Himantothallus grandifolius*, *Desmarestia anceps* und *Iridaea cordata*) bei 0, 10 und 25 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ für einen Zeitraum von 6 Wochen kultiviert. Die Lichtverhältnisse entsprechen in den antarktischen Gewässern, je nach Außenlichteinstrahlung, einer Wassertiefe von 10 - 30 m (Wiencke, 1990a/b). Zum Vergleich: außerhalb des Wassers wurden, je nach Bedeckungsgrad des Himmels, Lichtintensitäten von 200 bis über 3500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ gemessen (Sommer 1991/1992) (Klöser et al., 1993a). Die Bestrahlungsdauer betrug während des Versuches 16,5 Std., entsprechend dem zu dem Zeitpunkt der Untersuchung in der Antarktis bestehenden Tag/Nacht-Rhythmus (Frühsommer) (siehe auch Abbildung 42).

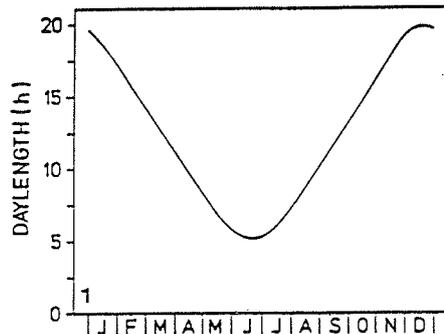


Abb. 42: In den Kulturräumen simulierte Tageslängen entsprechend den Tageslängen bei King George Island (Antarktis) (aus Wiencke, 1990)

Die Aklimatisation an veränderte Lichtbedingungen ist bei Makroalgen innerhalb von 2-4 Wochen abgeschlossen (Orfandis, 1992). Nach 6 Wochen Kultur unter den veränderten Lichtbedingungen sind Streßerscheinungen durch den Lichtwechsel weitestgehend ausgeschlossen. Die Algen wurden anschließend unter den jeweiligen Lichtverhältnissen inkubiert und ihre Abgaberaten an Halogenkohlenwasserstoffen bestimmt.

In Abbildung 43 ist die Änderung der Abgaberaten am Beispiel der Hauptkomponente Bromoform dargestellt. Die anderen nachgewiesenen Substanzen zeigten ein ähnliches Verhalten.

Auch bei völliger Abwesenheit von Licht wird von den Makroalgen noch Bromoform gebildet und abgegeben. Dabei ist wenig wahrscheinlich, daß es sich bei dem freigesetzten Bromoform um gespeicherte Mengen handelt, die noch während der Lichtphase gebildet, in der Alge eingelagert und nun kontinuierlich abgegeben werden. Es ist nicht anzunehmen, daß die Speicherkapazität der Makroalgen, sofern sie überhaupt vorhanden ist, ausreicht, um über einen Zeitraum von mehr als 6 Wochen völliger Dunkelheit diese teilweise hohen Abgaberaten aufrecht zuhalten. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß die Haloperoxidaseaktivität bei Ausbleiben des Lichtes nicht völlig gestoppt wird, sondern mit verringerter Intensität weiter vorhanden ist. Die Enzymreaktion könnte zum Beispiel ähnlich der Dunkelreaktion von Pflanzen (Stryer, 1987)

unter Hinzuziehung von Energiespeichermolekülen (ATP/NADPH) auch bei Abwesenheit von Licht weiter ablaufen.

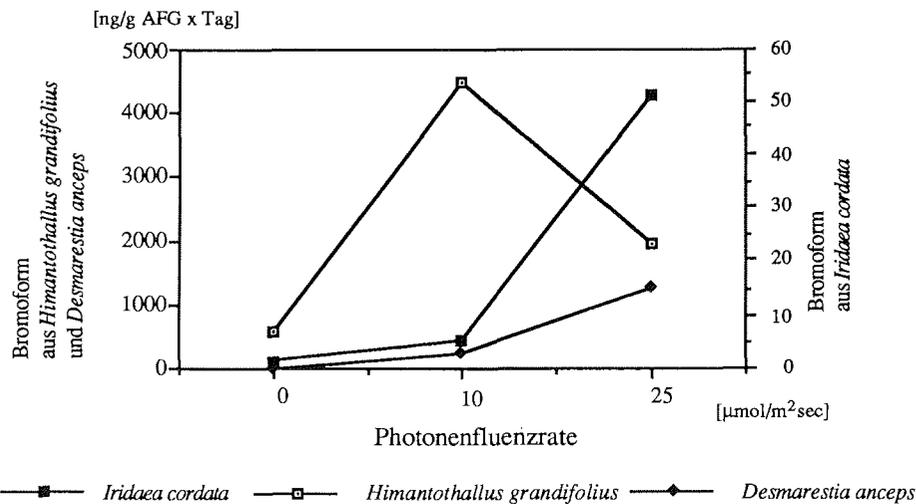


Abb. 43: Änderung der Bromoformfreisetzungsraten mit variierenden Lichtstärken.

Mit zunehmender Photonenfluenzrate ist dann ein Anstieg der Haloperoxidaseaktivität in Form einer erhöhten Abgaberate an Halogenkohlenwasserstoffen erkennbar. Bei *Himantothallus grandifolius* scheint das Aktivitätsoptimum bei $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ zu liegen und dann mit weiter ansteigender Lichtstärke wieder abzunehmen. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß für diesen Versuch nur drei Photonenfluenzraten eingesetzt wurden, da höhere Lichtstärken zum Zeitpunkt der Messungen nicht zur Verfügung standen. Es kann deshalb keine Aussage über den weiteren Verlauf der Kurve gemacht werden. Ein Anstieg der Abgaberraten mit höheren Photonenfluenzraten wäre auch für *Himantothallus grandifolius* möglich.

In Anbetracht der höheren Abgaberraten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen bei zunehmender Lichtintensität stellt sich die Frage, ob es einen Zusammenhang zwischen der

Enzymaktivität und der photosynthetischen Aktivität der Algen gibt. Als Maß für die photosynthetische Aktivität gilt das in den Pflanzen vorhandene Chlorophyll, wobei das Chlorophyll a den wichtigsten Photorezeptor darstellt (Stryer, 1987).

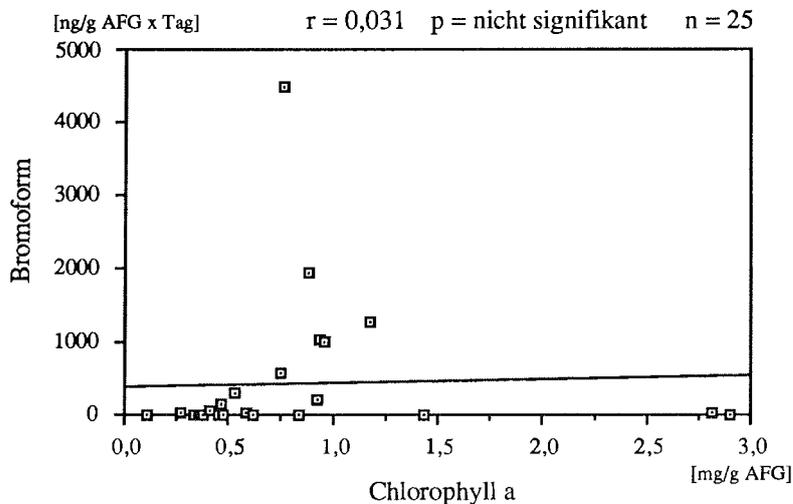


Abb. 44: Korrelation des in den Algenproben gemessenen Chlorophyll a mit den korrespondierenden Bromoformabgaberaten

Abbildung 44 zeigt keine signifikante Korrelation zwischen gemessenem Chlorophyll a und der Bromoformabgaberate. Eine direkte Abhängigkeit der beiden Aktivitäten ist daher nicht wahrscheinlich. Möglicherweise wird die Haloperoxidaseaktivität direkt durch das Licht stimuliert.

3.1.4. Einfluß von Mikroorganismen auf die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Bei Betrachtung der Bildungs- und der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe wurde bisher davon ausgegangen, daß die Substanzen von den Algen gebildet und freigesetzt werden. Betrachtet man aber die Oberflächen der Algenhalli, vor allem der

im Freien wachsenden Makroalgen, so erkennt man, daß sie vollbesetzt sind mit Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen, Kleinstlebewesen. Diese Organismen könnten ebenso für die Abgabe der Halogenkohlenwasserstoffe verantwortlich sein.

Faulkner (1980), Neidleman und Geigert (1986) beschrieben das Vorkommen von Haloperoxidaseaktivitäten und Halogenkohlenwasserstoffen in Pilzen und Bakterien. Manley und Dastoor (1988) untersuchten die Freisetzung von Halogenmethanen aus Bakterien, Gschwend und MacFarlane (1988) vermuteten aufgrund fehlender saisonaler Abhängigkeiten in der Freisetzung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und fehlender Bromperoxidaseaktivität in den untersuchten Makroalgen, daß auch oder sogar nur mit der Alge assoziierte Mikroorganismen für die Bildung der Substanzen verantwortlich sind.

Um eine Antwort auf die Frage zu bekommen, inwieweit die bei den Untersuchungen von Laborkulturalgen bestimmten Abgaberaten an Halogenkohlenwasserstoffen von den Algen und/oder von assoziierten Mikroorganismen stammen, wurden Proben der Braunalge *Laminaria saccharina* mit einer Antibiotikalösung, bestehend aus Chloramphenicol, Streptomycin und Penicillin, nach einer Methode von Hoshaw und Rosowski (in Stein, 1973) behandelt. Die Algenproben wurden in mit der Antibiotikalösung versetzten, zuvor sterilisierten Seewasser in sterilen Gefäßen für 24 Std. inkubiert. Anschließend erfolgte eine Nachkultur für weitere 24 Std. in sterilem Seewasser ohne Antibiotika. Im Anschluß an die Nachkulturphase wurden die Proben unter einer "clean-bench" in die ebenfalls sterilisierten Inkubationsgefäße überführt.

In Abbildung 45 sind die Ergebnisse der parallel durchgeführten Untersuchungen einer behandelten und einer unbehandelten Alge dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Alge an der Freisetzung der Substanzen stark beteiligt ist. Weshalb die behandelte Algenprobe allerdings diese extrem höheren Abgaberaten aufweist, ist nicht bekannt. Gleichzeitig am selben Material durchgeführte Untersuchungen der Brom- und Jodperoxidaseaktivitäten zeigten ebenfalls eine sehr viel höhere

Aktivität gegenüber der unbehandelten Alge (Mehrrens, persönliche Mitteilung).

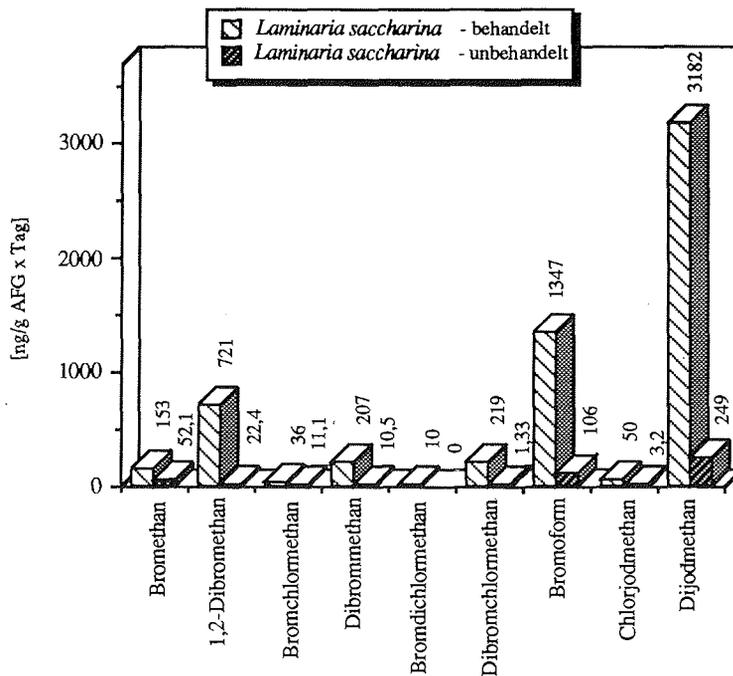


Abb. 45: Bromoformabgaberraten einer mit Antibiotika behandelten Braunalge *Laminaria saccharina* und einer unbehandelten Alge

Fest steht jedoch, daß Makroalgen an der Bildung und Abgabe von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen beteiligt sind. Bei der Betrachtung von Algen im Freiland muß man allerdings berücksichtigen, daß ihre Oberflächen, im Gegensatz zu den recht sauberen Laborkulturen, einen starken Bewuchs mit Mikroorganismen aufweisen können. Wie groß auch immer der Anteil dieser Organismen an der Bildung und Freisetzung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen ist, bei den Untersuchungen von Freilandalgenproben sind Algen und Mikroorganismen miteinander verbunden und müssen zusammen betrachtet werden.

3.2. Felduntersuchungen von Makroalgen der arktischen Region

3.2.1. Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Bei den Untersuchungen arktischer Makroalgen konnten folgende Verbindungen gaschromatographisch identifiziert und quantifiziert werden: Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform, 1,2-Dibromethan, Chlorjodmethan und Dijodmethan. In Abbildung 46a/b sind die Chromatogramme der Algenextrakte von *Dictyosiphon foeniculaceus* und *Laminaria saccharina* dargestellt.

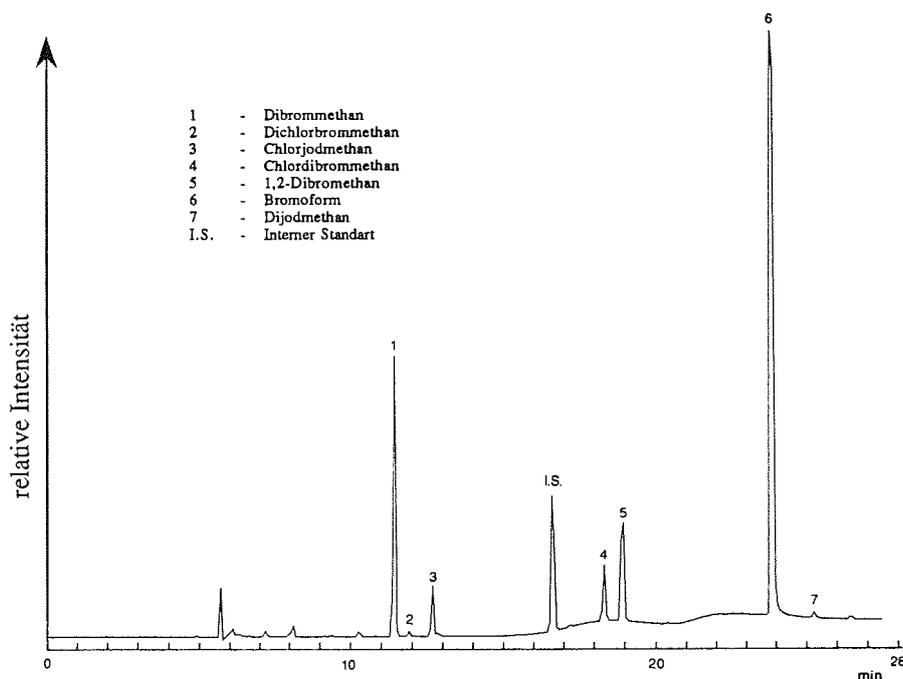


Abb. 46a: Gaschromatogramm eines Extraktes der Alge *Dictyosiphon foeniculaceus*

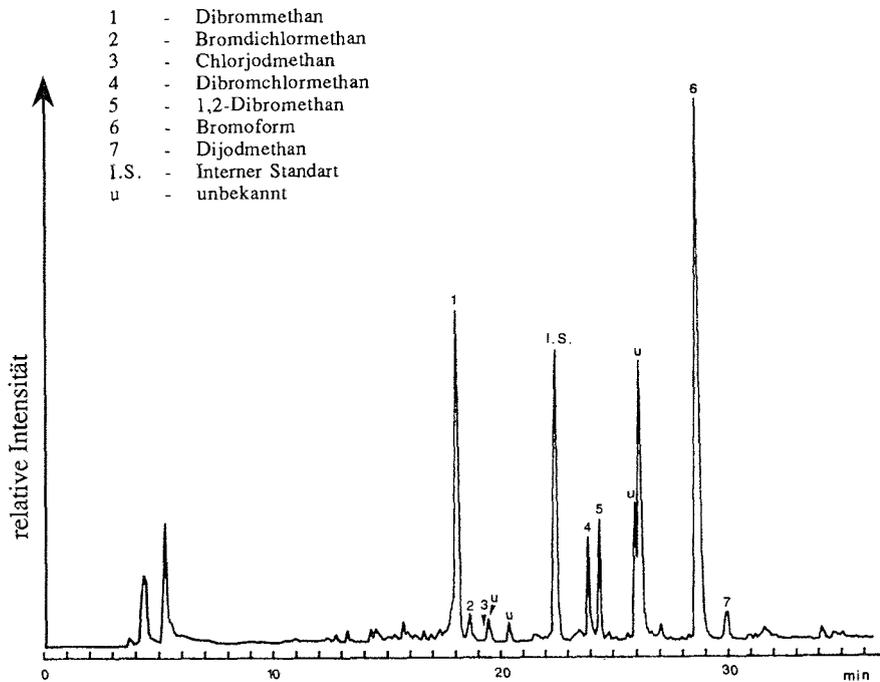


Abb. 46b: Gaschromatogramm eines Extraktes der Alge *Laminaria saccharina*

Wie schon bei den Laborkulturalgen ist auch bei den Freilandalgen Bromoform die überwiegend abgegebene Verbindung. Eine hohe Abgabe an Bromoform korrespondiert mit einer hohen Abgabe der anderen Verbindungen und umgekehrt.

Abbildung 47 zeigt die Bromoform- und Dibrommethanabgaberraten aus arktischen Makroalgen. Die Abgaberraten der anderen noch untersuchten Substanzen entsprechen weitgehend dem Bromoformabgabemuster.

Bei Betrachtung der Bromoformfreisetzung lassen sich hohe Abgaberraten bei den Braun- und Grünalgen erkennen, wobei die Grünalgen im Durchschnitt höhere Abgaberraten aufweisen, während die Rotalgen nur sehr wenig Bromoform freisetzen. Ein Zusammenhang zwischen den Oberflächen der untersuchten Algenarten und den Freisetzungsraten wurde nicht beobachtet. Die

Algenarten mit den höchsten Abgaberraten an Bromoform sind die Grünalgen *Monostroma arcticum* (0,31 µg/g AFG x Tag) und *Blidingia minima* (0,27 µg/g AFG x Tag) sowie die Braunalgen *Dictyosiphon foeniculacaeus* (0,30 µg/g AFG x Tag) und *Laminaria saccharina* (0,16 µg/g AFG x Tag).

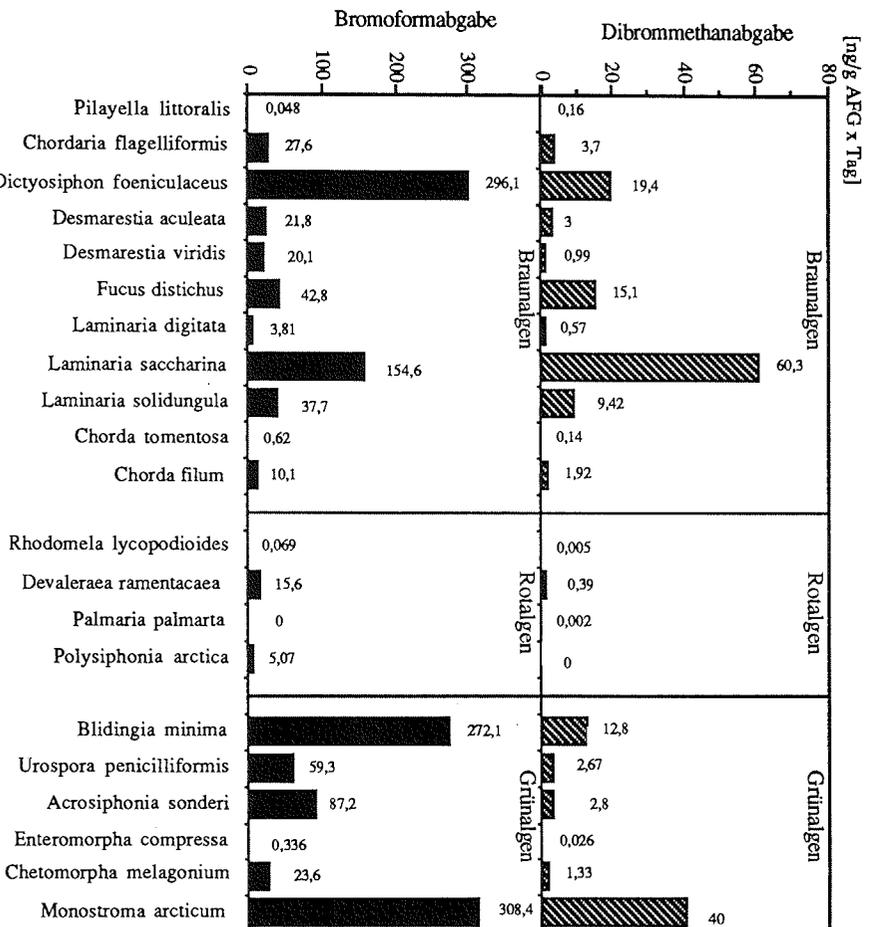


Abb. 47: Freisetzungsraten von Bromoform und Dibrommethan aus arktischen Freilandalgen

Mit Ausnahme von *Laminaria saccharina* ist der Einfluß der anderen Algenarten am biogenen Bromoformeintrag trotz ihrer hohen Abgaberraten nicht so bedeutend, da ihr Anteil an der Gesamtalgenbiomasse nur gering ist. *Laminaria saccharina* dagegen stellt den Hauptanteil an der Gesamtalgenbiomasse und ist deshalb

sehr interessant im Hinblick auf den biogenen Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in die Gewässer und die Atmosphäre der Arktis. Eine Pflanze mit einer Länge von 1 m und einem Algenfeuchtgewicht von 5 kg gibt umgerechnet pro Jahr etwa 0,3 g Bromoform an das sie umgebende Seewasser ab, wenn man von einer gleichbleibenden Bromoformproduktion im Jahrgang ausgeht.

Bestätigt wird die Bromoform-/Dibrommethanfreisetzung durch die bei den untersuchten Algenarten bestimmte Bromperoxidaseaktivität (Mehrtens, 1993) (Abbildung 48). Die Braun- und Grünalgen zeigen eine hohe, die Rotalgen eine nur geringe Aktivität. Die vorhandenen Abweichungen gegenüber dem Bromoformabgabemuster können zum einen ihre Ursache darin haben, daß Enzymaktivität und Halogenkohlenwasserstoffabgabe an verschiedenen Algenproben gemessen wurden und zum anderen sagt die Bromperoxidaseaktivität nur aus, wie gut Brom oxidiert und eingebaut wird. Das Endprodukt muß dabei nicht Bromoform oder Dibrommethan sein.

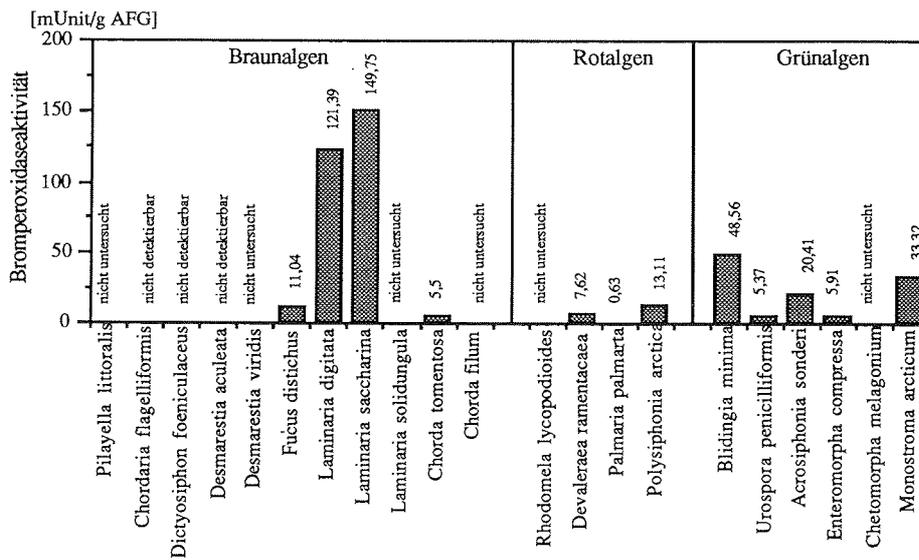


Abb. 48: Bromperoxidaseaktivitäten verschiedener arktischer Makroalgen (nach Mehrtens, 1993).

Die schon bei den Laborkulturalgen gefundenen Korrelationen zwischen den verschiedenen Substanzen ließen sich auch bei den Freilandalgen feststellen (vergleiche Kapitel 3.1.2., Seite 94), so daß die schon vermuteten Bildungswege bestätigt werden konnten (Abbildung 49, Tabelle 15). Dibrommethan und Bromoform haben einen gemeinsamen Ursprung über enzymatische Reaktionen. Chlorjodmethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan entstehen durch Halogenaustausch aus Dijodmethan bzw. Bromoform. Die Bildung von 1,2-Dibrommethan ist mit der enzymatischen Bildung von Dibrommethan, Bromoform und Dijodmethan gekoppelt und die Bildung von Dijodmethan mit der von Bromoform.

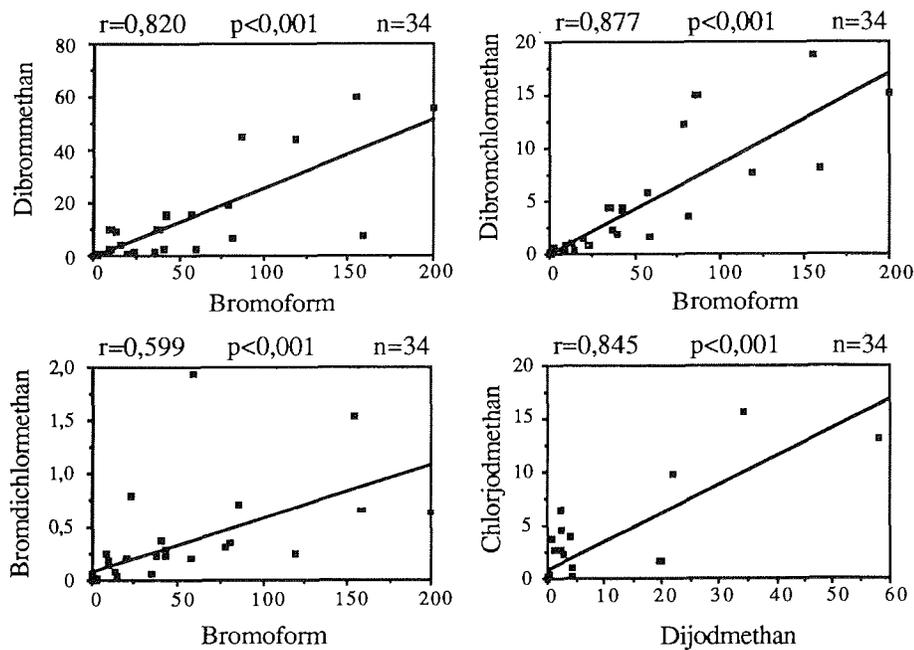


Abb. 49: Korrelationen der Abgaberaten verschiedener leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aller untersuchten Makroalgen (Werte in ng/g AFG x Tag)

Tab. 15: Korrelationskoeffizienten verschiedener leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Korrelation von	Korrelation mit	Korrelationskoeffizient	Signifikanz p
CH ₂ J ₂	CHBr ₃	0,956 ¹⁾	<0,001
CH ₂ Br ₂	1,2-EtBr ₂	0,929 ²⁾	<0,001
CHBr ₃	1,2-EtBr ₂	0,696 ²⁾	<0,001
CH ₂ J ₂	1,2-EtBr ₂	0,811 ²⁾	<0,001

¹⁾Anzahl der Messungen : n=12 ²⁾Anzahl der Messungen : n=34

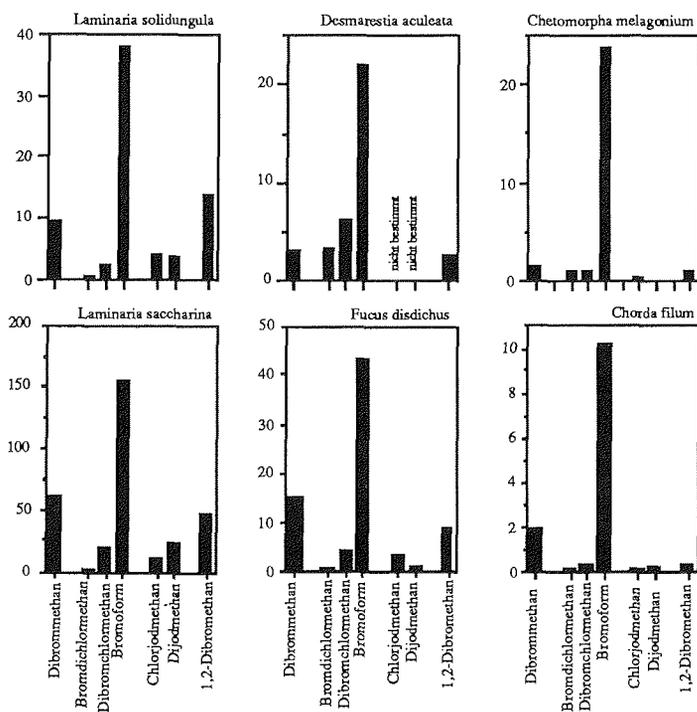
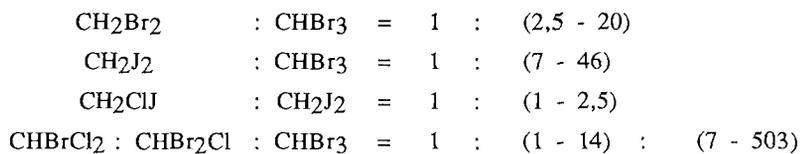


Abb. 50: Substanzabgabemuster ("Fingerprints") verschiedener arktischer Freilandmakroalgen (alle Werte in ng/g AFG x Tag)

Auch für die Freilandalgen lassen sich sogenannte "Fingerabdrücke" durch die jeweiligen Substanzabgabemuster erstellen (Abbildung 50), die als Identifizierungsmerkmale der einzelnen Algenarten verwendet werden können.

Die Bildungsverhältnisse der Substanzen zueinander unterliegen auch hier starken Schwankungen, so daß deshalb wiederum von einem für jede Alge typischen Bildungsmuster ausgegangen werden kann:



3.2.2. Bildungs- und Abgabeorte innerhalb der Makroalgen

Die bisherigen Ermittlungen der Abgaberaten wurden vorzugsweise mit Algenmaterial aus dem Mittelbereich der Makroalge durchgeführt. Um herauszufinden, ob die Abgaberaten in allen Bereichen der Algen gleich sind oder ob es bevorzugte Abgabeorte gibt, wurden ganze Pflanzen ausgewählt und Material aus verschiedenen Bereichen entnommen, um sie auf die Freisetzung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe zu untersuchen. Wenn möglich, wurden kleinere Pflanzen in verschiedene Bereiche unterteilt und anschließend einzeln untersucht. Die Unterteilung erfolgte dabei in Haftkralle (Rhizoid), Stiel (Cauloid), Blattunterteil (Phylloidunterteil), Blattmittelteil (Phylloidmittelteil) und Blattoberteil (Phylloidoberteil).

Für die einzelnen Bereiche der Braunalge *Laminaria saccharina* ergaben sich die in Abbildung 51 dargestellten Abgaberaten an Bromoform, Dibrommethan und Dijodmethan.

Während das Rhizoid hohe Abgaberaten der Verbindungen aufweist, ist die Substanzfreisetzung durch das Cauloid nur gering. Im Phylloid zeigen die einzelnen Verbindungen ein unterschied-

liches Verhalten. Für Bromoform ist ein Anstieg in der Abgaberate zum Phylloidoberteil hin festzustellen; Dibrommethan wird über den gesamten Phylloidbereich in annähernd gleichen Raten abgegeben, während bei Dijodmethan ein Rückgang in der Freisetzungsrate zum Phylloidoberteil hin zu beobachten ist.

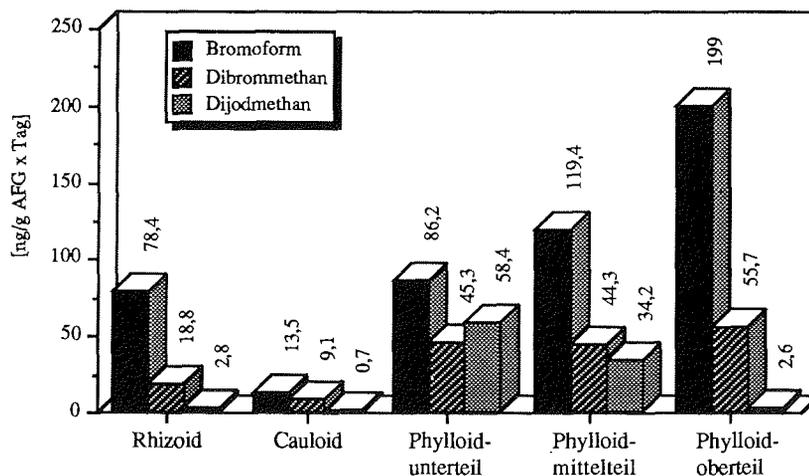


Abb. 51: Abgaberraten an Bromoform, Dibrommethan und Dijodmethan aus verschiedenen Bereichen der Braunalge *Laminaria saccharina*

Es stellt sich die Frage, ob Bildungs- und Abgabeorte identisch sind. Eine Alternative wäre eine zentrale Bildungsstelle innerhalb der Alge, von wo die Substanzen kontinuierlich in jeden Bereich der Alge transportiert und über die Blattoberfläche nach außen hin abgegeben werden. Die von Wever et al. (1991) beschriebene Lokalisierung von Bromperoxidasen an der Algenoberfläche und die von Mehrtens (1993) durchgeführten Untersuchungen der Haloperoxidaseaktivitäten in verschiedenen Bereichen der Makroalgen lassen darauf schließen, daß der Abgabeort gleichzeitig der Bildungsort ist.

Der größte Teil der Freisetzung von Organohalogenverbindungen findet im Bereich des Phylloides statt; Rhizoid und

Cauloid spielen nur eine untergeordnete Rolle. Innerhalb des Phylloides ist für Bromoform der Hauptbildungs- und Abgabeort das Phylloidoberteil, während Dijodmethan überwiegend aus dem Phylloidunterteil freigesetzt wird. Dibrommethan weist eine nahezu gleichmäßige Abgabe auf. Im Phylloidunterteil von *Laminaria saccharina* befindet sich die Wachstumszone (Meristem) als der jüngste Teil der Alge und im Phylloidoberteil der älteste, absterbende Bereich. Während die Dijodmethanbildungs- und -abgaberaten der biologischen Aktivität innerhalb des Phylloides entspricht, verhält sich Bromoform genau umgekehrt.

Interessant ist dabei auch das Verhalten der Bromoform- und Dijodmethanabgaberaten zueinander. Während beim Vergleich aller untersuchten Algenarten eine signifikante Korrelation zwischen beiden Verbindungen gefunden wurde (vergleiche Tabelle 15, Seite 111), zeigen die aus verschiedenen Bereichen einer Algen ermittelten Abgaberaten keine ersichtliche Abhängigkeit.

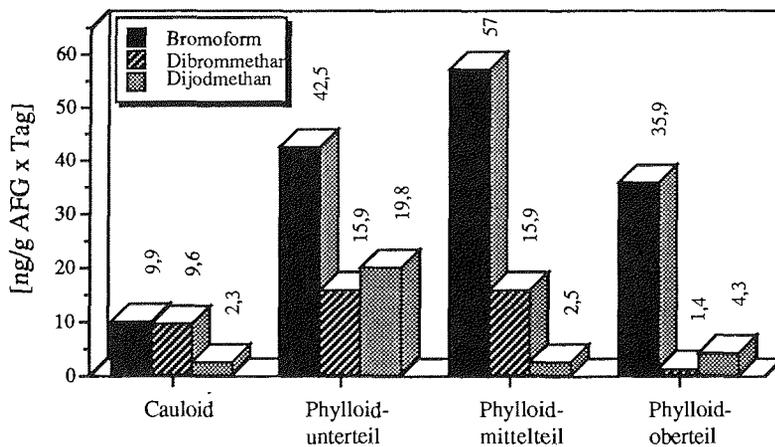


Abb. 52: Bildungs- und Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus verschiedenen Bereichen der Braunalge *Laminaria solidungula*. Die Alge besaß 2 Phylloide. Die Untersuchungen wurden am unteren, jüngeren Phylloid durchgeführt.

Bei *Laminaria saccharina* ist der obere Bereich des Phylloides in der Regel mehr oder weniger stark aufgelöst. Dies könnte eine Ursache für die hohe Freisetzung aus diesem Bereich sein. Wenn die Substanzen als Schutz vor Mikroorganismen dienen, dürfte der obere Bereich der Alge allerdings nicht so stark erodiert sein. Eine weitere Frage ist, warum vom Cauloid nur so wenig freigesetzt wird. Eine Beschädigung des Stieles hätte ein Ablösen der Alge vom Untergrund und damit ein Absterben zur Folge.

Bei der Betrachtung zweier weiterer untersuchter Algen, den Braunalgen *Laminaria solidungula* und *Alaria spec.* (Abbildung 52 und 53), lassen sich ähnliche Aussagen machen wie bei *Laminaria saccharina*. Das Phylloid ist der Hauptbildungs- und -abgabebereich für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, während das Rhizoid und Cauloid nur eine untergeordnete Rolle spielen.

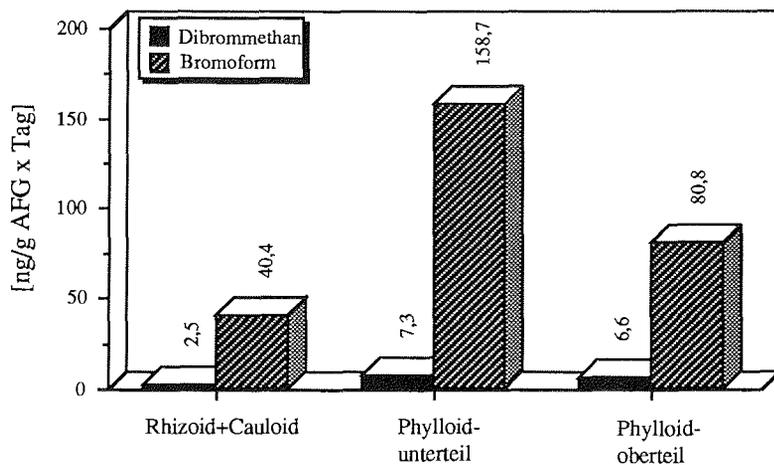


Abb.53: Bildungs- und Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus verschiedenen Bereichen der Braunalge *Alaria spec.*

Bezüglich der Bildungs- und Abgaberaten treten gegenüber *Laminaria saccharina* insofern Unterschiede auf, daß die Bromoformabgabe sich zum Phylloidende hin verringert. Bei *Laminaria solidungula* erfolgt die Bromoformabgabe vorzugsweise

aus dem Mittelbereich und bei *Alaria spec.* aus der unteren Hälfte des Phylloides. Dibrommethan wird von beiden Algen in nahezu identischen Raten aus dem gesamten Phylloid freigesetzt; nur bei *Laminaria solidungula* ist am Blattende eine Verringerung der Abgaberate festzustellen.

Dijodmethan konnte bei *Alaria spec.* nicht nachgewiesen werden. Bei *Laminaria solidungula* findet eine hohe Abgabe dieser Substanzen aus dem unteren Bereich des Phylloides statt, während von den übrigen Teilen des Blattes nur wenig freigesetzt wird. Der jüngste Bereich (Wachstumszone) befindet sich wie bei *Laminaria saccharina* im Phylloidunterteil und der älteste im oberen Teil des Blattes. Abgesehen von den hohen Freisetzungsraten an Bromoform aus dem Phylloidoberteil der Alge *Laminaria saccharina* zeigen alle drei Makroalgen bis auf kleine Abweichungen ein ähnliches Abgabemuster, welches sich nur in der Höhe der Freisetzungsraten unterscheidet.

Der Anteil jedes Algenbereichs an der von der Makroalge abgegebenen Gesamtmenge an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen, läßt sich am besten über die prozentuale Verteilung betrachten (Abbildung 54).

Rhizoid und Phylloidoberteil machen nur einen geringen Teil der Gesamtpflanze aus, während Cauloid und unteres Phylloid jeweils $\frac{1}{3}$ des Gesamtgewichtes betragen. Betrachtet man die Bromoformabgabe, so erkennt man, daß über $\frac{3}{4}$ des von der Alge täglich freigesetzten Bromoforms vom Phylloidunterteil und Phylloidmittelteil ausgeschieden werden. Das Cauloid, welches immerhin $\frac{1}{3}$ der Gesamtalgenmasse ausmacht, hat nur einen Anteil von 7 % an der täglich freigesetzten Gesamtmenge an Bromoform. Das Phylloidoberteil mit seiner ausgesprochen hohen Abgaberate ist nur mit ca. 10 % an der Bromoformgesamtbilanz beteiligt. Bei Dijodmethan ist der Unterschied noch auffallender: 98,3 % des täglich freigesetzten Dijodmethans werden von Phylloidunter- und -mittelteil abgegeben. Rhizoid, Cauloid und Phylloidoberteil fallen, trotz eines Gewichtsanteiles von 58,7 %, aufgrund ihrer geringen abgegebenen Mengen nicht weiter ins Gewicht.

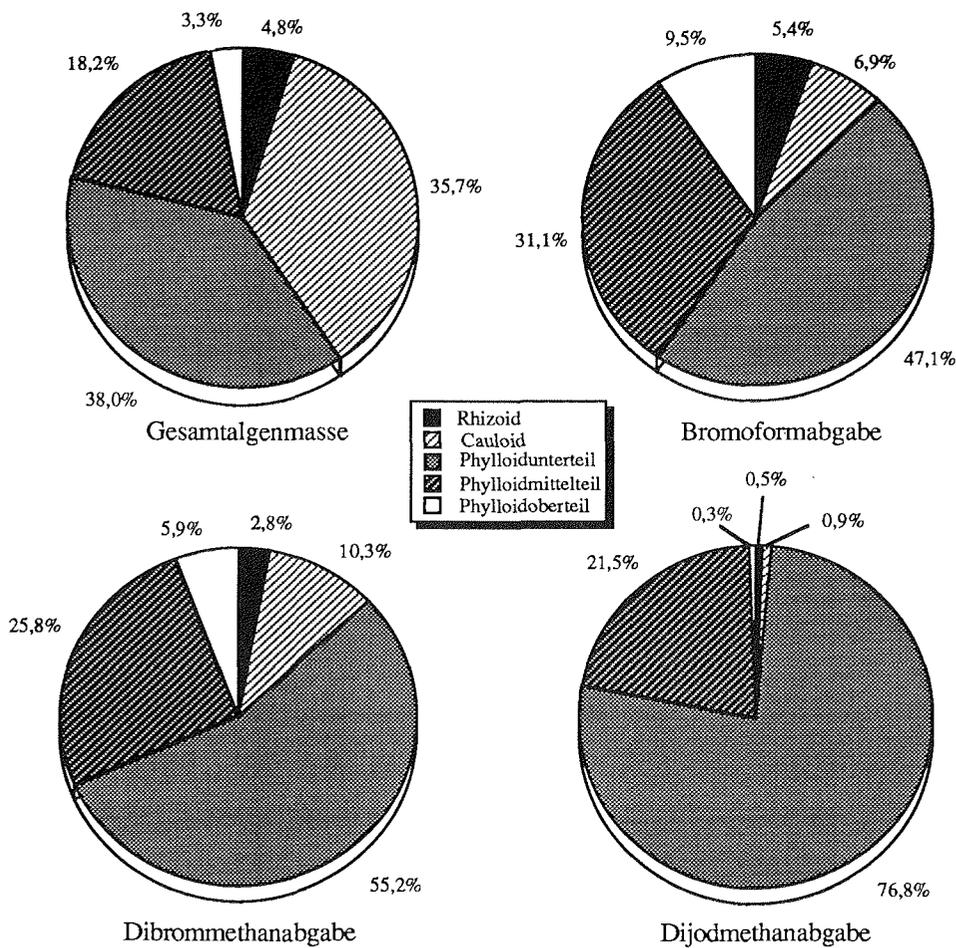


Abb. 54: Prozentualer Anteil der einzelnen Algenteile am Gesamtgewicht einer *Laminaria saccharina*-Pflanze in Bezug zur prozentualen Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus den einzelnen Algenteilen an der Gesamtabgabe dieser Verbindungen.

Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung, daß Haloperoxidasen an der Algenoberfläche lokalisiert sind (Wever et al., 1991). Das Cauloid besitzt zwar eine große Masse, hat aber im Verhältnis zur Masse eine nur kleine Oberfläche und damit verbunden eine

geringere Anzahl stoffwechselphysiologisch aktiver Zellen. Der größte Teil des Cauloides besteht im Inneren aus Zellen mit Stütz-, Speicher- und Transportfunktionen (Fritsch, 1965). Beim Phylloid ist genau das Gegenteil der Fall; es hat bei gleicher Masse eine sehr viel größere Oberfläche und damit verbunden eine größere Anzahl stoffwechselphysiologisch aktiver Zellen. Es hat den Anschein, daß die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in den peripheren stoffwechselphysiologisch aktiven Zellen der Makroalge erfolgt. Direkte Vergleiche zwischen den Oberflächen und Abgaberraten verschiedenen Algenarten lassen keinen solchen Zusammenhang erkennen (vergleiche Kapitel 3.1.1.1, Seite 88 und Kapitel 3.2.1., Seite 107). Diese Ergebnisse würden die Angabe der Freisetzungsraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Bezug zur Algenmasse in Frage stellen. Sinnvoller wäre wahrscheinlich die Angabe in Bezug zur Algenoberfläche. Da es aber nicht möglich ist, die Algenoberfläche, vor allem fein verzweigter Makroalgen, genau zu bestimmen, stellt der Massenbezug momentan die einzig sinnvolle Angabe dar.

3.2.3. Bildung und Abgabe leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe bei verschiedenen Photonenfluenzraten

Untersuchungen von Kulturalgen haben gezeigt, daß Veränderungen der Photonenfluenzrate einen Einfluß auf die Halogenkohlenwasserstoffabgabe haben (siehe Kapitel 3.1.3., Seite 100). Im Gegensatz zu den Kulturuntersuchungen, bei denen die Makroalgen Gelegenheit hatten, sich an veränderte Photonenfluenzraten zu akklimatisieren, sollte jetzt bei den in Felduntersuchungen herausgefunden werden, wie Algen bezüglich der Substanzabgabe reagieren, wenn sie plötzlich veränderten Lichtbedingungen ausgesetzt werden. Diese starken Änderungen der Lichtverhältnisse treffen vor allem für Algen des Eulitorales zu, die von 0 % (Nacht) bis 100 % des Außenlichtes (während des Trockenfallens bei Ebbe) allen Lichteinstrahlungen ausgesetzt sind. Bei den Algen des oberen

und mittleren Sublitorales sind die Lichtschwankungen nicht ganz so stark und bei den Algen des unteren Sublitorales findet ein Wechsel der Photonenfluenzrate nur in einem begrenzten Rahmen statt (vergleiche Kapitel 2.2.2.3., Seite 61). Für die Messungen wurden Proben der Grünalge *Monostroma arcticum* und der Braunalge *Laminaria saccharina* in den Inkubationsgefäßen einer Lichteinstrahlung von 0, 8, 14, 36 und 100 % des Außenlichtes ausgesetzt (vergleiche Kapitel 2.1.1.4., Seite 28). Die Lichteinstrahlung war dabei über den Untersuchungszeitraum nicht konstant, sondern entsprach dem zu dieser Jahreszeit auf Spitzbergen üblichen Tagesgang. Die Photonenfluenzrate betrug für *Monostroma arcticum* zum Zeitpunkt der Messung im Durchschnitt $100 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ für 15 Std. Hellphase/ 9 Std. Dunkelphase und für *Laminaria saccharina* im Durchschnitt $200 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{sec}$ für 18 Std. Hellphase/ 6 Std. Dunkelphase.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse am Beispiel der Hauptkomponente Bromoform dargestellt. *Monostroma arcticum* zeigt bei 0 % Licht die geringsten Abgaberaten. Für 8 % Lichtintensität ist ein hoher Anstieg der Bromoformabgaberrate zu beobachten, der bei 14 % wieder stark abfällt. Für 36 % erfolgt wiederum eine steil ansteigende Freisetzung von Bromoform, die dann weiter leicht ansteigt bis zu 100 % Lichtintensität. Der am Anfang beobachtete Anstieg und Abfall in der Bromoformabgaberrate ähnelt dem Verhalten von *Himantothallus grandifolius* (vergleiche Kapitel 3.1.3., Seite 102). Die durchschnittliche Lichteinstrahlung, der *Monostroma arcticum* im natürlichen Umfeld ausgesetzt ist, liegt im Bereich von 20 - 60 % des Außenlichtes, also im Bereich hoher Bromoformfreisetzungsraten.

Laminaria saccharina weist bei 0 % Außenlichteinfall größere Abgaberaten an Bromoform auf als *Monostroma arcticum* und zeigt bei Erhöhung der Lichteinstrahlung ebenfalls einen, allerdings schwächeren, Anstieg und dann einen Abfall in der Substanzfreisetzungsraten. Mit zunehmender Photonenfluenzrate findet jedoch ein weiterer Rückgang statt und erst bei 100 % Außenlichteinstrahlung ist wieder eine vermehrte Bromoformabgaberrate zu beobachten. *Laminaria saccharina* zeigt im Bereich von 8 % Außenlichteinfall eine hohe Bromoformfreisetzung, einem Bereich,

der auch ihrem natürlichem Milieu entspricht. Eine höhere Lichteinstrahlung bewirkt bei ihr eine Hemmung in der Bildung/Abgabe, die erst bei starker Lichteinstrahlung aufgehoben wird. Anders bei *Monostroma arcticum*, die am Standort höheren Photonenflussraten ausgesetzt ist und deren Haloperoxidaseaktivitäten auf die Verstärkung der Lichteinstrahlung mit einer höheren Bromoformabgaberate reagiert.

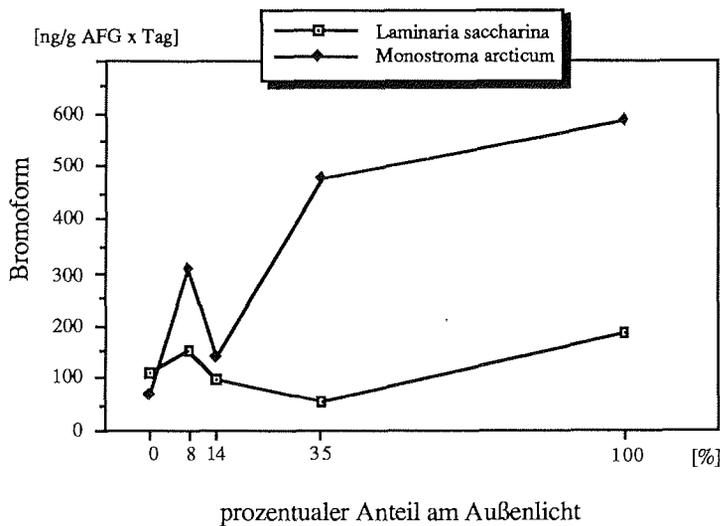


Abb. 55: Bildung und Abgabe von Bromoform bei unterschiedlichen Lichtintensitäten durch die Algen *Monostroma arcticum* und *Laminaria saccharina*.

Bei der Freisetzung der anderen untersuchten leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe zeigen *Laminaria saccharina* und *Monostroma arcticum* ein ähnliches Verhalten wie bei der Bromoformabgabe (Abbildung 56).

Nur bei 100 % Außenlichteinfall weichen bei *Monostroma arcticum* die Substanzabgaben von der Bromoformabgabe ab. Gegenüber der schwächeren Lichteinstrahlung findet eine verringerte Freisetzung der Verbindungen statt. Es hat den Anschein, als ob die hohe Photonenflussrate die Bromoform-

bildung begünstigt und die Bildung/Abgabe der anderen Substanzen hemmt.

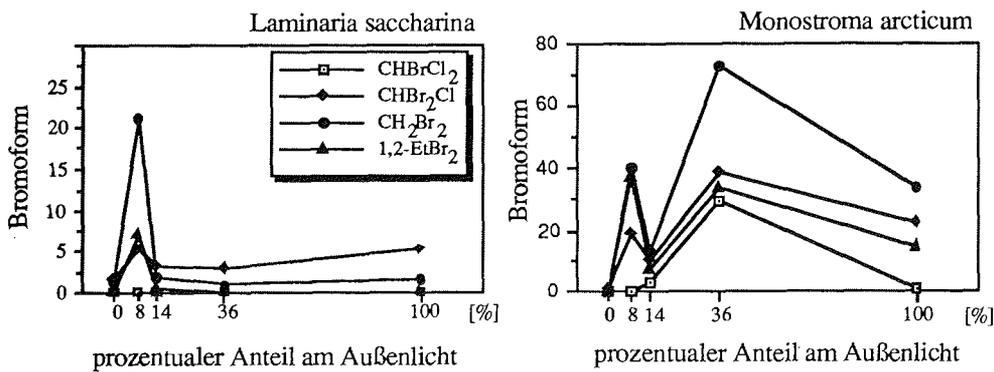


Abb. 56: Lichtabhängige Freisetzung von Dibrommethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan und 1,2-Dibromethan (Werte in ng/g AFG x Tag)

Das Verhalten der beiden Algen ähnelt dem der Photosyntheseaktivität von Sonnen- und Schattenalgen bei unterschiedlichen Photonenflussraten (Abbildung 57).

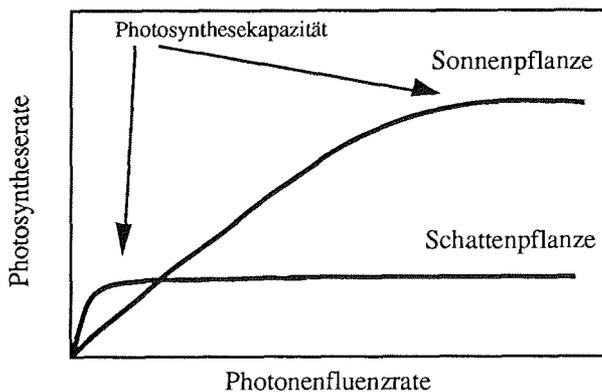


Abb. 57: PI-Kurve (Photosynthese-Licht-Kurve) von Sonnen- und Schattenpflanzen (nach Björkmann, 1981)

Schattentalgen wie *Laminaria saccharina* zeigen eine rasch ansteigende Photosyntheseaktivität bei geringer Lichteinstrahlung und dann bereits bei niedrigen Photonenzahlen eine Sättigung der Photosynthese (Wiencke et al., 1992 und 1993). Sonnenalgen wie *Monostroma arcticum* besitzen anfangs eine nur langsam ansteigende Photosyntheseaktivität und erst bei hohen Lichtstärken tritt eine Sättigung ein.

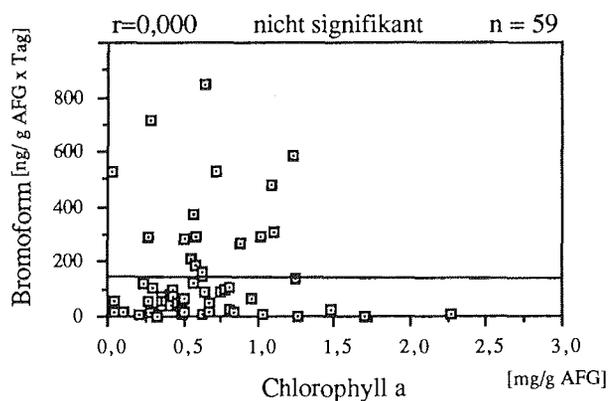


Abb. 58: Korrelation des in den Proben arktischer Freilandalgen gemessenen Chlorophyll a mit den korrespondierenden Bromoformabgaberraten

Einen Zusammenhang zwischen der Haloperoxidaseaktivität und der photosynthetischen Aktivität der Makroalgen durch Vergleich der Bromoformabgaberraten und der Chlorophyll a - Konzentrationen (Abbildung 58) konnte, wie schon bei den Kulturalgenuntersuchungen, nicht beobachtet werden (vergleiche Kapitel 3.1.3., Seite 103).

3.2.4. Einfluß von Salinitätsänderungen auf die Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Algen des Supralitorals, Eulitorals und oberen Sublitorals unterliegen neben Änderungen in der Lichtintensität auch starken

Schwankungen in der Salinität infolge Schmelzwassereintrag und Regen. Algen des mittleren und unteren Sublitorals sind davon nicht so sehr betroffen, da sich die Änderungen vor allem in den oberen Wasserschichten auswirken.

Ob Makroalgen auf eine Veränderung in der Salinität bzgl. ihrer Halogenkohlenwasserstoffbildung und -abgabe reagieren, sollte mit einer Salzschockmeßreihe herausgefunden werden.

Aufgrund ihrer hohen Biomasse und ihrer hohen Substanzabgaberraten wurde für die Versuche die Braunalge *Laminaria saccharina* ausgewählt. Von der Alge wurden vier Proben genommen und davon eine Probe unbehandelt inkubiert. Die anderen drei Proben wurden auf drei Meßreihen verteilt. Pro Meßreihe wurden eine Probe zuerst in destilliertes Wasser, dann in Seewasser, dann wieder in destilliertes Wasser und abschließend wieder in Seewasser getaucht. Daran anschließend erfolgte die Inkubation der Algenprobe. Die Meßreihen unterschieden sich in der Verweilzeit der Proben in den einzelnen Flüssigkeiten (5, 20 und 60 Sekunden).

In Abbildung 59 sind die Ergebnisse der Bromoformabgabe dargestellt. Die anderen nachgewiesenen Substanzen zeigen ein ähnliches Verhalten.

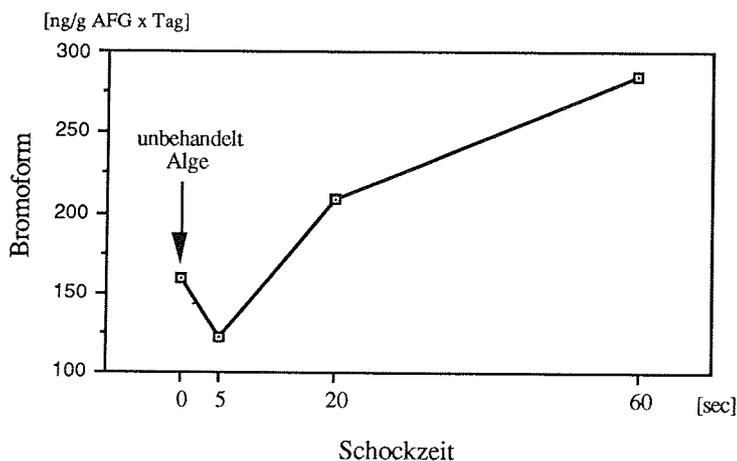


Abb. 59: Freisetzung von Bromoform durch *Laminaria saccharina* nach unterschiedlich langer Salzschockbehandlung

Mit zunehmender Salzschockdauer, d. h. mit zunehmender Verweilzeit in dem destillierten Wasser, zeigen die Algen eine verstärkte Bromoformfreisetzung durch die mit der Osmose verbundenen Austauschreaktionen.

Die durch den Salzschock hervorgerufene Veränderung des Turgor-Drucks kann bei den Algen einen erhöhten Streß zur Folge haben und dieses wiederum eine verstärkte Bildung und Abgabe an Halogenkohlenwasserstoffen bewirken.

Sofern sich die Reaktion der sublitoralen Alge auf Makroalgen des Supra- und Eulitorales übertragen lassen, würde dies erklären, warum supra- und eulitorale Algen so hohe Konzentrationen an Halogenverbindungen freisetzen (vergleiche Kapitel 3.2.1., Seite 108). Durch den ständigen Salinitätswechsel in diesen Zonen wären die Algen einem stärkeren Streß ausgesetzt, was sich wiederum in hohen Freisetzungsraten äußert.

3.2.5. Veränderung der Bildungs- und Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Inkubationszeit

Bei den bisherigen Untersuchungen konnte eine Abhängigkeit der Abgaberaten von Veränderungen der Salinitätswerte und Lichtintensitäten festgestellt werden. Wie sieht es jedoch mit den Abgaberaten bei konstantem Licht und konstanter Salinität aus? Weisen die Makroalgen dann gleichbleibende Bildungs- und Abgaberaten auf oder versuchen sie durch Regulierung der abgegebenen Mengen eine bestimmte Konzentration in ihrer Umgebung aufrechtzuhalten. Es wurden dazu von den Algen *Laminaria saccharina*, *Desmarestia aculeata* und *Fucus distichus* ungefähr gleiche Probenmengen je Algenart und Meßreihe für 1-9 Tage inkubiert und anschließend die Abgaberaten ermittelt.

Abbildung 60 zeigt die Ergebnisse aus diesem Versuch. Es sind für jede untersuchte Algenart gleichzeitig die Abgaberaten an

Bromoform und die Bromoformkonzentration in den Inkubationsflaschen dargestellt.

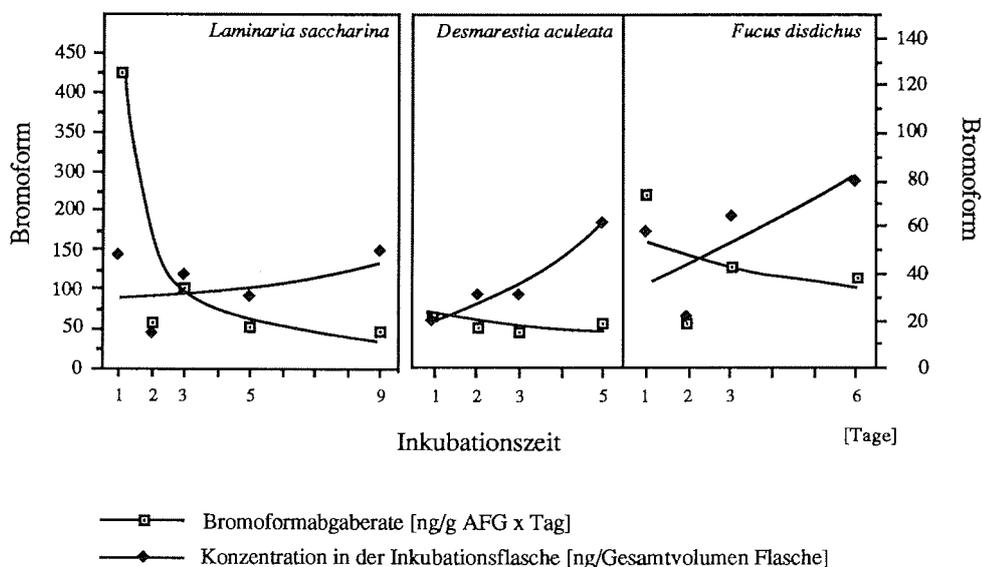


Abb. 60: Bromoformfreisetzung durch die Braunalgen *Laminaria saccharina*, *Desmarestia aculeata* und *Fucus disdichus* in Abhängigkeit von der Inkubationszeit

Es läßt sich deutlich feststellen, daß die Makroalgen auf die Anwesenheit der Halogenkohlenwasserstoffe in ihrer Nähe reagieren. Während nach einer Inkubationsdauer von 1 Tag bei allen Algen die höchsten Abgaberraten ermittelt wurden, findet bei einer Verlängerung der Inkubationszeiten eine Verringerung der Freisetzungsrates statt. Die Bromoformkonzentrationen in den Flaschen bleiben dabei nahezu konstant bzw. verzeichnen einen leichten Anstieg zu längeren Inkubationszeiten hin. Offensichtlich bewirkt eine erhöhte Umgebungskonzentration eine Verringerung der Abgaberrate. Eine völlige Einstellung der Substanzabgabe ist anscheinend nicht möglich, wie der verlangsamte aber vorhandene Anstieg der Bromoformkonzentration in der Flasche verdeutlicht.

Makroalgen sind möglicherweise in der Lage, die Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe den Konzentrationen dieser Verbindungen in ihrer Umgebung anzupassen. Je nach Strömungsverhältnissen an den Wachstumsplätzen der Algen, d. h. je nachdem wie schnell die Substanzen abtransportiert werden, findet eine Verringerung bzw. eine Erhöhung der Freisetzungsorten statt.

3.2.6. Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in das Seewasser und die Atmosphäre über Algenfeldern

Wie die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, geben Makroalgen große Mengen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe an das sie umgebende Seewasser ab. Messungen des Gehaltes dieser Substanzen im Seewasser und in der Luft über Algenfeldern geben Aufschluß über den Transport dieser Verbindungen in die Atmosphäre.

Im Wasser lassen sich die gleichen Bildungsabhängigkeiten der untersuchten Substanzen voneinander feststellen, wie schon bei den direkt von den Algen abgegebenen Verbindungen (Abbildung 61).

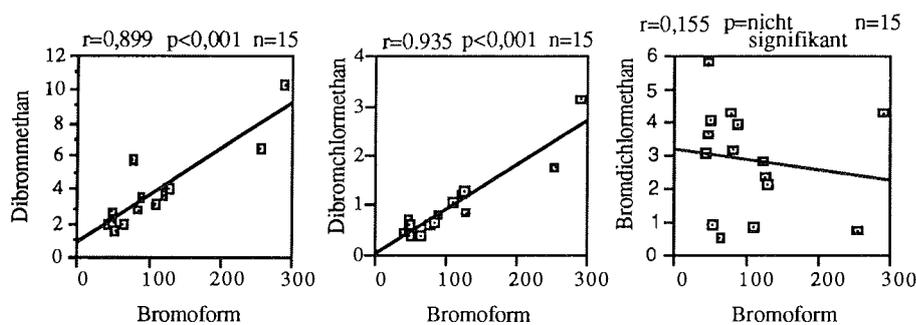


Abb. 61: Korrelation von Dibrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan mit Bromoform im Seewasser über Algenfeldern (Werte in ng/l)

Dibrommethan und Dibromchlormethan zeigen eine gute Korrelation mit Bromoform, was auf die Makroalgen als gemeinsame Quelle schließen läßt. Bromdichlormethan zeigt dagegen eine schlechte Korrelation mit Bromoform.

Oertel (1992) fand bei Messungen von Wasserproben des Atlantischen Ozeans ebenfalls signifikante Korrelationen zwischen Dibromchlormethan und Bromoform heraus. Allerdings zeigten seine Untersuchungen auch eine signifikante Korrelation zwischen Bromdichlormethan und Bromoform. Anscheinend gibt es im Kongsfjord neben den Makroalgen noch andere nicht näher bekannte Quellen für Bromdichlormethan. Die gemessenen Konzentrationen sind alle durchweg höher als bei den durch Makroalgen abgegebenen Mengen.

Abbildung 62 zeigt einen Längsschnitt der Bromoformverteilung durch das Untersuchungsgebiet über den Algenfeldern. Gut zu erkennen sind die hohen Konzentrationen (über 250 ng/l) in Bodennähe direkt über den Algenfeldern mit einer Abnahme in Richtung Wasseroberfläche aufgrund Verdünnungs- und Vermischungseffekten. Auch zu tieferen Regionen hin nimmt die Bromoformkonzentration ab, verursacht durch die dünnere Besiedlung des Meeresbodens mit Makroalgen. An der Wasseroberfläche wurde durchweg eine Konzentration von 50 ng/l Bromoform gemessen. Diese Werte stimmen gut überein mit denen von Dryssen und Fogelqvist (1981) vor Spitzbergen ermittelten Mengen von 40-75 ng/l Bromoform in Ufernähe an der Wasseroberfläche und 305-370 ng/l Bromoform in 20-30m Tiefe im Isfjord, einem Fjord in der Nähe vom Kongsfjord (Fogelqvist, 1985). In Richtung offenes Meer verringert sich die Konzentration von Bromoform an der Oberfläche auf 7-8 ng/l mit rasch abnehmender Konzentration zur Tiefe hin (Dryssen und Fogelqvist, 1981; Krysell, 1991).

Neben dem geringen anthropogenen Eintrag von Bromoform in Seewasser und Luft durch Ölverbrennung, Vulkaneintrag (Dryssen und Fogelqvist, 1981) und Trinkwasserchlorierung (Helz und Hsu, 1978; Fogelqvist, 1985), erfolgt der Haupteintrag durch biogene Quellen. Während im offenen Ozean bestimmte Mikroalgen für die Bromoformbildung verantwortlich sind (positive Korrelation

zwischen Chlorophyll a und Bromoform) (Fogelqvist, 1985), wird in den Küstenregionen der Bromoformeintrag überwiegend durch Makroalgen verursacht. Aufgrund ihrer teilweise hohen Abgaberaten können Makroalgen trotz Beschränkung ihres Lebensraumes auf die Küstenregionen als ein Hauptproduzent leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe betrachtet werden.

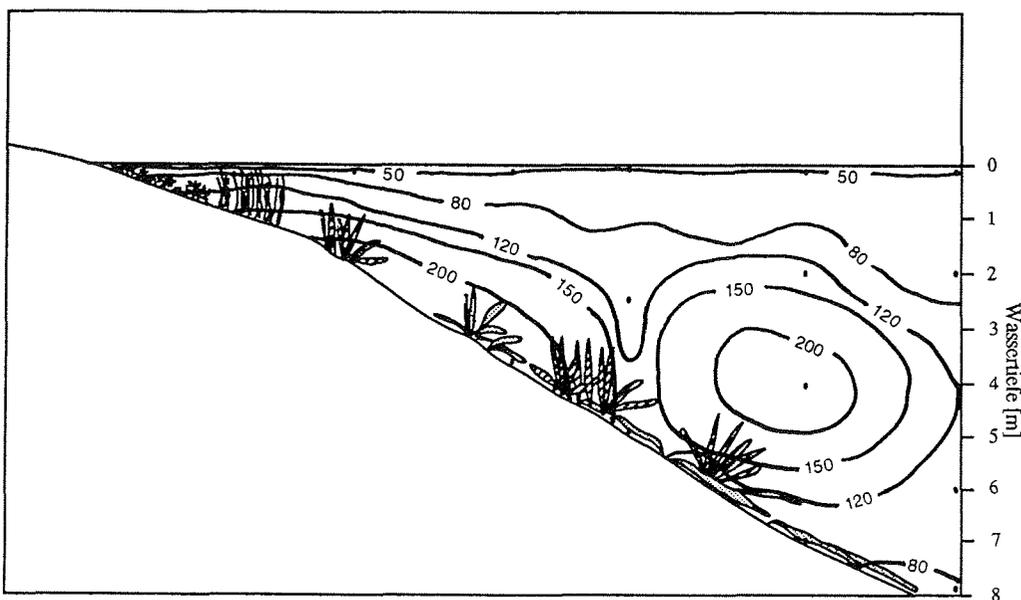


Abb. 62: Tiefenprofil der Bromoformverteilung im Seewasser über den Algenfeldern vor der Prinz-Heinrich-Insel im Kongsfjord, Spitzbergen. Gemessen am 19.6.1992 (alle Werte in ng Bromoform/l Seewasser)

Messungen des Bromoformgehaltes in der Luft über den Algenfeldern zum Zeitpunkt der Untersuchungen ergaben im Durchschnitt Werte von 0,25 pptv. Zusammen mit denen in der Wasseroberfläche ermittelten Werten ergibt sich nach einem Berechnungsverfahren von Liss und Slater (1974) (genaue Berechnung siehe Anhang 6, Seite 141) ein atmosphärischer Bromoformfluß von 26 mg/m² Wasseroberfläche pro Jahr.

Der Eintrag von Bromoform aus arktischen Küstengewässern mit hoher Algenbiomasse in die Atmosphäre ist demnach ungefähr 20 mal höher als der von Krysell (1991) berechnete Eintrag aus dem offenen Arktischen Ozean (1,36 mg/m²Jahr) und der berechnete Eintrag aus dem Atlantischen Ozean (1,31 mg/m²Jahr; Oertel, 1992).

Neben dem Eintrag in die Atmosphäre verbleibt ein großer Teil des von den Algen abgegebenen Bromoforms im Wasser und wird mit den Meeresströmungen im Ozean verteilt. Dort könnte Bromoform aufgrund seiner langsamen Hydrolyse in Kaltgewässern ($t_{1/2}=10^3$ Jahre; Mabey und Mill, 1978) und dem nur geringen Abbau durch bakterielle Zersetzung, Bioakkumulation und Adsorption an Partikeln (Krysell, 1991) als Tracer für Tiefenwasser genutzt werden (Dryssen und Fogelqvist, 1981).

3.3. Felduntersuchung von Makroalgen der antarktischen Region

3.3.1. Bildung und Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

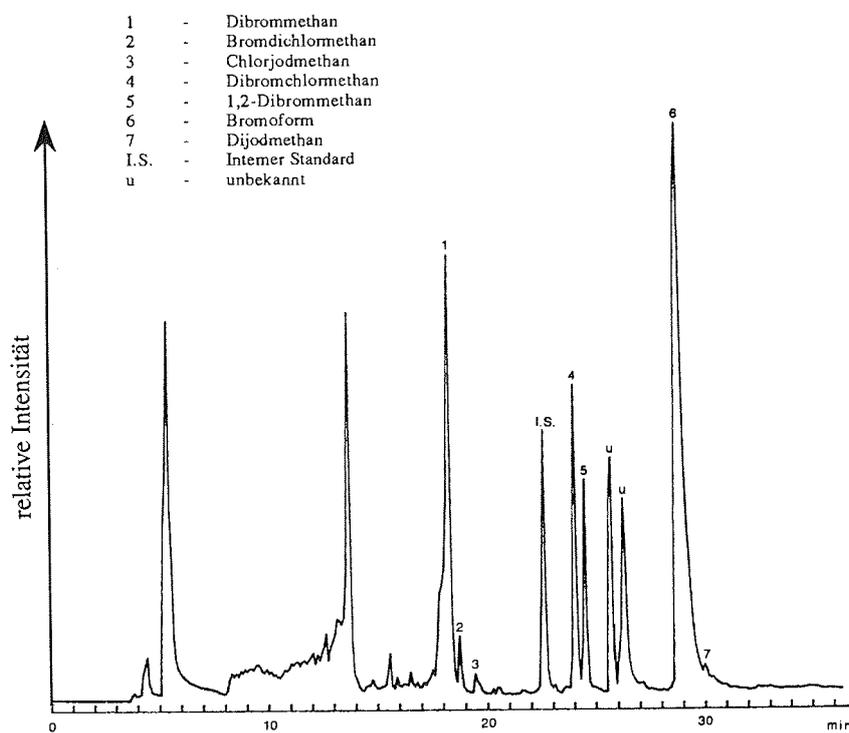


Abb. 63: Gaschromatogramm eines Extraktes der Braunalge *Cystosphaera jacquinotii*

Bei der Untersuchung antarktischer Makroalgen konnten folgende Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden: Dibrommethan, Bromoform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, 1,2-Di-brommethan, Chlorjodmethan und Dijodmethan (Abbildung 63 und 64).

Bromoform war wie schon bei den bisher untersuchten Algen die in den höchsten Konzentrationen freigesetzte Verbindung. Auch

hier korrespondierte eine hohe Abgabe an Bromoform mit einer hohen Abgabe der anderen Verbindungen und umgekehrt.

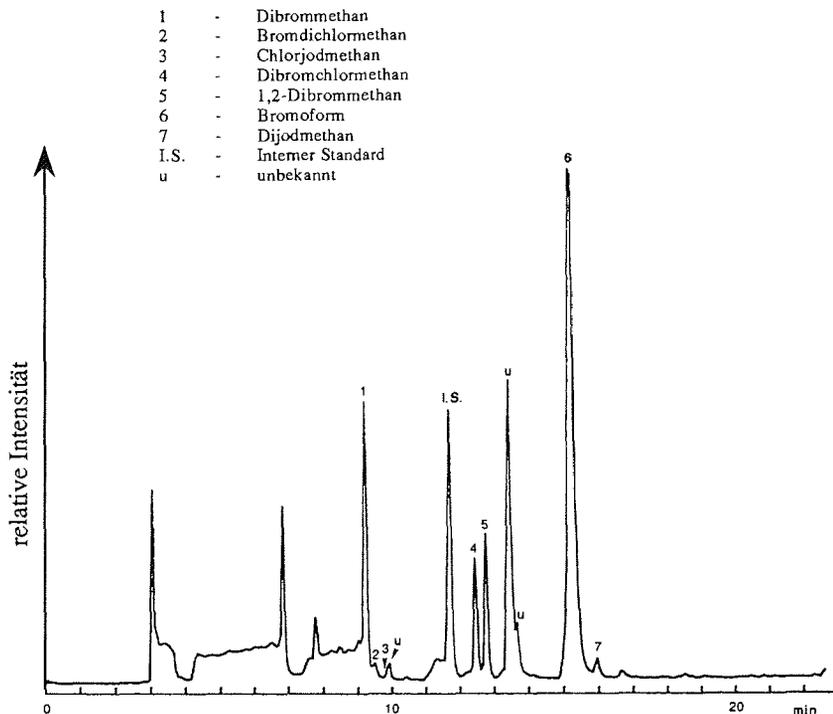


Abb. 64: Gaschromatogramm eines Extraktes der Braunalge *Himantothallus grandifolius*

Abbildung 65 zeigt die ermittelten Bromoform- und Dibrommethanabgaberraten der untersuchten Makroalgen. Die beiden Substanzen weisen ein weitestgehend übereinstimmendes Abgabemuster auf, mit folgenden Abweichungen: im Vergleich zur Bromoformabgabe setzt die Braunalge *Desmarestia anceps* gegenüber den anderen Arten sehr viel weniger Dibrommethan frei und *Chystophaera jacquinotii* zeigt gegenüber *Desmarestia menziesii* eine höhere Dibrommethanabgaberrate.

Der im Vergleich zu den Untersuchungen auf Spitzbergen auffallend hohe Anteil an Rotalgen beweist nebenbei deutlich den

Vorteil der Algensammlung durch Forschungstaucher. Es gelang dadurch die im Gegensatz zu den Braunalgen kleineren und somit für den Algengreifer schlechter fahbaren Rotalgen gezielter zu Sammeln.

Die Braunalgen zeigen im Durchschnitt hohe Abgaberraten an Bromoform mit teilweise sehr starken Schwankungen zwischen den einzelnen Arten.

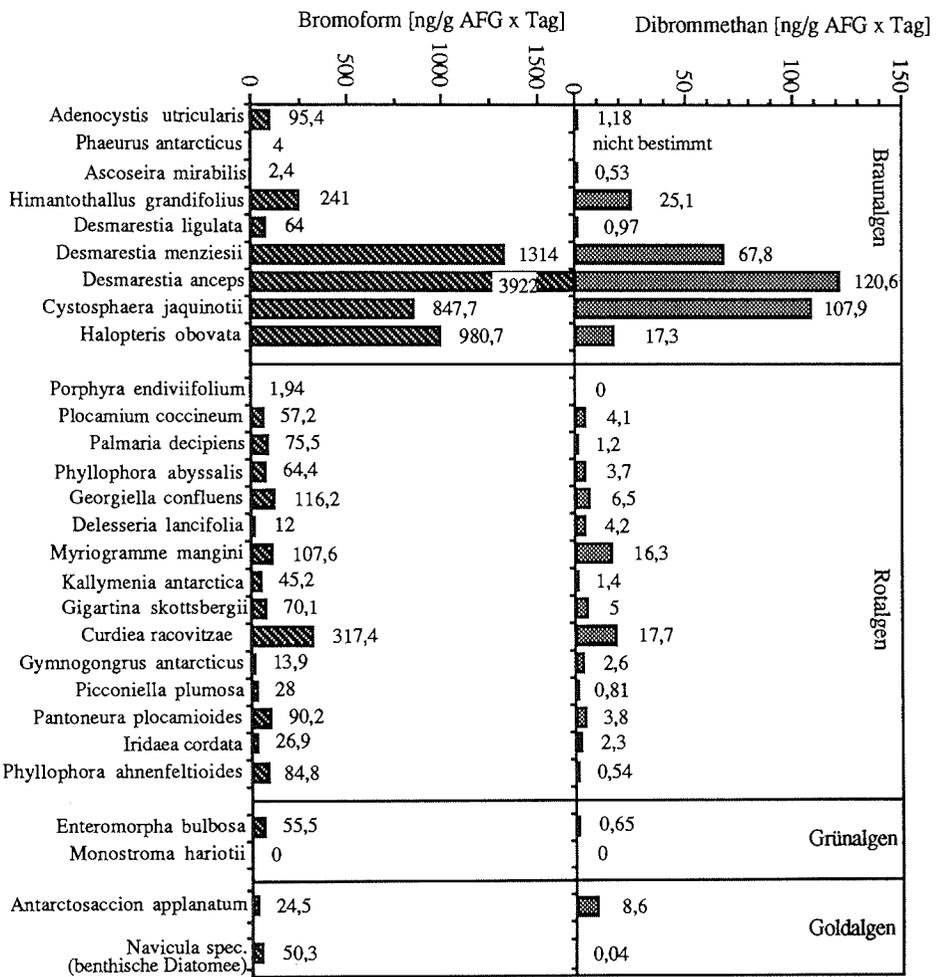


Abb. 65: Abgaberraten von Bromoform und Dibrommethan aus antarktischen Makroalgen

Desmarestia anceps weist die größte Freisetzungsrates auf (ca. 3,9 µg/g AFG x Tag) gefolgt von *Desmarestia menziesii* (ca. 1,3 µg/g AFG x Tag) Halopteris obovata (0,98 µg/g AFG x Tag) und *Cystophaera jacquinotii* (ca. 0,8 µg/g AFG x Tag). Die Schwankungen in den Abgaberraten sind bei den Rotalgen nicht so stark und liegen mit einer Ausnahme (*Curdiea racovitzae*) im Durchschnitt um die 0,06 µg Bromoform/g AFG x Tag. Über die Grünalgen läßt sich nicht sehr viel aussagen, da zum Zeitpunkt der Untersuchungen nur zwei Arten mit sehr gegensätzlichen Abgaberraten gefunden wurden. Zusätzlich erfolgte noch die Messung einer in dieser Arbeit nicht berücksichtigten, aber bezüglich der Abgabe leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe interessanten Gruppe von Algen. Es handelt sich dabei um Diatomeen, Mikroalgen, welche mit die Hauptbiomasse der euphotischen Wasserzone ausmachen. Im Gegensatz zu den Makroalgen ist es allerdings bei den Mikroalgen schwierig genügend Biomasse für die Bestimmungen zu erhalten. Bei der hier untersuchten Diatomee *Navicula spec.* handelt es sich um eine benthische Riesendiatomee, die sich zu großen Kolonien zusammenfügt und dadurch das Aussehen einer Makroalge hat. Die ermittelte Bromoformabgaberrate der Diatomee liegt mit 0,05 µg/g AFG x Tag im Bereich der durchschnittlichen Bromoformabgaberraten der Rotalgen. Es wäre daher für die Zukunft interessant, die Bedeutung von Mikroalgen für die Freisetzung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe zu untersuchen und ihren Anteil im Hinblick auf den biogenen Eintrag dieser Substanzen in das Meer und die Atmosphäre zu ermitteln. Untersuchungen von arktischen und antarktischen Mikroalgen zeigten eine hohe Freisetzung an Bromoform wobei der kalkulierte jährliche Gesamteintrag an gasförmigen Organobromverbindungen in die Atmosphäre durch Mikroalgen in der Größenordnung der von Makroalgen abgegebenen Menge liegen (Sturges et al., 1992 und 1993).

Von den untersuchten Makroalgen haben vor allem die vier Arten mit den höchsten Bromoformfreisetzungsraten (*Desmarestia anceps*, *Desmarestia menziesii*, *Cystophaera jacquinotii* und *Himantothallus grandifolius*) eine große Bedeutung bezüglich des Eintrages leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe. Sie stellen im

Bereich der Antarktis die Arten mit der höchsten Biomasse dar (DeLaca und Lipps, 1976). *Halopteris obovata* zeigt zwar ebenfalls ein hohe Bromoformfreisetzungsrate (ca. 1 µg/g AFG x Tag), spielt jedoch bei der Beurteilung des biogenen Halogenkohlenwasserstoffeintrages keine nenneswerte Rolle, da sie nur in geringer Biomasse vorkommt.

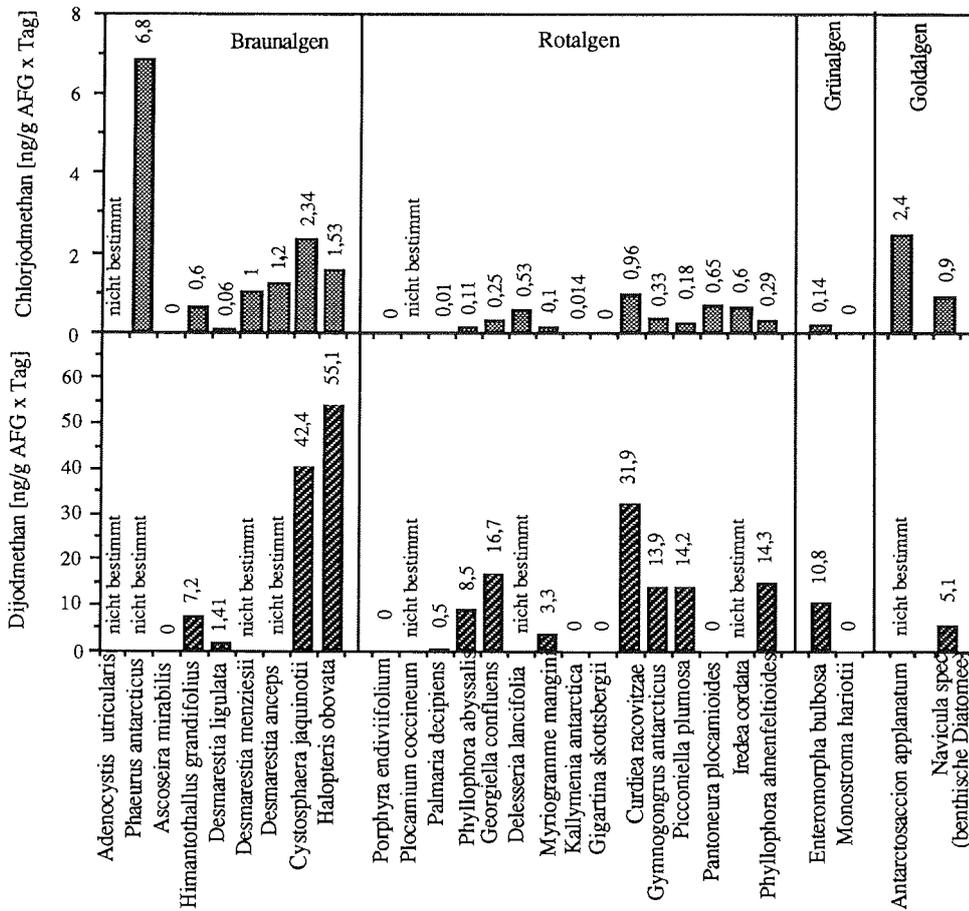


Abb. 66: Abgaberraten an Dijodmethan und Chlorjodmethan aus antarktischen Makroalgen

Von den Rotalgen haben aufgrund ihrer Größe und der damit verbundenen Biomasse nur *Gigartina skottsbergii* (ca. 0,07 µg Bromoform/g AFG x Tag) und *Curdiea racovitzae* (ca. 0,31 g Bromoform/g AFG x Tag) einen größeren Anteil am biogenen Halogenkohlenwasserstoffeintrag.

Das Freisetzungsmuster der Jodverbindungen (Abbildung 66) weicht von dem der Bromverbindungen insofern ab, als kein so auffallender Unterschied zwischen Rot- und Braunalgen feststellbar ist. Bei beiden Gruppen gibt es Arten die hohe Freisetzungsraten zeigen (*Curdiea racovitzae*, ca. 0,03 µg Dijodmethan/g AFG x Tag; *Cystosphaera jacquinotii*, ca. 0,04 µg Dijodmethan/g AFG x Tag) und Arten die keine Abgaberaten an Jodverbindungen aufweisen (*Ascoseira mirabilis*, *Gigartina skottsbergii*). Von allen Algen wird Dijodmethan in höheren Raten freigesetzt als Chlorjodmethan, ähnlich den Abgaberaten der Brom- und Bromchlorverbindungen.

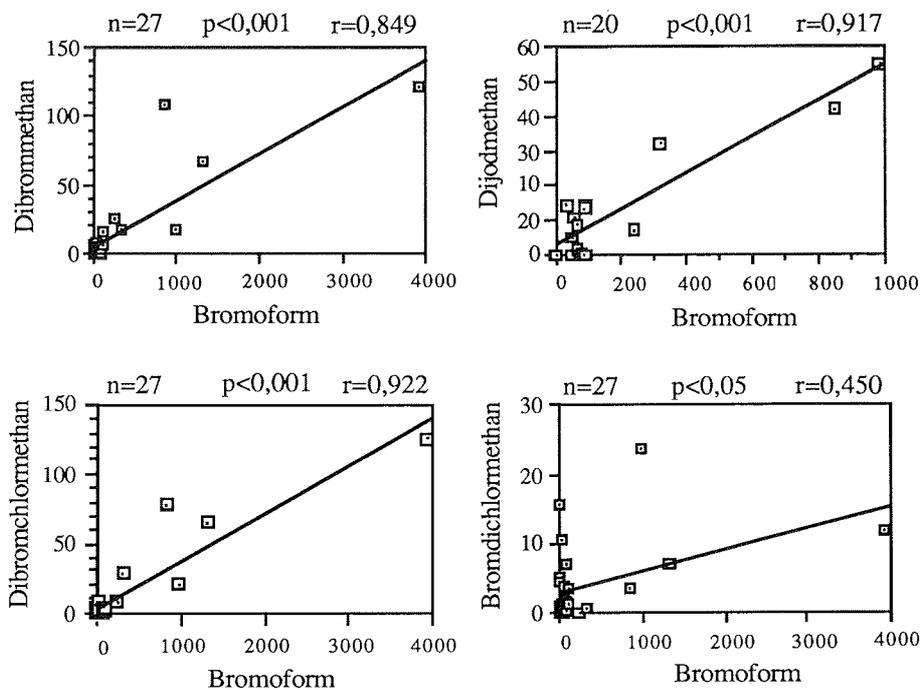


Abb. 67: Korrelationen der Abgaberaten verschiedener leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aller untersuchter Makroalgen (Werte in ng/g AFG x Tag)

Die Korrelationen der von den antarktischen Freilandalgen abgegebenen Verbindungen zeigen übereinstimmende Ergebnisse mit denen der Laborkulturalgen und den arktischen Freilandmakroalgen (Abbildung 67 und Tabelle 16). Die signifikanten Korrelationen von Bromoform, Dijodmethan, Dibrommethan und 1,2-Dibromethan deuten auf eine miteinander verbundene enzymatische Bildung hin, während die ebenfalls signifikanten Korrelationen von Chlorjodmethan mit Dijodmethan und Dibromchlormethan/Brom-dichlormethan mit Bromoform auf die Bildung der Mischhalogenverbindungen aus ihren korrespondierenden Unihalogenverbindungen durch Halogenaustausch mit Cl⁻ hinweisen (vergleiche Kapitel 3.1.2., Seite 93; Kapitel 3.2.1., Seite 110).

Tab. 16: Korrelationskoeffizienten der Abgaberaten verschiedener leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aller untersuchten Makroalgen

Korrelation von	mit	Korrelations- koeffizient	Signifikanz p
CH ₂ J ₂	CH ₂ ClJ	0,850 ¹⁾	<0,001
CH ₂ Br ₂	1,2-EtBr ₂	0,900 ²⁾	<0,001
CHBr ₃	1,2-EtBr ₂	0,667 ²⁾	<0,001
CH ₂ J ₂	1,2-EtBr ₂	0,564 ²⁾	<0,01

¹⁾Anzahl der Messungen : n=20 ²⁾Anzahl der Messungen : n=27

Auch für die antarktischen Makroalgen lassen sich die Substanzabgabemuster als sogenannte "Fingerprints" darstellen und damit zu einer möglichen Identifizierung der Algenart verwenden (Abbildung 68).

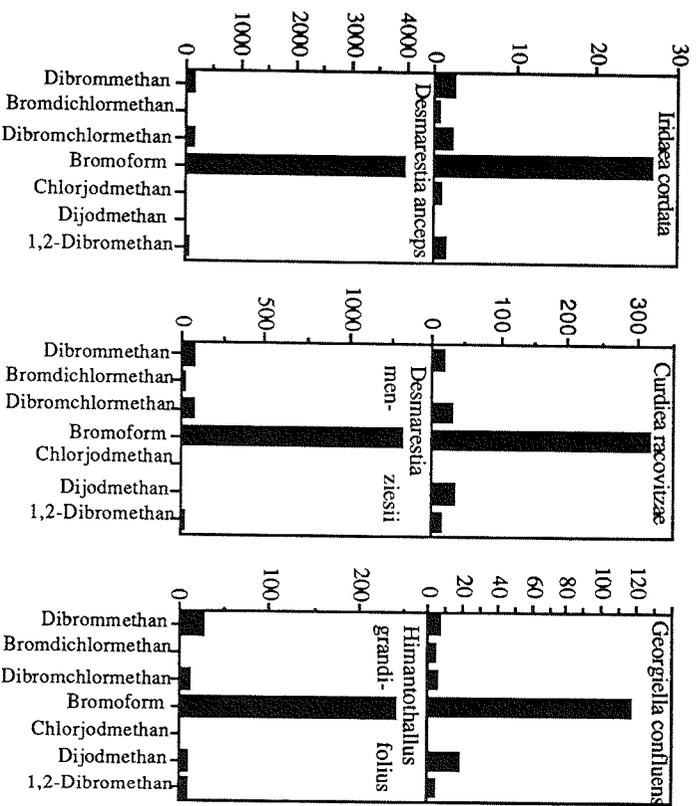


Abb. 68: Substanzabgabemuster ("Fingerprints") einiger arktischer Makroalgen (Werte in ng/g AFG x Tag)

3.3.2. Freisetzung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus verschiedenen Teilen der Makroalgen

Zur Ermittlung bevorzugter Bildungsorte innerhalb der Makroalgen und der dadurch eventuell möglichen Abschätzung der Bedeutung der Halogenkohlenwasserstoffe wurden bei einigen antarktischen Freilandmakroalgen Rhizoid, Cauloid, Phylloidunterteil, -mittelteil und -oberteil auf ihre Abgabearaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen untersucht. Die ausgewählten Arten waren die Braunalgen *Himantothallus grandifolius*, *Desmarestia anceps*, *Cystosphaera jacquinotii*, *Ascoseira mirabilis* und die Rotalgen *Gigartina skottsbergii* und *Palmaria decipiens*. Sie ließen sich aufgrund ihrer natürlichen Größe gut in die einzelnen

Segmente unterteilen. Die Verteilungsmuster werden im folgenden an den Abgaberraten der Verbindungen Bromoform, Dibrommethan und soweit nachweisbar an Dijodmethan diskutiert. Die anderen noch identifizierten Substanzen zeigten ein ähnliches Verhalten.

Die in den Algenskizzen aufgeführten schraffierten Flächen zeigen die Bereiche, aus denen Probenmaterial entnommen wurde.

Cystosphaera jacquinotii

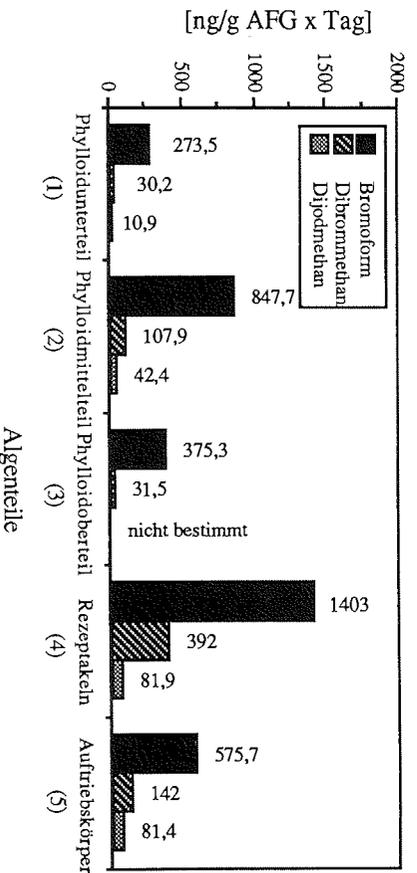
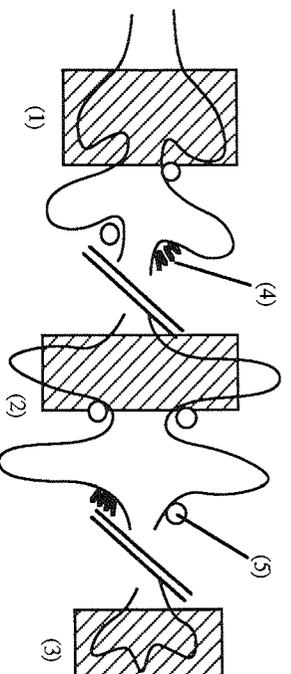


Abb. 69: Algenskizze und Abgaberraten an Bromoform, Dibrommethan und Dijodmethan aus verschiedenen Teilen einer 2m langen Braunalge *Cystosphaera jacquinotii*

Bei der Braunalge *Cystosphaera jacquinotii* handelt es sich um eine 1-3 m lange Pflanze, deren Phylloid an beiden Seiten regelmäßig

eingeschnitten ist. In den Einschnitten befinden sich Rezeptakeln (Fortpflanzungsorgane) und mit Gas gefüllte Auftriebskörper.

Betrachtet man die Abgabe an Bromoform, Dibrommethan und Dijodmethan (Abbildung 69), so wurden im Phylloidunterteil, dem gleichzeitig ältesten Teil der Alge, die geringsten Abgaberaten gemessen, im Phylloidmittelteil die höchsten und im jüngsten Bereich, dem Phylloidoberteil, etwas höhere Abgaberaten als im Phylloidunterteil. Im Bereich des Phylloids stellt der Mittelbereich demnach die aktivste Zone bezüglich der Halogenkohlenwasserstoffabgabe dar.

Interessant ist die Betrachtung der Rezeptakeln und Auftriebskörper. Sie zeigen sehr hohe Freisetzungsraten der untersuchten Substanzen wobei die Rezeptakeln die höchsten Abgaberaten der gesamten Alge aufweisen. Die Rezeptakeln stellen die Fortpflanzungsorgane der Makroalge dar. Sie sind damit ein wichtiger Bereich der Alge mit entsprechend hoher biologischer Aktivität, so daß dieses als eine mögliche Ursache für die hohe Freisetzung an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen angesehen werden kann.

Cystosphaera jacquinotii wächst vorzugsweise an den unter Wasser liegenden Wänden von Steilküsten (Wägele, pers. Mitteilung). Der Algenhallus kann sich deshalb nicht wie z.B. bei *Himantothallus grandifolius* auf dem Boden ausbreiten um genügend Licht zu bekommen, sondern wird mit Hilfe von Auftriebskörpern in einer aufrechten Position gehalten. Diese Auftriebskörper haben einen Durchmesser von ca. 1 cm und sind im Inneren mit einem Gas gefüllt. Die Bildung des Gases und die vielleicht vorhandenen stärkere Diffusion durch die Wände der Schwimmkörper kann eine Ursache für die hohen Freisetzungsraten der Halogenkohlenwasserstoffe sein.

Bei Betrachtung der Substanzabgaben aus dem Thallus lassen sich, von den Rezeptakeln einmal abgesehen, keine bevorzugten Bildungs- und Abgabeorte feststellen. Dieses läßt vermuten, daß die Halogenkohlenwasserstoffe eine Schutzfunktion im Algenhallus ausüben. Betrachtet man die wichtige Bedeutung der Rezeptakeln für den Fortbestand der Makroalge, so würden die hohen Freisetzungsraten ebenfalls für eine Schutzfunktion sprechen.

Himantothallus grandifolius

Bei der Braunalge *Himantothallus grandifolius* handelt es sich um die größte in der Antarktis vorkommende Algenart. Bei ihr sind Thalluslängen von 20 m und mehr möglich (Klöser, pers. Mitteilung). In Abbildung 70 sind die Abgaberaten von Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Bereichen der Alge dargestellt.

Rhizoid und Cauloid zeigen eine hohe Abgaberate an Bromoform. Gegenüber dem Rhizoid ist beim Phylloidunterteil eine verringerte Freisetzungsrate erkennbar, welche zum Phylloidmittelteil langsam ansteigt und im Phylloidoberteil eine drastische Zunahme erfährt. Für Dibrommethan zeigt die Alge ein ähnliches Verhalten.

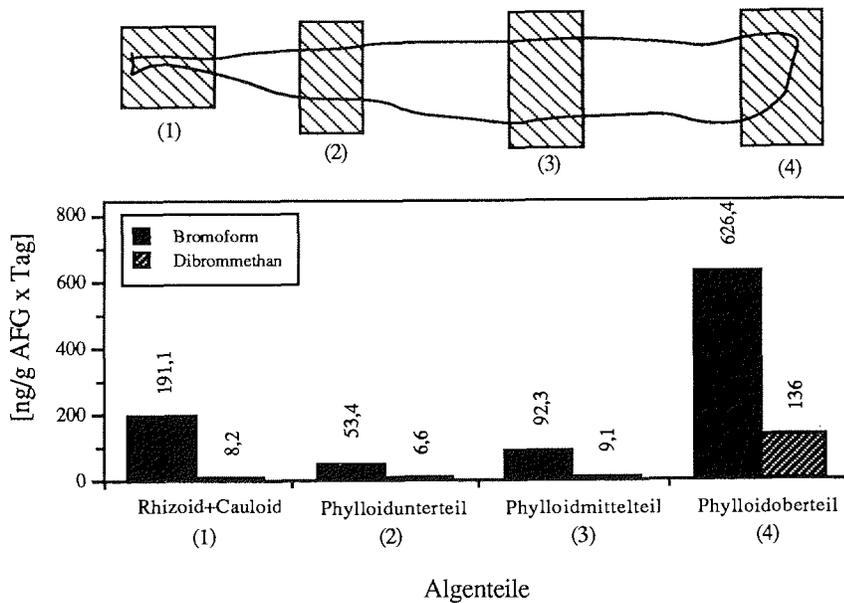


Abb.70: Algenskizze und Abgaberaten an Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Teilen der Braunalge *Himantothallus grandifolius*

Rhizoid, Cauloid, Phylloidunterteil und -mittelteil weisen keine bevorzugten Abgabeorte an Halogenkohlenwasserstoffen auf. Die ermittelten extrem hohen Substanzfreisetzungen aus dem Phylloidoberteil können ihre Ursache in einer Beschädigung der Phylloidspitze haben. Dort befindet sich der älteste Bereich der Makroalge, welcher durch eine Auflösung des Thallusgewebes gekennzeichnet ist.

Ascoseira mirabilis

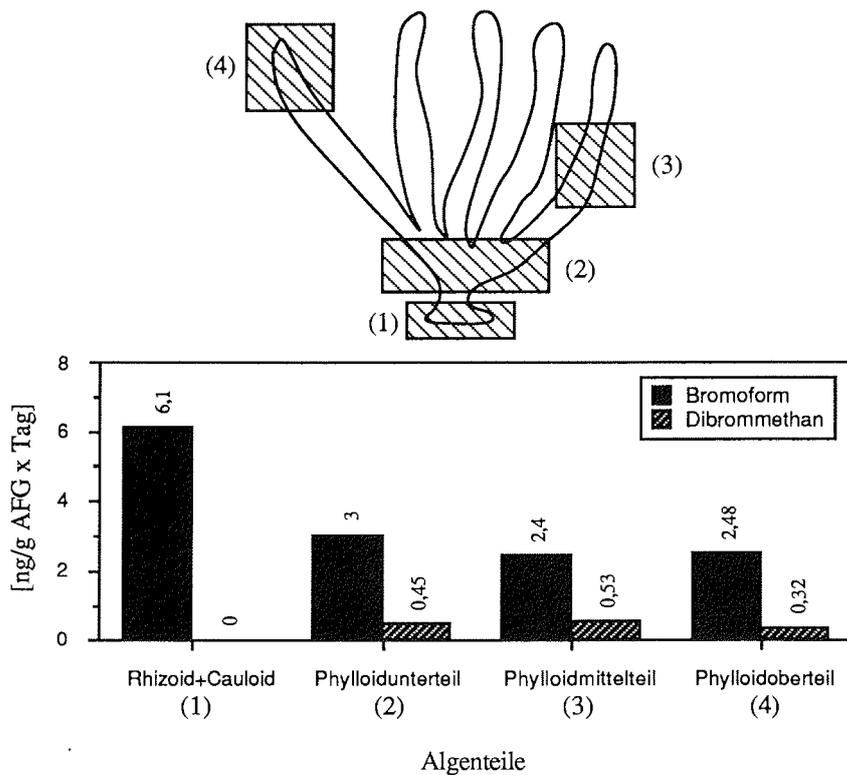


Abb. 71: Algenskizze und Abgaberraten an Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Teilen der Braunalge *Ascoseira mirabilis*

Die Braunalge *Ascoseira mirabilis* besteht aus mehreren schmalen, bis zu 1,5 m langen Phylloiden, die aus einem gemeinsamen Meristem an ihrer Basis entstehen.

Die in Abbildung 71 dargestellten, im Verhältnis zu anderen Braunalgen wie *Cystophaera jacquinotii* und *Desmarestia anceps* nur geringen Abgaberaten an Bromoform und Dibrommethan weisen ein der Alge *Himantothallus grandifolius* ähnliches Muster auf. Hohe Abgaberaten vom Rhizoid/Cauloid, geringere aber nicht stark variierende Abgaberaten durch die einzelnen Bereiche des Phylloids. Im Gegensatz zu *Himantothallus grandifolius* sind im Phylloidoberteil keine wesentlich höheren Freisetzungsraten zu erkennen. Die Ursache kann darin liegen, daß die Blattspitzen bei *Ascoseira mirabilis* im allgemeinen intakt sind und keine Beschädigungen aufweisen. Die Freisetzung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen durch die verschiedenen Bereiche von *Ascoseira mirabilis* zeigt keine bevorzugten Abgabeorte.

Desmarestia anceps

Die Braunalge *Desmarestia anceps* ist eine stark verzweigte, überwiegend fein verästelte, buschige Makroalge von bis zu 4 m Länge. Untersucht wurden aus den markierten Bereichen der Makroalge (Abbildung 72) jeweils gleichgroße und -dicke Phylloide. Die in Abbildung 72 aufgezeigten Abgaberaten an Bromoform und Dibrommethan weisen die geringste Freisetzung für den Bereich des Rhizoids/Cauloids aus und eine ansteigende Abgaberate bis zum Phylloidmittelteil.

Beim Phylloidoberteil wurden wieder geringere Abgaberaten gemessen. Die verschiedenen Halogenkohlenwasserstoffe zeigen dabei ein identisches Abgabemuster. Die größte Freisetzung der Substanzen findet im Bereich des Phylloids statt, wobei die beim Blattmittelteil gemessene Abgaberate an Bromoform der höchsten aller bisher bei polaren Algen gefundenen Freisetzungsraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe entspricht.

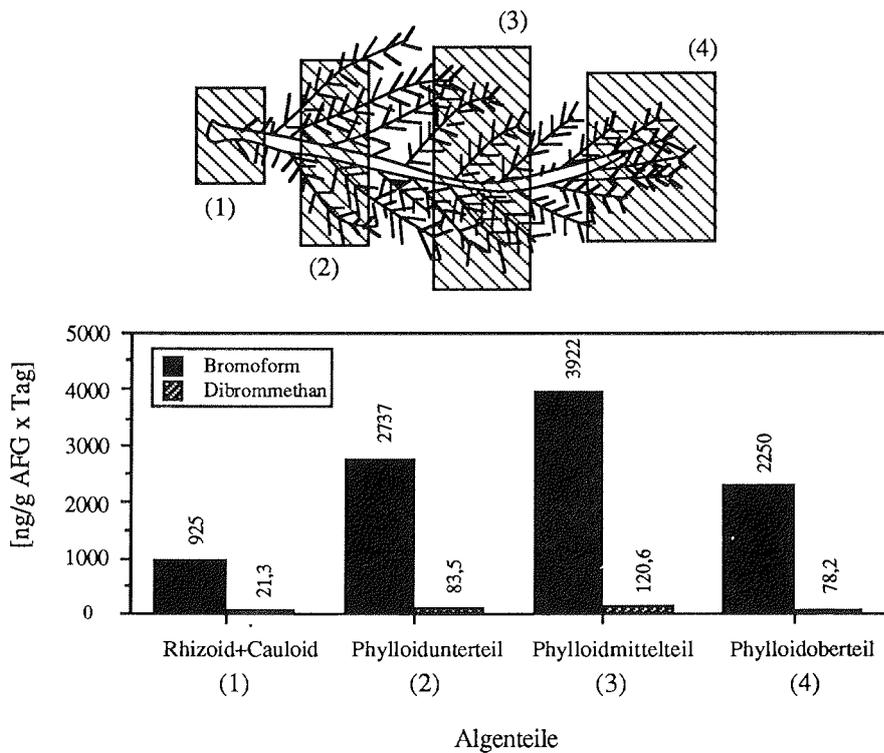


Abb. 72: Algenskizze und Abgaberraten an Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Teilen der Braunalge *Desmarestia anceps*

Bei *Desmarestia anceps* läßt sich gut die Abhängigkeit der Halogenkohlenwasserstoffabgabe von der Thallusoberfläche erkennen. Rhizoid/Cauloid besitzen im Vergleich zum Phylloid weniger stoffwechselphysiologisch aktive Zellen und zeigen auch eine geringere Substanzabgabe.

Gigartina skottsbergii

Die Rotalge *Gigartina skottsbergii* unterscheidet sich von den bisher untersuchten Makroalgen insofern, als daß bei ihr keine so klare Unterteilung des Thallus möglich ist. Die Alge besteht in der Regel aus einem einzigen runden Phylloid mit einem Durchmesser bis zu

60 cm und mehr mit einem im Verhältnis zum Phylloid kleinen Rhizoid. Es wurden die Abgaberaten von dem das Rhizoid enthaltenden Bereich gemessen sowie von der Phylloidmitte und -außenkante (Abbildung 73).

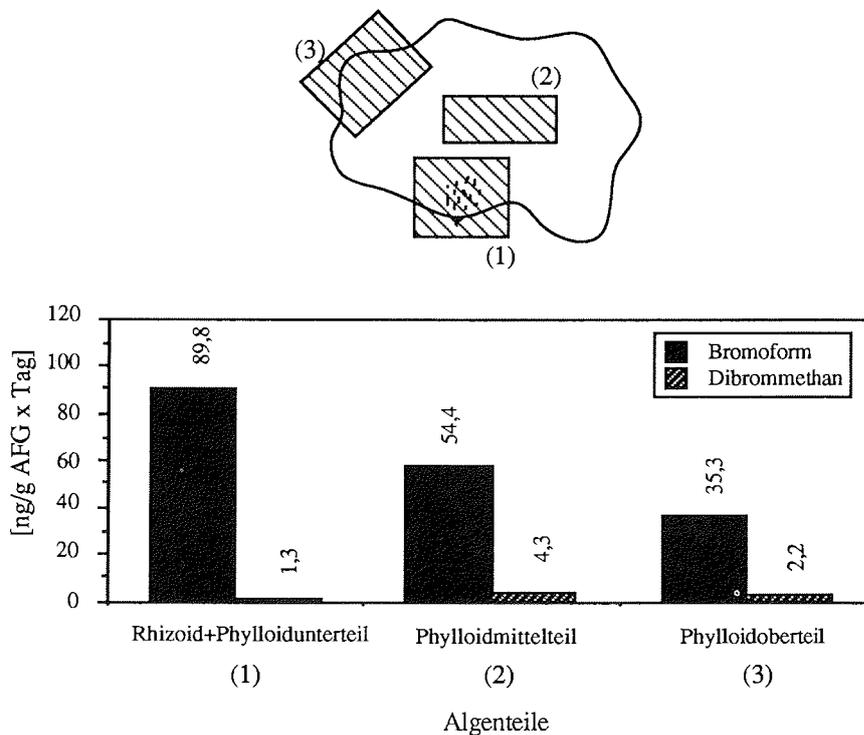


Abb. 73: Algenskizze und Abgaberaten an Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Teilen der Rotalge *Gigartina skottsbergii*

Gigartina skottsbergii kennzeichnet hohe Abgaberaten an Bromoform im Bereich des Rhizoids und leicht abnehmende Freisetzungsraten vom Mittel- zum Außenbereich des Phylloids. Für Dibrommethan ist ebenfalls eine Abnahmen in der Freisetzung vom Phylloidmittelteil zum Phylloidaußenteil ersichtlich. Der an das Rhizoid anliegende Teil des Phylloids zeigt gegenüber dem Rest keine nennenswerten Unterschiede in den Abgaberaten.

Palmaria decipiens

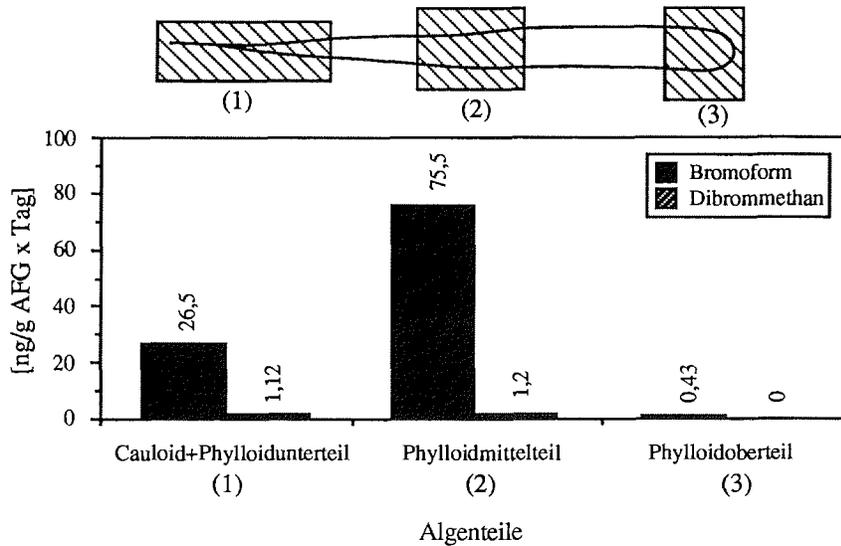


Abb. 74: Algenskizze und Abgaberraten an Bromoform und Dibrommethan aus verschiedenen Teilen der Rotalge *Palmaria decipiens*

Die Rotalge *Palmaria decipiens* besteht aus mehreren schmalen Blättern mit einer Länge bis zu 70 cm, welche von einem Rhizoid ausgehen. Die aus den einzelnen Thallusbereichen ermittelten Abgaberraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe sind am Beispiel von Bromoform und Dibrommethan in Abbildung 74 dargestellt.

Das Phylloidmittelteil zeigt für beide Substanzen die höchsten Freisetzungsraten, während vom Cauloid und Phylloidunterteil etwas weniger abgegeben wird. Interessant ist der obere Bereich des Phylloids, aus dem nur minimale Mengen an Bromverbindungen freigesetzt werden. Bei *Palmaria decipiens* befindet sich in der Blattspitze der älteste Bereich der Alge. Dieser Teil der Pflanze stirbt gegen Ende des Sommers ab. Da die Untersuchungen an *P. decipiens* gegen Ende des Sommers durchgeführt wurden, besteht die Möglichkeit, daß die äußerst geringen Freisetzungsraten

aus diesem Teil auf die stark zurückgegangene biologische Aktivität zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen verschiedener Bereiche der Algenhalli unterschiedlicher Algenarten in bezug auf ihre Abgaberaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen zeigen eine überwiegend gleichmäßige Freisetzung der Substanzen ohne bevorzugte Bildungs- und Abgabeorte. Dabei konnte innerhalb einer Algenart eine Abhängigkeit zwischen der stoffwechselaktiven Zellen enthaltenden Thallusoberfläche und den Abgaberaten beobachtet werden. Algenbereiche mit großer Oberfläche zeigen eine hohe Substanzfreisetzungsrates.

Durch das Fehlen bevorzugter Bildungs- und Abgabeorte besteht die Möglichkeit, daß leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe eine Funktion zum Schutz der Algen einnehmen, wobei Bromoform als die in den höchsten Raten freigesetzte Verbindung wohl eine Hauptrolle bei dieser Funktion besitzt. Aus dem Verhältnis zu Bromoform nur in geringen Mengen durch die einzelnen Algenbereiche abgegebenen Verbindungen Dibrommethan, Dijodmethan und 1,2-Dibrommethan kann geschlossen werden, daß sie nur ein Nebenprodukt bei der Bromoformbildung darstellen und eine untergeordnete Bedeutung für den Algenhallusschutz besitzen.

4. Vergleich der Ergebnisse aus Labor- und Felduntersuchungen von Makroalgen der Polarregionen

Messungen von Wiencke (1990a/b) haben gezeigt, daß das Wachstumsverhalten von Makroalgen im Labor identisch mit denen im Freiland ist und deshalb das Verhalten von Algen im Labor nachvollziehbar ist. Bevor jedoch ein Vergleich bezüglich der Abgabe von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen zwischen Kultur- und Freilandalgen vorgenommen werden kann, müssen noch einige wesentliche Faktoren berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Bedingungen in den Polarregionen finden die Algen im Labor optimale Kulturbedingungen vor, d.h. gleichmäßige Umgebungstemperatur, konstante nicht schwankende Lichteinstrahlung, nur angepaßt an den natürlichen Tag-Nacht-Rhythmus, und optimale Nährstoffbedingungen. Dazu kommt noch, daß die Algen durch Reinigung und Filtration des Seewassermediums weitgehend frei von Bakterien und vollständig frei von Epiphyten sind. Dies sind Bedingungen, die Freilandmakroalgen nicht vorfinden.

Der Vergleich zwischen arktischen Kultur- und Freilandgrünalgen zeigt hohe Abgaberaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen durch die Freilandalgen und geringe Abgaberaten durch Kulturalgen. Berücksichtigt man, daß es bei den Laborkulturen zu keinen Schwankungen in der Temperatur und Salinität des Seewassers kommt und die Lichteinstrahlung im Gegensatz zum Freiland konstant ist (vergleiche Kapitel 2.2.2.3., Seite 76), wäre eine mögliche Erklärung für diese abweichenden Ergebnisse, daß die Kulturalgen sind einem geringeren Streß ausgesetzt sind, als die Freilandalgen und deshalb weniger Halogenkohlenwasserstoffe abgeben (vergleiche Kapitel 3.2.3., Seite 118; Kapitel 3.2.4., Seite 122). Allerdings läßt sich diese Erklärung wohl nur auf die kleineren und jüngeren Makroalgen anwenden, wie sie bei den Feldmessungen untersucht wurden. Ältere Freilandexemplare einiger Arten sind wesentlich dicker und

robuster als Kulturalgen und weniger anfällig für Streßerscheinungen.

Bei der Betrachtung antarktischer Kultur- und Freilandrotalgen zeigten sich unterschiedliche Ergebnisse. Bei *Iridaea cordata* wurden für beide Bedingungen ähnliche Abgaberaten ermittelt, wogegen *Palmaria decipiens* in Kultur wesentlich geringere Freisetzungsraten aufweist. Die Abweichungen bei *Palmaria decipiens* können ihre Ursache in einem stärkeren Bewuchs der Freilandalgen mit Bakterien und Epiphyten haben (Manley und Dastoor (1975), Neidleman und Geigert (1986) berichteten über das Vorhandensein von Haloperoxidasen in Bakterien und die Abgabe von Halogenkohlenwasserstoffen durch Bakterien) oder in dem unterschiedlichen Alter und Größe der Pflanzen. Möglich ist auch, daß die Abweichungen durch unterschiedliche Geschlechter der Algen verursacht werden. Im Labor wurde der männliche Gametophyt kultiviert, während zum Zeitpunkt der Expedition (August/September) vermutlich der Tetrasporophyt untersucht wurde. Kulturalgen werden platzbedingt nur einen Bruchteil so groß wie Freilandalgen. Bei *Iridaea cordata* spielte Größe und Alter keine Rolle, da die im Felde untersuchten Proben ungefähr gleiche Größe und Alter hatten wie die Kulturproben.

Bei den Braunalgen ließen sich ebenfalls abweichende Ergebnisse feststellen. Die arktische Braunalge *Laminaria saccharina* zeigt gegenüber der Kulturalge im Freiland eine höhere Freisetzung an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen. Auch hier können Epiphyten- und Bakterienbewuchs auf den Freilandalgen sowie die unterschiedlichen Größen eine Rolle spielen. Interessant ist die sehr viel höhere Abgabe an Jodverbindungen durch die Kulturalgen gegenüber den Freilandalgen. *Laminaria saccharina* reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen ihrer Umgebung. So wiesen die Kulturalgen Auflösungen des Algenhallus auf, wenn sie in den Kulturgefäßen zu dicht gedrängt gehältert wurden. Möglich ist, daß die untersuchten Algenproben ebenfalls unter Streß standen und sich dieses auf die Halogenkohlenwasserstoffabgabe, speziell auf die Abgabe von Jodverbindungen ausgewirkt hat. Bei den antarktischen Braunalgen zeigten Freilandproben von *Desmarestia*

anceps im Vergleich zu den Kulturproben sehr viel höhere Freisetzungsraten. Dieses ist wohl in erster Linie auf einen stärkeren Belag mit Bakterien und Epiphyten der stark und fein verzweigten, buschigen Alge und auf eine höhere Photonenfluenzrate gegenüber den Laborbedingungen zurückzuführen. Bei *Himantothallus grandifolius* wurden für die Kulturproben höhere Abgaberaten ermittelt. Anscheinend zeigen bei *Himantothallus grandifolius* gerade die jüngeren und kleineren Kulturpflanzen höhere Abgaberaten an Halogenkohlenwasserstoffen, als die älteren und größeren Freilandpflanzen. *Phaeurus antarcticus* wies für die Kultur- und Freilandalgen ähnliche Ergebnisse in den Abgaberaten auf. Dort hatten ein eventuell vorhandener Bewuchs und die unterschiedliche Größe/Alter der Freilandprobe keinen großen Einfluß auf die Abgaberaten. *Ascoseira mirabilis* zeigte wieder abweichende Freisetzungsraten für Kultur- und Freilandalgen. Die bei den Freilandproben ermittelten höheren Abgaberaten können auch bei *Ascoseira mirabilis* ihre Ursache in der gegenüber den Kulturproben abweichenden Größe und Alter, in dem stärkeren Bewuchs mit Bakterien und Epiphyten und in der höheren Lichteinstrahlung haben.

Die Ergebnisse aus dem Vergleich zwischen Kultur- und Feldmessungen zeigen in der Regel eine Abweichung zwischen den ermittelten Abgaberaten von Kultur- und Freilandmakroalgen. Die aus den Laboruntersuchungen gewonnenen Daten über die Freisetzung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen durch Makroalgen lassen sich nicht ohne weiteres auf die polaren Regionen übertragen, da die Bedingungen des Umfeldes nur schwierig simuliert werden können.

Untersuchungen von Kulturalgen im Labor können in erster Linie dazu genutzt werden, den Einfluß von Licht-, Temperatur- und Salinitätsänderungen auf die Halogenkohlenwasserstoffabgabe zu ermitteln, da sich diese Faktoren in Felduntersuchungen schlecht simulieren lassen. Um jedoch den direkten Eintrag von Halogenkohlenwasserstoffen durch Makroalgen in die Gewässer und die Atmosphäre der Polarregionen zu bestimmen und dadurch eine Abschätzung über die Bedeutung von Makroalgen in Bezug auf den biogenen Gesamteintrag dieser Verbindungen machen zu können,

müssen die Abgaberaten der Makroalgen durch Felduntersuchungen ermittelt werden.

5. Vergleich der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe durch Makroalgen der arktischen und antarktischen Region

Bei einem direkten Vergleich der Abgaberaten an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen durch Makroalgen der polaren Regionen zeigen die Braunalgen der antarktischen Regionen im Durchschnitt höhere Freisetzungsraten als die Braunalgen der arktischen Gebiete. Bei den Rot- und Grünalgen lassen sich keine direkten Vergleiche durchführen, da die Anzahl der untersuchten arktischen Rotalgenarten gegenüber denen der Antarktis zu gering war und die Anzahl der untersuchten antarktischen Grünalgen gegenüber denen der Arktis zu gering war.

Setzt man die hohen Abgaberaten einiger Braunalgen in Relation zur Biomasse dieser Arten, so scheint der Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffen durch Makroalgen in das Seewasser und die Atmosphäre der Antarktis gegenüber der arktischen Region wesentlich höher. Um darüber jedoch genauere Aussagen machen zu können, müßten zuerst die Biomassen der in Frage kommenden Makroalgen in den Polargebieten bestimmt werden. Erst dann läßt sich eine Abschätzung über den Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe durch polare Makroalgen vornehmen.

Ein direkter Vergleich von im Labor untersuchten bipolaren Makroalgen zeigt für die Grünalgen *Urospora penicilliformis* und *Acrosiphonia arcta*, bis auf eine etwas höhere Abgaberate für Bromoform bei *A. arcta* (Antarktis), keine nennenswerten Unterschiede in den Freisetzungsraten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe.

Interessant ist der Vergleich mit Makroalgen der gemäßigten Regionen. Polare Makroalgen weisen im allgemeinen geringere Freisetzungsraten auf, als sie z.B. bei pazifischen und atlantischen Makroalgen bestimmt wurden (Gschwend et al., 1985; Manley et al., 1992). Als Ursache sind hier vermutlich die unterschiedlichen Umgebungstemperaturen in denen die Algen wachsen anzusehen.

Haloperoxidasen zeigen eine stärkere Aktivität bei höheren Temperaturen. In polaren Makroalgen wurde ein Anstieg in der Haloperoxidaseaktivität mit zunehmender Temperatur festgestellt (Mehrtens, 1993, unveröffentlichte Daten).

In den Polargebieten haben Makroalgen einen hohen Anteil am Eintrag leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in den Ozean und die Atmosphäre, wie Messungen direkt vor Ort gezeigt haben (vergleiche Kapitel 3.2.6., Seite 126). Betrachtet man jedoch den globalen Eintrag dieser Substanzen so kommt den Makroalgen der gemäßigten Regionen die Hauptrolle zu. Sie nehmen aufgrund höherer Abgaberaten, größerer Biomasse und größerer gebietsmäßiger Ausdehnung einen höheren Stellenwert ein, als polare Makroalgen.

6. Literaturverzeichnis

- Abrahamsson, K., Klick, S., "Determination of biogenic and anthropogenic volatile halocarbons in sea water by liquid-liquid extraction and capillary gas chromatography", *J. Chromatogr.*, 513 (1990) 39-45
- Algarra, P., de la Vina, G., Niell, J., "Effects of light quality and irradiance level interactions on short-term pigment response of the red alga *Corallina elongata*", *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 74 (1991) 27-32
- Alltech - Datenblätter, No. 8 "Tenax - TA", No. 5 "Tenax - GC"
- Anderson, J.G., Toohey, D.W., Brune, W.H., "Free Radicals within the antarctic Vortex: The Role of CFCs in Antarctic Ozone Loss", *Science*, 251 (1991) 39ff
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A., "Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere", *Nature*, 334 (1988) 138-141
- Bartram, R.J., Pinnick, W.J., Shirey, R.E., "Evaluation of the effectiveness of various carrier gas purifiers", *J. Chromatogr.*, 388 (1987) 151-160
- Berezkin, V.G., Korolev, A.A., "The role of adsorption phenomena in capillary gas-liquid-solid chromatography", *J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Com.*, 12 (1989) 617-619
- Bertsch, W., Anderson, E., "Trace analysis of organic volatiles in water by gc/ms with glass capillary columns", *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 701-718
- Björkman, O., "Response to different quantum flux densities", in O.L. Lange, P.S. Nobel, C.B. Osmond and H. Ziegler, eds., *Encyclopedia of Plant Physiology*, N.S. 12A *Physiological plant ecology, Responses to the physical environment*, pp. 57-107, Springer Verlag, Berlin (1981)
- Boland, W., "Chemische Kommunikation bei der sexuellen Fortpflanzung mariner Braunalgen", *Biol. in unserer Zeit*, Vol.17 No.6 (1987) 176-185
- Bottenheim, J.W., Barrie, L.A., Atlas, E., Heidt, L.E., Niki, H., Rasmussen, R., Shepson, P.B., "Depletion of lower tropospheric ozone during arctic spring: the polar sunrise experiment 1988", *J. Geophys. Res.*, Vol.95 No.D11 (1990) 18555-18568

- Brown, R.H., Purnell, C.J., "Collection and analysis of organic vapour pollutants in ambient atmospheres - The performance of a Tenax-GC adsorbent tube", *J. Chromatogr.*, 178 (1979) 79-90
- Bruns-Weller, E., Tillmanns, U., "Massenspektrometrische Detektion in der GC", *GIT Fachz. Lab.*, 11 (1989) 115 -1167
- Burreson, A.J., Moore, R.E., Roller, P.P., "Volatile halogen compounds in the algae *Asparagopsis taxiformis* (Rhodophyta)", *J. Food. Chem.*, Vol.24 No.4 (1976) 856-861
- Carpenter, R.C., "Competition among marine macroalgae-a physiological perspective", *J. Phycol.*, 26 (1990) 6-12
- Chameides, W. L., Davis, D. D., "Iodine : Its possible role in tropospheric photochemistry", *J. Geophys. Res.*, Vol 85 No.C12 (1980) 7383-7398
- Chapman, A.R.O. Lindley, J.E., "Seasonal Growth of *Laminaria solidungula* in the Canadian High Arctic in Relation to Irradiance and Dissolved Nutrient Concentrations", *Mar. Biol.*, 57 (1980) 1-5
- Cicerone, R.J., Heidt, L.E., Pollack, W.H., "Measurements of Atmospheric Methyl Bromide and Bromoform", *J. Geophys. Res.*, Vol.93 No.D4 (1988) 3745-3749
- Class, Th., Kohnle, R., Ballschmiter, K., "Chemistry of organic traces in air", Teil VII, *Chemosphere*, Vol.15 No.4 (1986) 429-436
- Class, Th., Ballschmiter, K., "Chemistry of traces in air, part IX", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 327 (1987) 40-41
- Class, T., Ballschmiter, K., "Chemistry of Organic Traces in Air VIII: Sources and Distribution of Bromo- and Bromochloromethanes in Marine Air and Surfacewater of the Atlantic Ocean", *J. Atmos. Chem.*, 6 (1988) 35-46
- Cochran, J.W., Yates, M.V., Henson, J.M., "A modified purge-and-trap/ gas chromatography method for analysis of volatile halocarbons in microbiological degradation studies", *J. Microbiol. Methods*, Vol.8 No.6 (1988) 347-354
- Cowen, W.F., Baynes, R.K., "Estimated application of gas chromatographic headspace analysis to priority pollutants ", *J. Environ. Sci. Health*, Vol.A15 No.5 (1980) 413-426
- Cross, W.E., Wilce, R.T., Fabijon, M.F., "Effects of Experimental Releases of Oil and dispersed Oil on Arctic Nearshore Macrofauna-III. Macroalgae", *Arctic*, Vol.40 No.1 (1987) 211-219
- Crutzen, P.J., Arnold, F., "Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole' ", *Nature*, 324 (1986) 651-655

- Czepak, R., Mical, A., Gutkowski, R., Siegien, I., "Chemism of some species of antarctic macroalgae of the genera Adenocystis, Himantothallus, Leptosomia, and Monostroma", Pol. Polar Res., Vol.2 No.3/4 (1981) 95-107
- Dean, J.A., "Handbook of Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company (1987) 9-4
- de Boer, E., Tromp, M.G.M., Plat, H., Krenn, G.E., Wever, R., "Vanadium (V) as an essential element for haloperoxidase activity in marine brown algae: purification and characterization of vanadium (V)-containing bromoperoxidase from *Laminaria saccharina*", Biochem. Biophys. Acta, Vol.872 No.1-2 (1986) 104-115
- de Boer, E., van Kooyk, Y., Tromp, M.G.M., Plat, H., Wever, R., "Bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*: a novel class of enzymes containing vanadium as a prosthetic-group?", Biochem. Biophys. Acta, Vol.869 No.1 (1986) 48-53
- DeLaca, T.E., Lipps, J.H., "Shallow-water marine associations, Antarctic Peninsula", Antarctic J. U.S., 11 (1976) 12-20
- Dietrich, G., Kalle, K., Krauss, W., Siedler, G., "Allgemeine Meereskunde", Verlag Gebr. Borntraeger, 3. Aufl. (1975) Berlin
- Dodge, M.C., "A modeling study of the effect of biogenic hydrocarbons on rural ozone formation", J. Environ. Sci. Health, Vol.A15 No.6 (1980) 601-612
- Döpfner, M., Wiencke, C., Kirst, G.O., "Calcium compartmentation in antarctic brown algae", Ultramicroscopy, 32 (1990) 7-11
- Dryssen, D., Fogelqvist, E., "Bromoform concentrations of the Arctic Ocean in the Svalbard area", Oceanol. Acta, Vol.4 No.3 (1981) 313-317
- Drew, E.A., "Physiology of *Laminaria*. 1. Use of excised lamina discs in short and long term experiments", P.S.Z.N.I. Marine Ecology, Vol.4 No.3 (1983) 211-226
- Dryssen, D., Fogelqvist, E., Krysell, M., Sturm, R., "Release of halocarbons from an industrial estuary", Tellus, 42B (1990) 162-169
- Dunton, K.H., "Growth of dark-exposed *Laminaria saccharina* (L.) Lamour and *Laminaria solidungula* J.Ag. (Laminariales: Phaeophyta) in the Alaskan Beaufort Sea", J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 94 (1985) 181-189
- Dunton, K.H., Reimnitz, E., Schonberg, S., "An Arctic Kelp Community in the Alaskan Beaufort Sea", Arctic, Vol.35 No.4 (1982) 465-484
- Eklund, G., Josefsson, B., Roos, C., "Determination of VHOC in tap water, seawater and industrial effluents by glass capillary gas chromatography and ECD", J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Com., 1 (1978) 34-40

- Fabian, P., "Halogenated hydrocarbons in the atmosphere", The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 4 part A " Air Pollution " (1985) Springer Verlag
- Farman, J.C., Gardiner, B.G., Shanklin, J.D., "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction", Nature, 315 (1985) 207-210
- Faulkner, D.J., "Natural organohalogen compounds", The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 1 part A, "The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles" (1980) Springer Verlag 229-254
- Fencial, W., "Halogenation in the Rhodophyta - a review", J. Phycol., 11 (1975) 245-259
- Finlayson-Pitts, B.J., Livingston, F.E., Berko, H.N., "Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the arctic spring", Nature, 343 (1990) 622-625
- Fogelqvist, E., " CCl_4 , C_2Cl_4 , 1,1,1- EtCl_3 and CHBr_3 in Arctic Seawater", J. Geophys. Res., Vol.9 No.C5 (1985) 9181-9193
- Fritsch, F.E., "The Structure and Reproduction of the Algae", Vol.II, Cambridge University Press (1965) Cambridge
- Geigert, J., Neidleman, S. L., deWitt, S. K., Daliotos, D. J., "Haloniumion - induced biosynthesis of chlorinated marine metabolites", Phytochemistry, Vol.23 No.2 (1984) 287-290
- Gibson, C.I., Tone, F.C., Wilkinson, P., Blaylock, J.W., "Toxicity and effects of Bromoform on five marine species", Ozone: Sci. Eng., 1 (1979) 47-54
- Gordon, S.M., "Tenax sampling of volatile organic compounds in ambient air", aus "Advances in Air Sampling", Industrial Hygiene Science Series, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Lewis Publishers (1988)
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., "Methods of Seawateranalysis", Verlag Chemie, 2. Aufl. (1983) 398
- Graydon, J.W., Grob, K., "How efficient are capillary cold traps?", J. Chromatogr., 254 (1983) 265-269
- Grob, K., Zürcher, F., "Stripping of trace organic substances from water: equipment and procedure", J. Chromatogr., 117 (1976) 285-294
- Gribble, G.W., "Sources of halogenated alkanes", C & EN, Vol.70 No.45 (1992) 3
- Gschwend, P.M., MacFarlane, J.K., Newman, K.A., "Volatile Halogenated Organic Compounds Released to Seawater from Temperate Marine Macroalgae", Science, 227 (1985) 1033-1035

- Gschwend, P. M., MacFarlane, J. K., "Polybromomethanes - a year - round study of their release to seawater", *Org. Mar. Geochem.*, ACS Symp. Ser. No.305 (1986) 314-323
- Helz, G.R., Hsu, R.Y., "Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters", *Limnol. Oceanogr.*, Vol.23 No.5 (1978) 858-869
- Henatsch, J.J., Jüttner, F., "Capillary gas chromatographic analysis of low-boiling organic sulphur compounds in anoxic lake-water by cryoadsorption", *J. Chromatogr.*, Vol.445 No. 1 (1988) 97-105
- Herzfeld, D., van der Gun, K.-D., Louw, R., "Quantitative determination of volatile organochlorine compounds in water by GC - headspace analysis with Dibromomethane as an internal standard", *Chemosphere*, Vol.18 No.7-8 (1989) 1425-1430
- Heumann, K.G., "Spurenanalytik im Reinraumarchiv der Antarktis", *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, Vol.38 No.9 (1990) 1050-1062
- Hewson, W.P., Hager, L.P., "Bromoperoxidases and halogenated lipids in marine algae", *J. Phycol.*, 16 (1980) 340-345
- Hodgson, A.T., Binenboym, J., Girman, J.R., "A multisorbent sampler for volatile organic compounds in indoor air", aus "Advances in Air Sampling", Industrial Hygiene Science Series, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Lewis Publishers (1988) 143-157
- Holleman, A.F., Wieberg, E., "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Verlag Walter DeGryter, 81.-90. Aufl. (1976) Berlin
- Hoshaw, R., Rosowski, J.R., "Methods for microscopic algae", In: *Handbook of phycological methods-culture methods and growth measurements*, pp 87-104, Ed. by J.R. Stein, Cambridge: Cambridge University Press (1973)
- Inskip, W.P., Bloom, P.R., "Extinction coefficients of chlorophyll a and b in N,N-dimethylformamide and 80% acetone", *Plant. Physiology*, 77 (1985) 483-485
- Itoh, N., Izumi, Y., Yamada, H., "Purification of bromoperoxidase from *Corallina pilulifera*", *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol.131 No.1 (1985) 428-435
- Itoh, N., Cheng, L. Y., Izumi, Y., Yamada, H., "Immobilized bromoperoxidase of *Corallina pilulifera* as a multifunctional halogenating biocatalyst", *J. Biotechnol.*, Vol.5 No.1 (1987) 29-38
- Itoh, N., Hasan, Q., Izumi, Y., Yamada, H., "Substrate specificity, regioselectivity and stereospecificity of halogenation reactions catalyzed by non-heme-type bromoperoxidase of *Corallina pilulifera*", *Eur. J. Biochem.*, 172 (1988) 477-484

- Jesson, J.P., "Die Chlorfluorkohlenwasserstoff/Ozon-Theorie. Ein wissenschaftlicher Lagebericht", *Angew. Chemie*, 89 (1977) 507-513
- Kaczmar, S.W., D'Itri, F.M., Zabik, M.J., "Volatilization rates of selected haloforms from aqueous environments", *Environm. Toxic. Chem.*, 3 (1984) 31-35
- Karsten, U., Wiencke, C., Kirst, G.O., "The β -dimethylsulphonio-propionate (DMSP) content of macroalgae from Antarctica and Southern Chile", *Bot. Mar.*, 33 (1990a) 142-146
- Klöser, H., Ferreyra, G., Schloss, I., Mercuri, G., Laturmus, F., Curtosi, T., "Hydrography of Potter Cove, a small fjord-like inlet on King George Island (South Shetlands)", *Est. Coast. Shelf. Sci.*, in press (1993a)
- Klöser, H., Mercuri, G., Laturmus, F., Quartino, L.M., Wiencke, C., "On the competitive balance of macroalgae at Potter Cove (King George Island, South Shetlands)", *Pol. Biol.*, in press (1993b)
- Klöser, H., Ferreyra, G., Schloss, I., Mercuri, G., Laturmus, F., Curtosi, T., "Seasonal variation of algal growth conditions in sheltered Antarctic bays: the example of Potter Cove (King George Island, South Shetlands)", *J. Mar. Syst.*, in press (1993c)
- Krüger, B.C., Wang, G., Fabian, P., "The antarctic ozone depletion caused by heterogeneous photolysis of halogenated hydrocarbons", *Geophys. Res. Let.*, Vol.14 No.5 (1987) 523-526
- Krysell, M., "Bromoform in the Nansen basin in the arctic ocean", *Mar. Chem.*, 33 (1991) 187-197
- Krysell, M., Wallace, D.W.R., "Arctic Ocean Ventilation Studied with Suite of Anthropogenic Halocarbon Tracers", *Science*, 242 (1988) 746-749
- Lara, R.J., Wiencke, C., Ernst, W., "Association between exudates of brown algae and polychlorinated biphenyls", *J. Appl. Phycol.*, 1 (1989) 267-270
- Laturmus, F., "Nachweis und Quantifizierung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in ausgewählten antarktischen Makroalgen", Diplomarbeit (1990) Universität Bremen
- Liss, P.S., Slater, P.G., "Flux of gases across the Air-Sea Interface", *Nature*, 247 (1974) 181-184
- Lochmüller, C.H., Watson, E.W., Jensen, E.C., "The utility of porous polymer sorbents in chemically-active environments", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 8 (1980) 37-48
- Lovelock, J.E., "Natural halocarbons in the air and in the sea", *Nature*, 256 (1975) 192-193

- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Wade, R.J., "Halogenated Hydrocarbon in and over the Atlantic", *Nature*, 241 (1973) 194-196
- Lüning, K., "Meeresbotanik", Thieme Verlag, 1.Aufl. (1985) Stuttgart
- Mabey, W., Mill, T., "Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water Under Environmental Conditions", *J. Phys. Chem. Data*, Vol.7 No.2 (1978) 383-409
- Mackay, D., Shiu, W.Y., "A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.10 No.4 (1981) 1175-1199
- Manley, S.L., Dastoor, M.N., "Methyl iodide (CH₃I) production by kelp and associated microbes", *Mar. Bio.*, 98 (1988) 75-81
- Manley, S.L., Goodwin, K., North, W.J., "Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and methyl iodide by macroalgae and distribution in nearshore southern California waters", *Limnol. Oceanogr.*, Vol.37 No.8 (1992) 1652-1659
- McClenny, W.A., Pleil, J.D., Holdren, M.W., Smith, R.N., "Automated cryogenic preconcentration and gas chromatographic determination of volatile organic compounds in air", *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2947-2952
- McConnell, O., Fenical, W., "Halogen chemistry of the red alga *Asparagopsis*", *Phytochem.*, 16 (1977) 367-374
- Mehrtens, G., "Haloperoxidase Activities in Arctic Macroalgae", *Pol. Biol.*, in press (1993)
- Mindrup, R., "The Analysis of Gases and Light Hydrocarbons by Gas Chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 380-389
- Moore, R.E., "Volatile compounds from Marine Algae", *Accounts of Chem. Res.*, 10 (1977) 40-47
- Moore, R.E., "Algal Nonisoprenoids", *Mar. Nat. Prod.*, 1 (1978) 59-69
- Morrison, R.T., Boyd, R.N., "Lehrbuch der Organischen Chemie", Verlag Chemie, 2. Aufl. (1978) Weinheim
- Munz, C., Roberts, P.V., "Gas- and Liquid-Phase Mass transfer resistance of organic compounds during mechanical surface aeration", *Wat. Res.*, Vol.23 No.5 (1989) 589-600
- Neidleman, S.L., Geigert, J., "Biohalogenation-principles, basic roles and applications", Ellis Horwood Series in Organic Chemistry (1986) Market Cross House England
- Nightingale, P.D., Liss, P.S., "Natural Low Molecular Weight Halocarbons", Final Report of SCOR Working Grp. 72, UNESCO reports papers in marine sciences, 56 (1989)

- Oertel, T., "Verteilung leichtflüchtiger Organobromverbindungen in der marinen Troposphäre und im Oberflächenwasser des Atlantiks", Dissertation Universität Bremen (1992) Bremen
- Orfandis, S., "Light requirements for growth of size shade-acclimated Mediterranean macroalgae", *Mar. Biol.*, 110 (1992)
- Page, D., Avon, R.J., "Determination of Methylbromide in foods by headspace capillary gaschromatography with electron capture detection", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol.72 No.5 (1989) 815-822
- Pankow, J.F., Rosen, M.E., "The analysis of volatile compounds by purge and trap with whole column cryotrapping (WCC) on a fused silica capillary column", *J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Com.*, 7 (1984) 504-508
- Pellizari, E., Demain, B., Krost, K., "Sampling of organic compounds in the presence of reactive inorganic gases with Tenax GC", *Anal. Chem.*, 56 (1984) 793-798
- Penkett, S.A., Jones, B.M.R., Rycroft, M.J., Simmons, D.A., "An interhemispheric comparison of bromine compounds in the atmosphere", *Nature*, 318 (1985) 550-553
- Pedersén, M., "A brominating and hydroxylating peroxidase from the red alga *Cystoclonium purpureum*", *Physiol. Plant*, 37 (1976) 6-11
- Posner, J.C., "Evaluation of sorbents for the collection and analysis of trace levels of airborne vapors: Bis(2-chloroethyl)sulfide (Mustard), a case study", *Chemosphere*, Vol.22 No.5-6 (1991) 461-472
- Prinn, R.G., "How Have the Atmospheric Concentrations of the Halocarbons Changed?", *The Changing Atmosphere*, eds. F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen, John Wiley & Sons Ltd. (1988) 33-48
- Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., Dalluge, R.W., "Halocarbons and other trace gases in the antarctic atmosphere", *Antarct. J. of U.S.*, Vol.15 No.5 (1981) 177-176
- Reifenhäuser, W., "Gaschromatographische Bestimmung halogener Kohlenwasserstoffe in der antarktischen Atmosphäre, in südpolaren Gewässern sowie in anthropogen belasteter Luft", Dissertation Universität Regensburg (1989) Regensburg
- Reifenhäuser, W., Heumann, K.G., "Determination of CH₃J in the Antarctic Atmosphere and the South Polar Sea", *Atmosph. Environ.*, Vol.26A No.16 (1992) 2905-2912
- Rhoades, J.W., Nulton, C.P., "Priority pollutants analysis of industrial wastewaters using a microextraction approach", *J. Environ. Sci. Health*, Vol.A15 No.5 (1980) 467-484

- Richardson, M.G., "The distribution of antarctic marine macroalgae related to depth and substrate", *Br. Antarct. Surv. Bull.*, 49 (1979) 1-13
- Ridgeway, R.G., Bandy, A.R., Thornton, D.C., "Determination of aqueous dimethyl sulfide using isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry", *Mar. Chem.*, 33 (1991) 321-334
- Robinson, E., "Atmospheric trace gases of antarctic ocean areas", *Antarct. J. U.S.*, Vol.15 No.5 (1981) 176-177
- Russell, J.W., Shadoff, L.A., "The sampling and determination of halocarbons in ambient air using concentration on porous polymer", *J. Chromatogr.*, 134 (1977) 375-384
- Sakodinskii, K., Panina, L., Klinskaya, N., "A study of some properties of Tenax, a porous polymer sorbent", *Chromatographia*, Vol.7 No.7 (1974) 329-344
- Scholz, B., Betz, V., Laubereau, P., Baumgarten, D., "Chromatographische Analyse - Aspekte der qualitativen Absicherung von Meßergebnissen und Diskussion verschiedener Eichverfahren", *Vom Wasser*, 64 (1985) 199-210
- Schomburg, G., "Gaschromatographie", Verlag Chemie, 2.Aufl. (1987) Weinheim
- Simmonds, P.G., Kerns, E., "Direct Aqueous Injection Gas Chromatography for the Analysis of Trace Organics in Water", *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 785-794
- Simmonds, P.G., "Analysis of trace halocarbons in natural waters by simplified purge and cryotrap method", *J. Chromatogr.*, 289 (1984) 117-127
- Singh, H.B., Salas, L.J., Stiles, R.E., "Selected Man-made Halogenated Chemicals in the Air and Oceanic Environment", *J. Geophys. Res.*, Vol.88 No.C6 (1983) 3675-3683
- Singh, H.B., Salas, L.J., Stiles, R.E., "Methyl halides in and over the Eastern Pacific (40°N-32°S)", *J. Geophys. Res.*, Vol.88 No.C6 (1983) 3684-3690
- Solomon, S., "Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion", *Nature*, 347 (1990) 347-354
- Stein, J.R., "Handbook of Phycological Methods", Cambridge University Press (1973) Cambridge
- Stottmeister, E., Engewald, W., "Einige Aspekte der Isolierung und Anreicherung flüchtiger organischer Verbindungen aus Wasser", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, Vol.9 No.5.(1981) 479-494

- Stottmeister, E., Hendel, P., Engerwald, W., "Gaschromatographische Spurenanalyse von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen im Wasser mittels FID - Detektion", *Acta hydrochim. hydrobiol.*, Vol.14 No.6 (1986) 573-580
- Stryer, L., "Biochemie", Vieweg Verlag, 4. Aufl. (1987) Braunschweig
- Sturges, W.T., Cota, G.F., Buckley, P.T., "Bromoform emission from Arctic ice algae", *Nature*, 358 (1992) 660-662
- Sturges, W.T., Sullivan, C.W., Schnell, R.C., Heidt, L.E., Pollock, W.H., "Bromoalkane production by Antarctic ice algae", *Tellus*, 45B (1993) 120-126
- Svendson, P., "The Algal Vegetation of Spitsbergen", Norsk Polarinstitut, 116 (1959)
- Tanaka, T., "Chromatographic characterization of porous polymer adsorbents in a trapping column for trace organic vapor pollutants in air", *J. Chromatogr.*, 153 (1978) 7-13
- Tangerman, a., "Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by Tenax trapping and gas chromatography", *J. Chromatogr.*, 366 (1986) 205-216
- Tanzer, D., "Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung von Selenspezies sowie flüchtiger Schwefelverbindungen in aquatischen Systemen mit Hilfe der Massenspektrometrie und der Gaschromatographie", Dissertation Universität Regensburg (1990) Regensburg
- Theiler, R., Cook, J.C., Hager, L.P., "Halohydrocarbon synthesis by bromoperoxidase", *Science*, 202 (1978) 1094-1096
- Thoma, J., "Analyse flüchtiger organischer Chemikalien in Trinkwasser", *Labor Praxis*, 6 (1989) 506-509
- Thompson, J.E., Walker, R.P., Faulkner, D.J., "Screening and bioassays for biologically active substances from forty marine sponge species from San Diego, California, USA", *Mar. Biol.*, 88 (1985) 11-21
- Turner, S.M., Malin, G., "Interlaboratory calibration and sample analysis of dimethyl sulphide in water", *Mar. Chem.*, 29 (1990) 47-62
- Umbreit, G.R., Grob, R.L., "Experimental application of gas chromatographic headspace analysis to priority pollutants", *J. Environ. Sci. Health*, Vol.A15 No.5 (1980) 429-466
- Umbreit, A., "Spitzbergen-Handbuch", Conrad Stein Verlag, 1. Aufl. (1989) Kiel
- Vanhaelen, M., Vanhaelen-Fastré, R., Geeraerts, j., "Isolation and characterization of trace amounts of volatile compounds affecting insect chemosensory behaviour by combined preconcentration on

- Tenax GC and gas chromatography", *J. Chromatogr.*, 144 (1977) 108-112
- Vidal-Madjar, C., Gonnord, M.F., Benchah, F., Guiochon, G.;
"Performance of various adsorbents for the trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, Vol. 16 (1978) 190-196
- Vilter, H., "Peroxidases from Phaeophyceae-III. Catalysis of halogenation by peroxidases from *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol.", *Bot. Mar.*, 26 (1983) 429-435
- Vilter, H., Glombitza, K.-W., Grawe, A., "Peroxidases from Phaeophyceae - I. Extraction and detection of the peroxidases", *Bot. Mar.*, Vol.26 No.7 (1983) 331-340
- Vilter, H., "Peroxidases from Phaeophyceae - III. Catalysis of halogenation by peroxidases from *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol.", *Bot. Mar.*, Vol.26 No.9 (1983) 429-435
- Vilter, H., "Peroxidases from Phaeophyceae - IV. Fraction and location of peroxidase isoenzymes in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol.", *Bot. Mar.*, Vol.26 No.10 (1983) 451-455
- Vilter, H., "Haloperoxidasen aus Braunalgen", *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, Vol.39 No.6 (1991) 686-690
- Voznáková, Z., Popl, M., Berka, M., "Recovery of aromatic hydrocarbons from water", *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 123-127
- Walter, B., Ballschmiter, K., "Biohalogenation as a source of halogenated anisoles in air", *Chemosphere*, Vol.22 No.5-6 (1991) 557-567
- Walter, B., Ballschmiter, K., "Formation of C1/C2 bromo-/chloro-hydrocarbons by haloperoxidase reactions", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 827-833
- Werkhoff, P., Bretschneider, W., "Dynamic Headspace Gas Chromatography: Concentration of Volatile Components after Thermal Desorption by Intermediate Cryofocusing in a Cold Trap", *J. Chromatogr.*, 405 (1987) 87-98
- Wever, R., Plat, H., deBoer, E., "Isolation procedure and some properties of the bromoperoxidase from the seaweed *Ascophyllum nodosum*", *Biochem. Biophys. Acta*, 830 (1985) 181-186
- Wever, R., Tromp, M.G.M., Krenn, B.E., Marjani, A., Van Tol, M., "Brominating Activity of Seaweed *Ascophyllum nodosum*: Impact on the Biosphere", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25 No. 3 (1991) 446-449
- Wever, R., "Formation of Halogenated Gases by Natural Sources", *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halomethanes*, J.E. Rogers and W.B.

- Whitman (Editors), American Society for Microbiology (1991) 277-285
- Wiencke, C., "Notes on the development of some benthic marine macroalgae of King George Island, Antarctica", Ser.Cient. INACH, 37 (1988) 23-47
- Wiencke, C., tom Dieck, I., "Temperature requirements for growth and temperature tolerance of macroalgae endemic to the Antarctic Region", Mar.Ecol.Prog.Ser., 54 (1989) 189-197
- Wiencke, C., "Seasonality of brown macroalgae from Antarctica-a long term study under fluctuating Antarctic daylengths", Pol.Biol., 10 (1990) 589-600
- Wiencke, C., "Seasonality of red and green macroalgae from Antarctica-a long term study under fluctuating Antarctic daylengths", Pol.Biol., 10 (1990) 601-607
- Wiencke, C., tom Dieck, I., "Temperature requirements for growth and survival of macroalgae from Antarctic and southern Chile", Mar. Ecol. Prog. Ser., 59 (1990) 157-170
- Wiencke, C., Rahmel, J., Kirst, G.O., "Photosynthesis of Marine Macroalgae from Antarctica: Light and Temperature Requirements", Bot. Acta., 106 (1993) 78-87
- Wiencke, C., Rahmel, J., Karsten, U., Weykam, G., Kirst, G.O., "Photosynthesis of Marine Macroalgae from Antarctica: Light and Temperature Requirements", Bot. Acta., 106 (1993) 78-87
- White, R.H., "Analysis of dimethyl sulfonium compounds in marine algae", J. Mar. Res., 40 (1982) 529-536
- Wolff, Th., Lioy, P., Wight, G.D., "Transport of ozone associated with an air mass", J. Environ. Sci. Health, Vol.A15 No.2 (1980) 183-199
- Woolard, F.X., Moore, R.E., Roller, R.P., "Halogenated Acetamides, But-3-en-2-ols, and Isopropanols from *Asparagopsis taxiformis* (DeLile) Trev", Tetrahedron., 32 (1976) 2843-2846
- Wuosmaa, A.M., Hager, L.P., "Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites", Science, 249 (1990) 160-162
- Yamada, H., Itoh, N., Murakami, S., Izumi, Y., "New bromoperoxidase from Coralline algae that brominates phenol compound ", Agric. Biol.Chem., Vol.49 No.10 (1985) 2961-2967
- Zafiriou, O.C., "Photochemistry of halogens in the marine atmosphere", J. Geophys. Res., Vol.79 No.18 (1974) 2730-2732
- Zafiriou, O.C., "Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols", J. Mar. Res., 33 (1975) 75-81

Zafiriou, O. C., "Natural water photochemistry", *Chemical Oceanography*, 8 (1983) 339-379

7. Anhang

1. Physikalische Daten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe
2. Zusammensetzung des synthetischen Seewassers
3. Zusammensetzung des PE-Seawater
4. Transportabler purge- and trap-Aufbau
5. Kühlkörper für Adsorptionsmittel
6. Berechnung des Bromoformflusses nach Liss und Slater (1974)
7. Gesamtübersicht der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus polaren Makroalgen
8. Massenspektren und Massenchromatogramme der untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe

Trivialname	Summenformel	Molekulargewicht [g/mol]	B.P. [°C]	M.P. [°C]	Dampfdruck bei 20°C [mbar]	Dichte bei 20°C [kg/l]	Brechungsindex bei 20°C	Löslichkeit in H ₂ O bei 20°C [g/l]
Ethylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	64.52	12.3	-139		0.8910		5.7 ^{d)}
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	84.93	39.8-40	-97		1.3250	1.4240	17.5 ^{c)}
Methylbromid	CH ₃ Br	94.94	3.6	-93.6	1400.0 ^{b)}	1.6755	1.4218	18.0 ^{d)}
Ethylbromid	C ₂ H ₅ Br	108.97	38.4	-118.6	380.0 ^{b)}	1.4604	1.4239	9.0 ^{a)}
Chloroform	CHCl ₃	119.38	60.5-61.5	-63		1.4920	1.4460	7.9 ^{d)}
Bromchlormethan	CH ₂ BrCl	129.39	68.1	-86.5	147.0 ^{a)}	1.9344	1.4838	9.0 ^{a)}
Methylchloroform	C ₂ H ₅ Cl ₃	133.41	74-76	-50		1.3380	1.4370	0.7 ^{d)}
Methyljodid	CH ₃ J	141.94	42.4	-66.4		2.2790	1.5380	13.6 ^{22°C a)}
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	153.82	77	-23		1.5940	1.4595	1.1 ^{d)}
Ethyljodid	C ₂ H ₅ J	155.97	72.3	-108.0	133.0 ^{a)}	1.9358	1.5133	Zersetzung in ^{a)} Wasser
Tetrabrommethan	CBr ₄	331.65	189-90	90-94		2.9609	1.5942	
Bromdichlormethan	CHBrCl ₂	163.83	90.0	-57.1		1.9800	1.4964	
Perchlorethylen	C ₂ Cl ₄	165.83	121	-22.0		1.6230	1.5056	0.12 ^{d)}
Methylenbromid	CH ₂ Br ₂	173.83	97.0	-52.5	452.0 ^{a)}	2.4970	1.5420	12.5 ^{a)}
Ethylenjodid (1,2-)	C ₂ H ₄ J ₂	281.86	200.0	83.0		3.3250	1.8710	
Chlorjodmethan	CH ₂ ClJ	176.38	109.0			2.4220	1.5822	
Ethylenjodid (1,1-)	C ₂ H ₄ J ₂	281.86	179-80			2.8400 ^{0°C}	1.6730	
Ethylendibromid (1,2-)	C ₂ H ₄ Br ₂	187.86	131.3	9.8		2.1792	1.5387	
Dichlorjodmethan	CHCl ₂ J	210.83	132.0	-		2.3920	1.5840	
Ethylendibromid (1,1-)	C ₂ H ₄ Br ₂	187.86	108.9	-63.0	14.3 ^{a)}	2.0555	1.5128	4.0 ^{a)}
Jodoform	CHI ₃	393.73	ca. 218	120-23		4.0080	-	
Bromtrichlormethan	CBrCl ₃	198.27	104.7	-5.6		2.0122	1.5063	
^{e)} Dibromethen (1,1-)	C ₂ H ₂ Br ₂	185.85	92	-		2.1780 ^{21°C}		
Dibromchlormethan	CHBr ₂ Cl	208.28	119-20	-22.0		2.4510	1.5482	
Dibromdichlormethan	CBr ₂ Cl ₂	242.74	66 (81mm)			2.4330	1.5520	
Bromoform	CHBr ₃	267.84	149.5	8.3	6.6 ^{a)}	2.8140	1.5976	3.2 ^{a)}
^{e)} Dibromethen (1,2-; cis)	C ₂ H ₂ Br ₂	185.85	112.5	-53.0		2.2464 ^{20°C}	1.5428 ^{20°C}	
Methylenjodid	CH ₂ J ₂	252.73	182.0	6.1		3.3254	1.7425	14.0 ^{a)}
			Zersetzung					
^{e)} Dibromethen (1,2-; trans)	C ₂ H ₂ Br ₂	185.85	108.0	-6.5		2.2308 ^{20°C}	1.5505 ^{18°C}	
^{e)} Dijodethen (1,2-; cis)	C ₂ H ₂ J ₂	279.85	72.5	-14.0		3.0625 ^{20°C}		

Quelle : Handbook of chemistry and physics (67 ed.) 1986-87

a) Merck-Schuchardt - Katalog 1985

b) Handbook of tables for org. compound identification (3 ed.)

c) Matheson data book (6 ed.) 1980

d) Mackay, Shiu [Quelle E9]

e) Handbook of data on organic compounds, Vol. 1, A-O (1985)

Anhang 2

Zusammensetzung des synthetischen Seewassers

Die benötigten Salze ohne Hydratwasser werden vorher bei 250 °C für 24 Std. ausgeheizt. Das Wasser wird über einen Ionenaustauscher gegeben (" Milli - Q ") und anschließend in einer Quarzdestille bidestilliert. Dieses Verfahren garantiert ein leerwertfreies Medium im Bereich der untersuchten Substanzen. Als synthetisches Seewasser stehen zwei Mischungen zu Verfügung :

A. Mischung 1 auf 500 ml dest. Wasser :

23,9 g	NaCl
4,0 g	Na ₂ SO ₄
0,7 g	KCl
0,2 g	NaHCO ₃
0,1 g	KBr
0,03 g	H ₃ BO ₃
0,003 g	NaF

B. Mischung 2 auf 455 ml dest. Wasser :

10,8 g	MgCl ₂ x 6 H ₂ O
1,5 g	CaCl ₂ x 2 H ₂ O
0,025 g	SrCl ₂ x 6 H ₂ O

Die zweite Mischung wird dann unter Rühren zu der ersten gegeben.

Zur zusätzlichen Reinigung kann das Seewasser über eine mit Aktivkohle gefüllte Säule laufen. Die Aktivkohle wird vor dem erstmaligem Einsatz für 48 Std. bei 250 °C ausgeheizt. Eine Säulenfüllung kann für mehrere Liter Seewasser genutzt werden.

Quelle : Grasshoff, " Methods of seawater analysis ", 2. Aufl.
(1983) 398

Anhang 3

Zusammensetzung des PE-Seawater

Stammlösung : auf 6000 ml dest. Wasser

30 g	Tris Puffer
1500 ml	P-II-Metalle
1500 ml	Eisen-Lösung
21 g	NaNO ₃
4,6 ml	Natriumglycerophosphat (50 %)
60 ml	Vitamin B ₁₂ (5 mg/500 ml dest.Wasser)
30 ml	Thiamin (100 mg/100 ml dest.Wasser)
30 ml	Biotin (5 mg/500 ml dest.Wasser)
0,016 g	KJ

Ansatz : 200 ml PES pro 10 l gefiltertes Seewasser

Eisen-Lösung: auf 10000 ml dest.Wasser

6,6 g	Titriplex III (Na ₂ EDTA)
7,02 g	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ x 6 H ₂ O

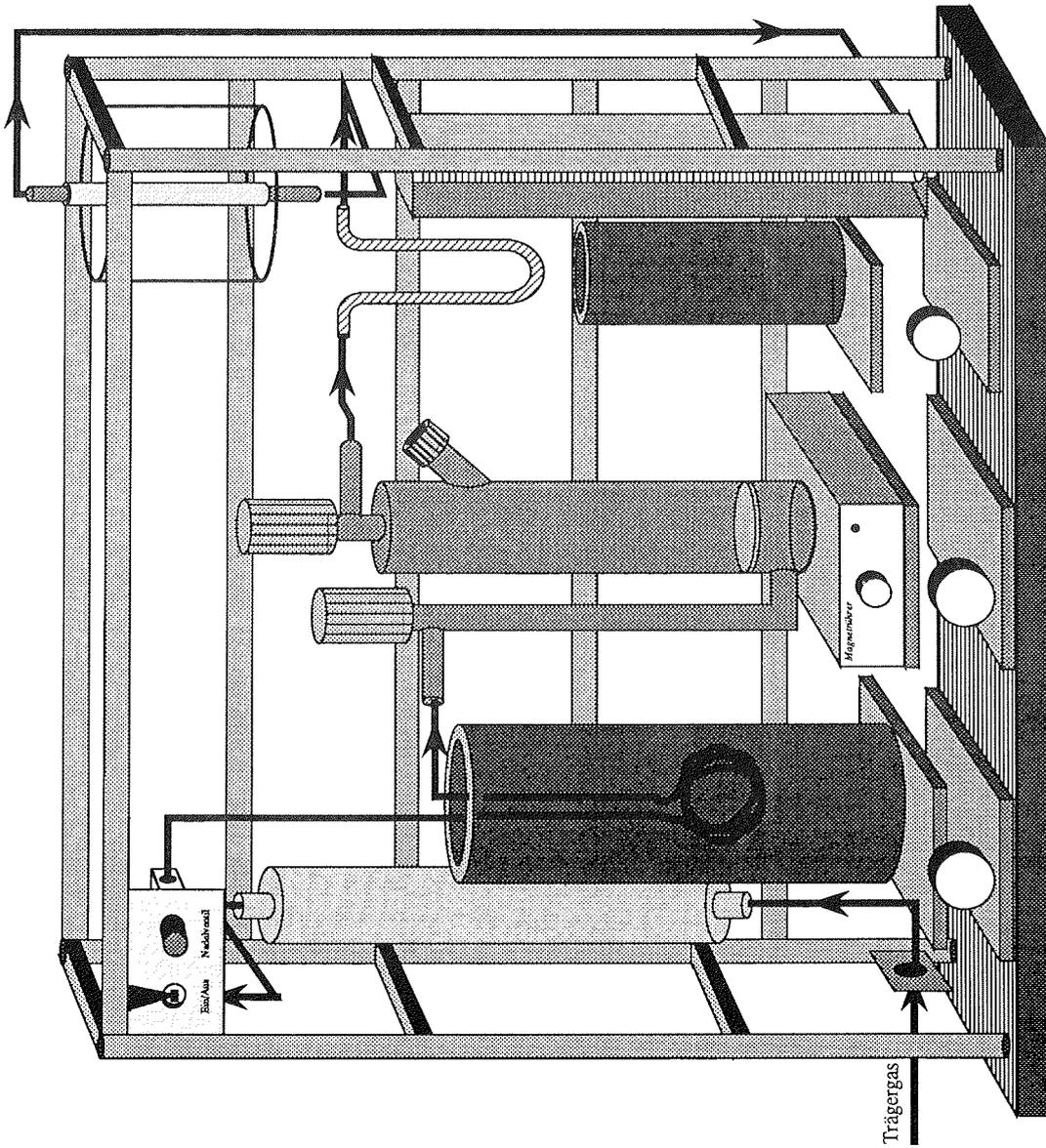
entspricht 0,1 mg Fe²⁺/ml

P-II-Metalle : auf 10000 ml dest.Wasser

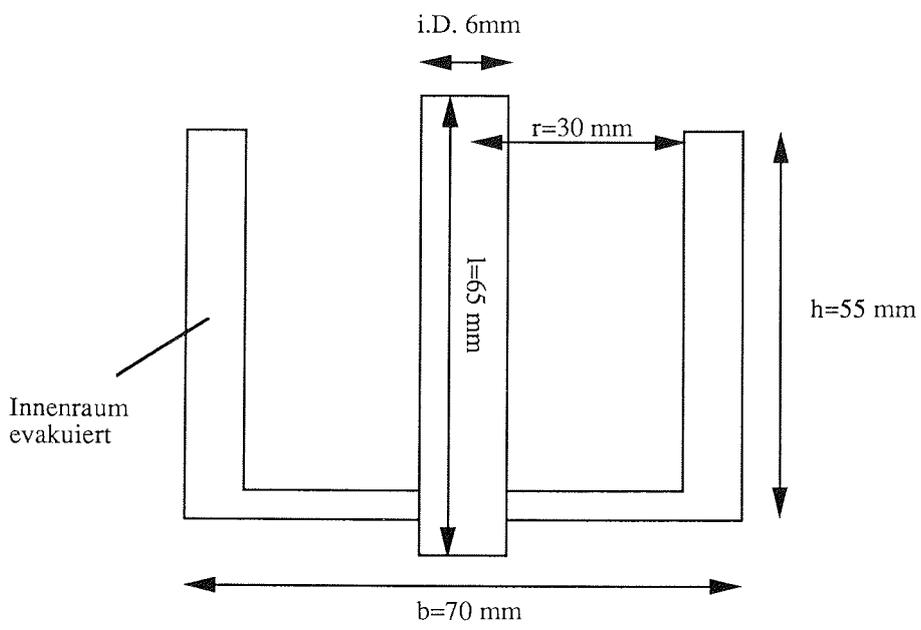
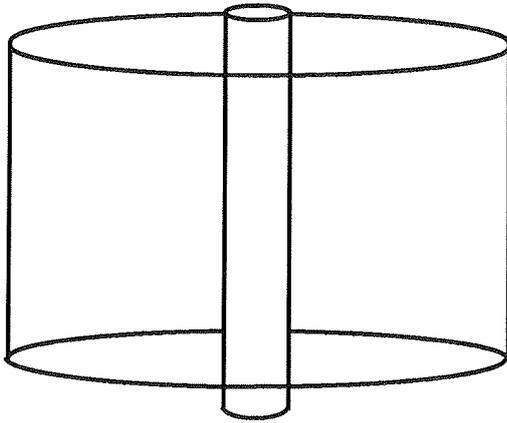
10 g	Titriplex III (Na ₂ EDTA)
11,4 g	Borsäure
0,49 g	FeCl ₃ x 6 H ₂ O
1,64 g	MnSO ₄ x 1 H ₂ O
0,22 g	ZnSO ₄ x 7 H ₂ O
0,048 g	CoSO ₄ x 7 H ₂ O

Quelle: J.R. Stein, "Handbook of Phycological Methods",
Cambridge University Press (1973) Cambridge

Anhang 4



Anhang 5



Anhang 6

Berechnung des Substanzflusses vom Seewasser in die Atmosphäre

$$F = K_1 \left[\frac{C_g}{H} - C_l \right]$$

F = Flußrate der Substanzen aus der flüssigen in die gasförmige Phase [$\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$]

K_1 = Transfergeschwindigkeitskonstante [cm/h]

H = dimensionslose Henrykonstante

C_g = Konzentration in der Gasphase [g/cm^3]

C_l = Konzentration in der Flüssigphase [g/cm^3]

Für Bromoform:

C_l	=	$4,7 \cdot 10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^3$
C_g	=	$2,91 \cdot 10^{-15} \text{ g}/\text{cm}^3$
K_1	=	$6,4 \text{ cm}/\text{h}$
H^0	=	$0,035$ 1)
F	=	$3 \cdot 10^{-10} \text{ g}/\text{cm}^2\text{h}$
	=	$7,2 \cdot 10^{-6} \text{ g}/\text{m}^2\text{T a g}$
	=	$26 \text{ mg}/\text{m}^2\text{J a h r}$

1) korrigierte Henrykonstante für 0 °C (nach Singh et al., 1983); Henrykonstante (25 °C) für Bromoform nach Mackay und Shiu (1981)

Quelle: Liss und Slater (1974)

Anhang 7

Gesamtübersicht der Abgaberaten leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe aus polaren Makroalgen

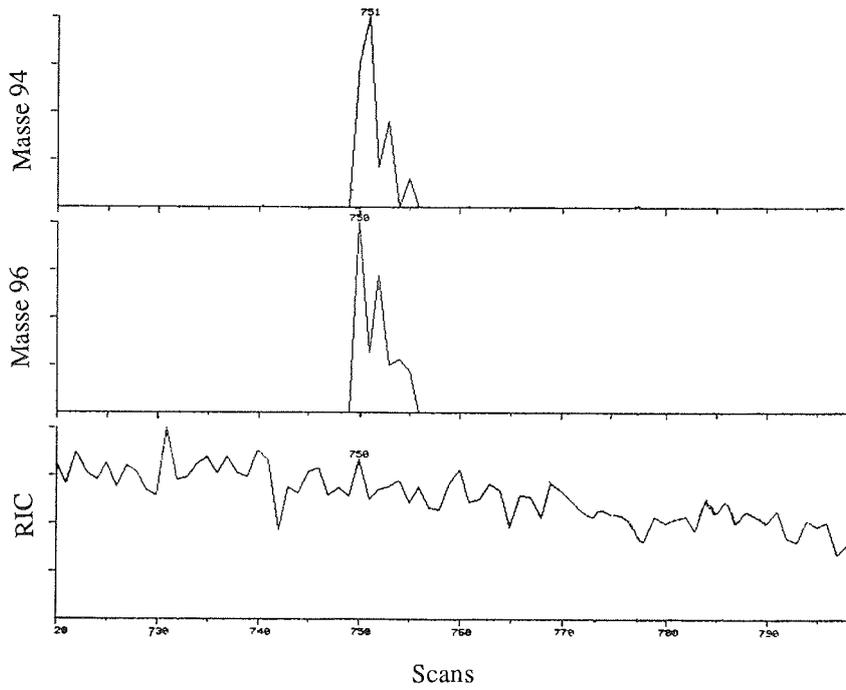
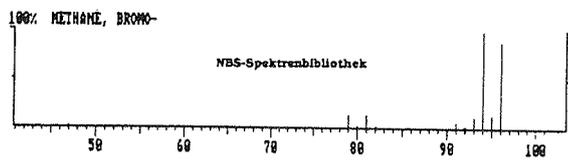
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Abgaberaten antarktischen Freilandmakroalgen								
2									
3	Algenart								
4									
5		CH2Br2	CHBrCl2	CH2ClI	CHBr2Cl	1,2-EtBr2	CHBr3	CH2J2	
6	1. Screening	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]	[ng/g AFG x Tag]
7									
8	Himantothallus grandifolius	25,1	0	0,6	8,9	7	24,1	7,2	
9	Adenocystis utricularis	1,18	0	n.b.	0,1	n.b.	95,4	n.b.	
10	Iridaea cordata	2,3	0,31	0,6	1,9	1,26	26,9	n.b.	
11	Monostroma hariotii	0	0	0	0	0	0	0	
12	Porphyra endiviifolium	0	0	0	0	0	1,94	0	
13	Plocamium coccineum	4,1	0,4	n.b.	1,3	n.b.	57,2	n.b.	
14	Desmarestia menziesii	67,8	7,4	1	66,1	12	1314	n.b.	
15	Antarctosaccion applanatum	8,6	10,7	2,4	7,4	n.b.	24,5	n.b.	
16	Phaeurus antarcticus	n.b.	5,4	6,8	2,3	0,2	4	n.b.	
17	Palmaria decipiens	1,2	0,2	0,01	4,3	0,12	75,5	0,5	
18	Hymeno cladopsis	3,7	0,57	0,11	2,3	2,4	64,4	8,5	
19	Georgiella confluens	6,5	3,9	0,25	4,7	3,1	116,2	16,7	
20	Delesseria lanifolia	4,2	15,8	0,53	4	8,3	12	n.b.	
21	Myriogramme mangini	16,3	1,2	0,1	3	3,3	107,6	3,3	
22	Kallymenia antarctica	1,4	0,48	0,014	0,24	0,13	45,2	0	
23	Gigartina skottsbergii	5	0,48	0	0,75	0,26	70,1	0	
24	Desmarestia anceps	120,6	11,9	1,2	124,8	28,4	3922	n.b.	
25	Curdiea racovitzae	17,7	0,63	0,96	29,3	13,2	317,4	31,9	
26	Ascoseira mirabilis	0,53	1	0	0,62	0,54	2,4	n.b.	
27	Navicula spec.	0,04	0	0,09	2,25	1,15	50,3	5,1	
28	Enteromorpha bulbosa	0,65	2,2	0,14	0,98	0,76	55,5	10,8	
29	Desmarestia ligulata	0,97	1,03	0,06	1,6	1	64	1,41	
30	Gymnogongrus antarcticus	2,6	4,8	0,33	2,3	3,6	85	13,9	
31	Piccolia plumosa	0,81	1,4	0,18	0,71	1,37	28	14,2	
32	Pantoneura plocamioides	3,8	7,3	0,65	3,31	6,43			
33	Halopteris obovata	17,3	23,8	1,53	20,5	15	980,7	55,1	
34	Phyllophora ahnenfellioides	0,54	1,84	0,29	2,55	2	84,8	14,3	
35	Cystosphaera jacquinotii	107,9	3,8	2,34	79	44,1	847,7	42,4	
36									
37									
38	2. Algenteile								
39		Algenteil	CH2Br2	CHBrCl2	CH2ClI	CHBr2Cl	1,2-EtBr2	CHBr3	CH2J2
40			[ng/g AFG x Tag]						
41									
42	Himantothallus grandifolius	Rhizoid	8,2	2,8	0,67	12,8	2,3	191,1	n.b.
43	Himantothallus grandifolius	Phylloidunterteil	6,6	0,29	0,39	2,5	0,91	53,4	n.b.
44	Himantothallus grandifolius	Phylloidmittelteil	9,1	0,3	0,2	3,9	0,73	92,3	n.b.
45	Himantothallus grandifolius	Phylloidoberteil	136	4,4	4,7	29,5	68,3	626,4	46,9
46	Cystosphaera jacquinotii	Phylloidunterteil	30,2	1,03	0,12	21,5	4,5	273,5	10,9
47	Cystosphaera jacquinotii	Phylloidmittelteil	107,9	3,8	2,34	79	44,1	847,7	42,4
48	Cystosphaera jacquinotii	Phylloidoberteil	31,5	1,48	0,27	30,8	4,8	375,3	n.b.
49	Cystosphaera jacquinotii	Rezeptakeln	392	23,7	29	152,2	198	1403	81,9
50	Cystosphaera jacquinotii	Auftriebskörper	142	17,8	56,3	57,1	120	575,7	81,4
51	Desmarestia anceps	Rhizoid	21,3	3,7	0,3	27,7	1,6	925	n.b.
52	Desmarestia anceps	Phylloidunterteil	83,5	7,2	0,1	88,3	20	2737	n.b.
53	Desmarestia anceps	Phylloidmittelteil	120,6	11,9	1,2	124,8	28,4	3922	n.b.
54	Desmarestia anceps	Phylloidoberteil	78,2	10,7	3	81,2	18,3	2250	n.b.
55	Ascoseira mirabilis	Rhizoid	0	0	0,8	0,4	0	6,1	n.b.
56	Ascoseira mirabilis	Phylloidunterteil	0,45	2,3	0	0,53	1,3	3	n.b.
57	Ascoseira mirabilis	Phylloidmittelteil	0,53	1	0	0,62	0,54	2,4	n.b.
58	Ascoseira mirabilis	Phylloidoberteil	0,32	1,46	0	1,1	0,81	2,48	n.b.
59	Palmaria decipiens	Phylloidunterteil	1,12	3,7	0,23	2,2	2	26,5	n.b.
60	Palmaria decipiens	Phylloidmittelteil	1,2	0,2	0,01	4,3	0,12	75,5	0,5
61	Palmaria decipiens	Phylloidoberteil	0	0,02	0,02	0	0	0,43	n.b.
62	Gigartina skottsbergii	Phylloidunterteil	1,3	0,62	0,08	0,9	0,38	89,8	0
63	Gigartina skottsbergii	Phylloidmittelteil	4,3	1,74	0,55	5,1	0,17	54,4	0,43
64	Gigartina skottsbergii	Phylloidoberteil	2,2	3,2	0,05	0,64	0,68	35,3	n.b.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Abgabearaten arktischen Freilandmakroalgen								
2									
3									
4	Algenart		CH2Br2	CHBrCl2	CH2ClJ	CHBr2Cl	1,2-EtBr2	CHBr3	CH2J2
5			[ng/g ARG x Tsg]						
6	1. Screening								
7									
8	Chaetomorpha melagonium		1,33	0,8	0,2	0,83	0,83	23,6	0
9	Polysiphonia arctica		0	0,41	0,042	2,33	0	5,07	n.b.
10	Fucus disdichus		15,1	0,29	2,66	4,06	8,65	42,8	0,96
11	Laminaria saccharina		60,3	1,54	9,89	18,9	45,9	154,6	21,8
12	Desmarestia aculeata		3	3,1	n.b.	6,3	2,55	21,8	n.b.
13	Monostroma arcticum		40	0	11,7	18,7	37	308,4	n.b.
14	Chorda tomentosa		0,14	0,08	0,05	0,02	0,01	0,62	n.b.
15	Chorda filum		1,92	0,15	0,13	0,4	0,3	10,1	0,22
16	Elachista fucicola		74,5	0	1,3	53,9	0	842,1	n.b.
17	Pyraliella littoralis		0,16	0,01	0,004	0,012	0,03	0,048	0
18	Chordaria flagelliformis		3,7	0	0	0,2	0,33	27,6	n.b.
19	Dictyosiphon foeniculaceus		19,4	0,66	0,35	1,72	4,12	296,1	n.b.
20	Devaleraea ramentacea		0,39	0,43	0	0,26	0	15,6	n.b.
21	Acrosiphonia sonderi		2,8	2,73	0,71	6,67	2,46	87,2	n.b.
22	Urospora penicilliformis		2,67	1,94	0,23	1,7	0,84	59,3	n.b.
23	Blidingia minima		12,8	0	0,04	5,05	3,2	272,1	n.b.
24	Palmaria palmata		0,002	>0,001	0	0	0	0	0
25	Desmarestia viridis		0,99	0,21	0,082	1,44	0,63	20,1	0
26	Laminaria solidungula		9,42	0,23	3,98	2,15	13,5	37,7	3,87
27	Laminaria digitata		0,57	0,003	0,18	0,162	0,581	3,81	0,194
28	Rhodomela lycopodioides		0,005	0	0,001	0,002	0,005	0,069	0
29	Enteromorpha compressa		0,026	0	0,003	0,005	0,033	0,336	0
30									
31									
32	2. Lichtversuche								
33		Außenlichtanteil							
34	Laminaria saccharina	0 % Licht	2,26	0,42	0	6,43	0,2	107,4	n.b.
35	Laminaria saccharina	8 % Licht	13,3	3,2	0	6,5	3,25	149,4	n.b.
36	Laminaria saccharina	14 % Licht	2,41	2,63	0,056	7,72	1,21	95,4	n.b.
37	Laminaria saccharina	36 % Licht	2,55	2,86	n.b.	2,93	0,69	54,8	n.b.
38	Laminaria saccharina	100 % Licht	24,2	6,5	n.b.	11,3	4,3	186,7	n.b.
39	Laminaria saccharina	0 % Licht	1,1	0	0,01	1,5	0,05	54,8	4,9
40	Laminaria saccharina	8 % Licht	21,1	0,05	0,07	5,1	7	98,6	27,8
41	Laminaria saccharina	14 % Licht	1,79	0	0,02	2,85	0,06	52,4	2,76
42	Laminaria saccharina	36 % Licht	1	0,02	0,02	2,85	0,06	52,4	2,76
43	Laminaria saccharina	100 % Licht	1,65	0,06	0,02	5,15	0,11	79,1	5,48
44	Monostroma arcticum	0 % Licht	0,3	0	0,03	1,05	0	66,8	n.b.
45	Monostroma arcticum	8 % Licht	40	0	11,7	18,7	37	308,4	n.b.
46	Monostroma arcticum	14 % Licht	12,6	2,8	0,4	9,5	6,8	135,6	n.b.
47	Monostroma arcticum	36 % Licht	73,2	29,8	26,2	38,6	34	476,5	n.b.
48	Monostroma arcticum	100 % Licht	33,9	0,73	0,2	22,4	14	587,2	n.b.
49									
50									
51	3. Zeitabhängige Substanzabgabe								
52		Inkubationszeit							
53	Laminaria saccharina	23 h	3,15	0	1,56	10,2	0	375,9	n.b.
54	Laminaria saccharina	47 h	0	0	0,9	4,15	0	58,3	n.b.
55	Laminaria saccharina	71,11 h	1,17	0	0,7	2,87	1,6	103,6	n.b.
56	Laminaria saccharina	119,53 h	0,49	0	0,65	4,39	0,48	51,1	n.b.
57	Laminaria saccharina	218,66 h	0,53	0	0,22	2,6	0,25	45,6	n.b.
58	Desmarestia aculeata	28,1 h	3	3,1	n.b.	6,3	2,55	21,8	n.b.
59	Desmarestia aculeata	52,95 h	0	0	0,2	0,58	0,21	17,1	n.b.
60	Desmarestia aculeata	75,41 h	0	0	0,18	1,08	0	15	n.b.
61	Desmarestia aculeata	122,01 h	0,36	0	n.b.	2,82	0,56	19,4	n.b.
62	Fucus disdichus	22 h	2,4	0	1,35	14,41	2,53	73,5	n.b.
63	Fucus disdichus	46,83 h	0,57	0	0,8	7,3	0,96	18,4	n.b.
64	Fucus disdichus	70,8 h	2,6	0,7	n.b.	3,37	0,31	43,8	n.b.
65	Fucus disdichus	148,96 h	0,69	0	0,22	0,9	0	38,3	n.b.
66									
67									
68	4. Blattteiluntersuchung								
69		Blattteil							
70	Laminaria saccharina	Rhoid	18,8	0,3	2,2	12,3	14,3	78,4	2,8
71	Laminaria saccharina	Cauloid	9,1	0,07	3,7	1	7,7	13,5	0,7
72	Laminaria saccharina	Phylloidunterteil	45,3	0,7	13,1	15	37,7	86,2	58,4
73	Laminaria saccharina	Phylloidmitteiteil	44,3	0,25	15,5	7,7	52	119,4	34,2
74	Laminaria saccharina	Phylloidoberteil	55,7	0,63	4,6	15,2	26,7	199	2,6
75									
76	Laminaria solidungula	Cauloid	1,4	0,05	0,95	4,4	10,6	35,9	4,3
77	Laminaria solidungula	Phylloidunterteil	15,9	0,2	6,4	5,8	11,4	5,7	2,5
78	Laminaria solidungula	Phylloidmitteiteil	15,9	0,22	1,62	4,4	17,2	42,5	19,8
79	Laminaria solidungula	Phylloidoberteil	9,6	0,18	0,95	0,85	2	9,9	2,3
80									
81	Alaria spec.	Rhoid+Cauloid	2,5	0,36	0,08	1,8	0,7	40,4	0
82	Alaria spec.	Phylloidunterhülle	7,3	0,65	0,02	8,1	1,1	158,7	0

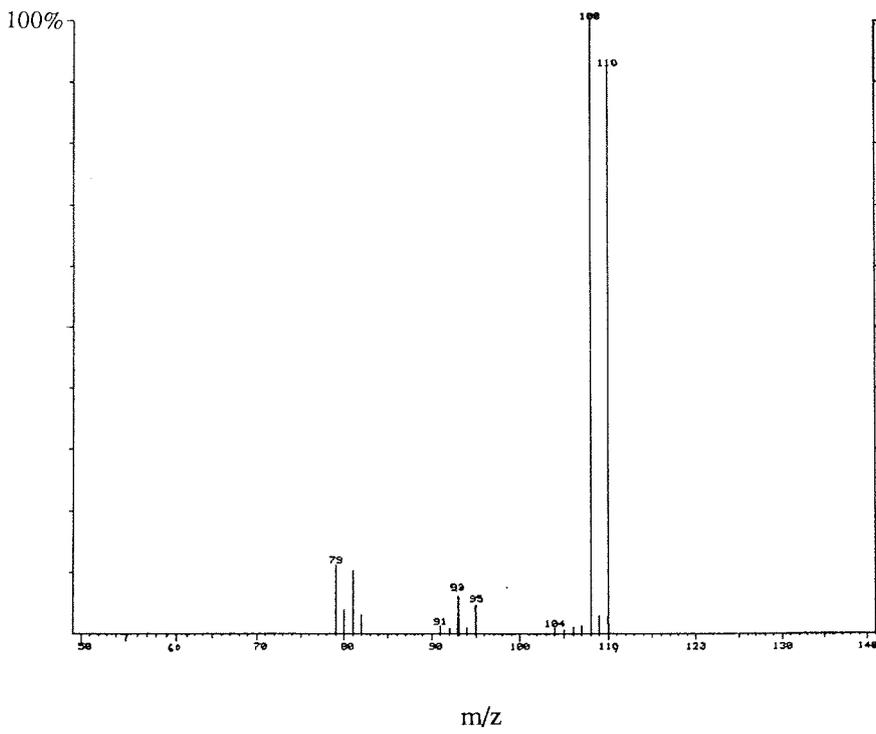
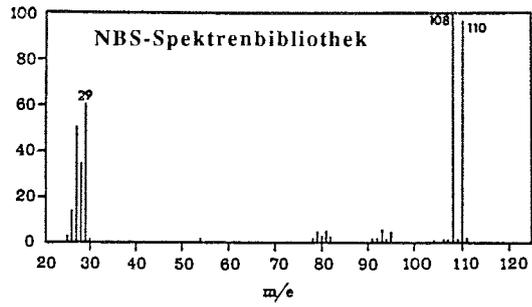
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
83			CH2Br2	CHBrCl2	CH2ClJ	CHBr2Cl	1,2-EtBr2	CHBr3	CH2J2
84			[ng/g AFG x Tag]						
85									
86	Alaria spec.	Phylloidoberhülle	6,6	0,35	0,02	3,5	0,3	80,8	0
87									
88									
89	5. Salzschockversuche								
90		Schockzeit							
91	Laminaria saccharina	unbehandelt	5,1	0	0	0,73	0,7	159,6	n.b.
92	Laminaria saccharina	5 sec	3,2	0	0	0,7	0,34	121,7	n.b.
93	Laminaria saccharina	20 sec	17,3	0	0	1,7	1,1	209,1	n.b.
94	Laminaria saccharina	60 sec	12,2	0	0	2,7	2,1	284,6	n.b.
95									
96									
97	6. Wasseruntersuchung								
98									
99	Probennahme	Tiefe							
100									
101	Oberflächenwasser	0,1m	2,68	5,85	0,87	0,58	0	47,1	0
102	Oberflächenwasser	0,1m	1,96	3,06	1,1	0,48	0	42,7	0
103	Bodenwasser	3,5m	10,34	4,27	2,11	3,15	0,27	288,4	0
104	Oberflächenwasser	0,1m	1,63	0,97	0	0,63	0	51,5	0
105	Mittelwasser	2,5m	3,13	0,89	0,2	1,06	0	110,1	0
106	Bodenwasser	5m	4,13	2,37	1,66	1,29	0	124	0
107	Oberflächenwasser	0,1m	2,04	3,66	1,56	0,72	0	47,1	0
108	Mittelwasser	2m	3,73	2,83	1,92	1,21	0	121	0
109	Mittelwasser	4m	6,46	0,79	0,74	1,78	0,31	253,6	0
110	Bodenwasser	6,5m	2,86	3,16	1,25	0,65	0	83,3	0
111	Oberflächenwasser	0,1m	2,1	4,04	1,29	0,41	0	50,2	0
112	Mittelwasser	2m	1,96	0,55	0,49	0,41	0	64,5	0
113	Mittelwasser	4m	4,09	2,14	0,93	0,86	0	128,3	0
114	Mittelwasser	6m	3,59	3,95	1,66	0,83	0,1	88,4	0
115	Bodenwasser	8m	5,77	4,32	1,06	0,61	0,09	78,3	0

Anhang 8

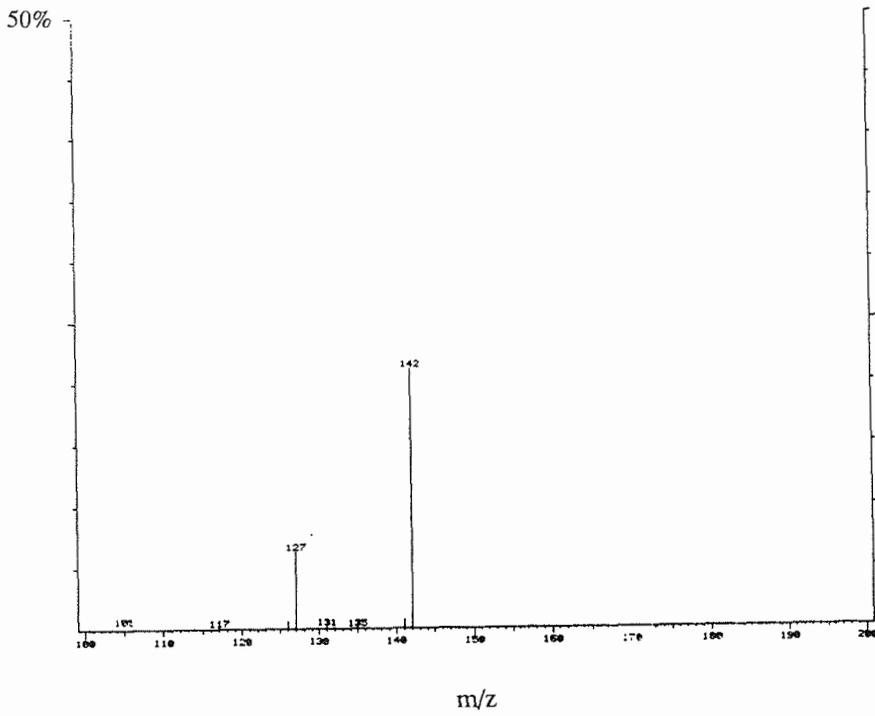
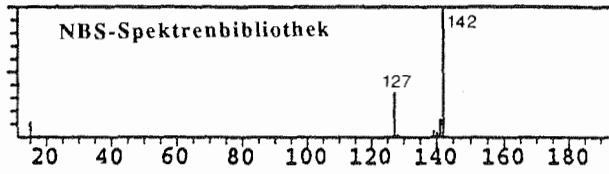
Massenspektren und Massenchromatogramme der untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe



Massenchromatogramm von Methylbromid

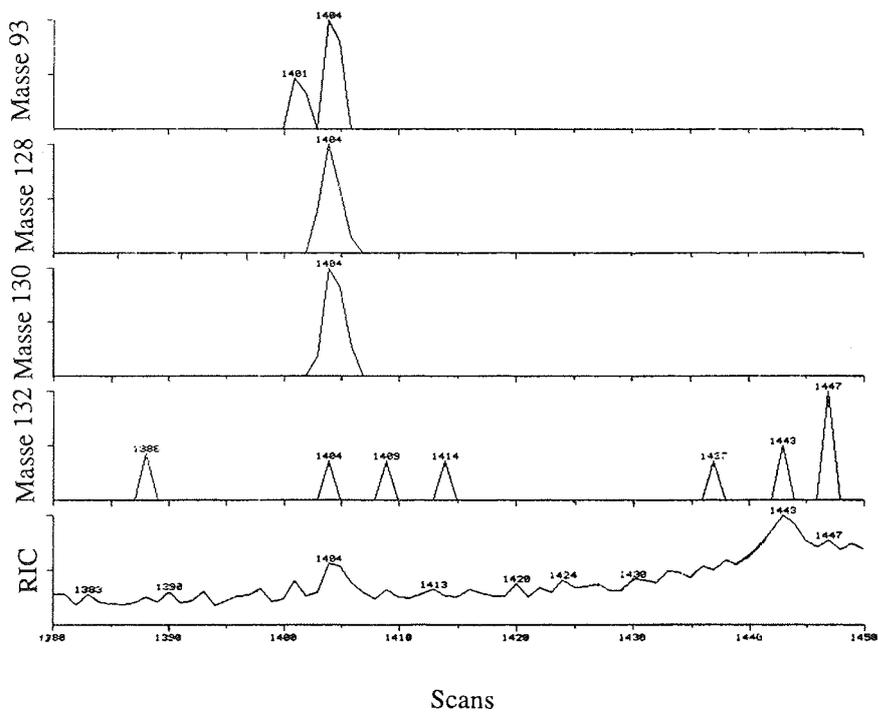
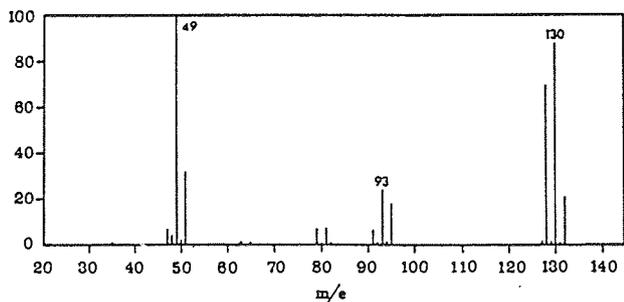


Massenspektrum von Bromethan

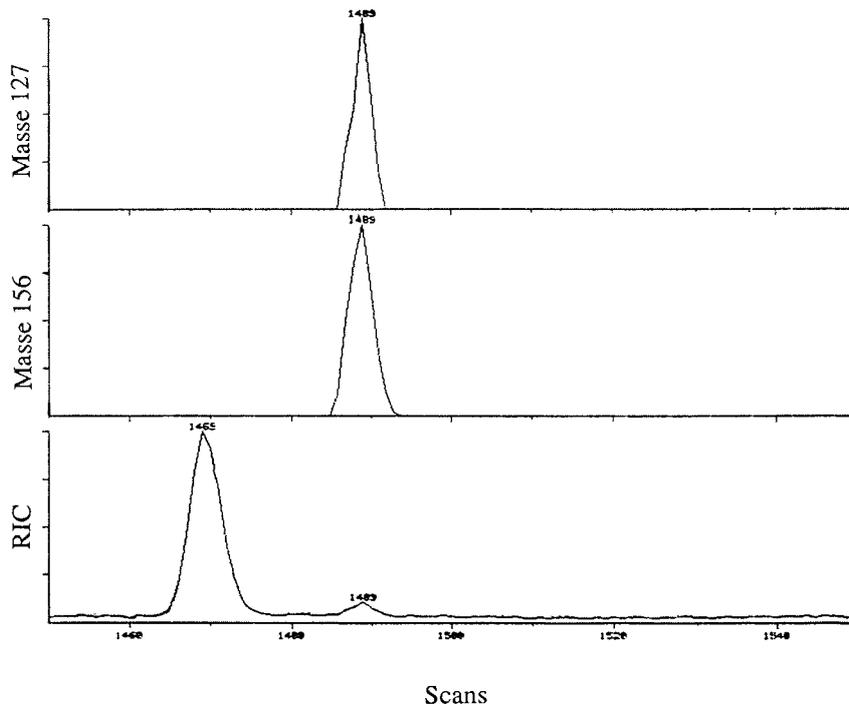
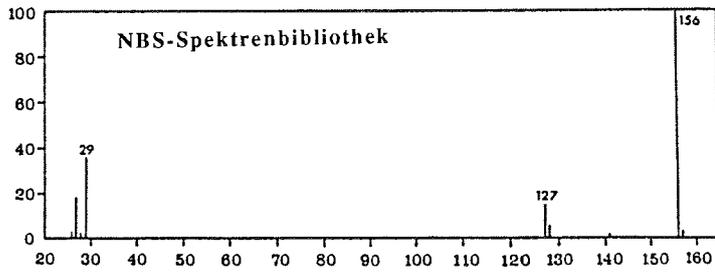


Massenspektrum von Methyljodid

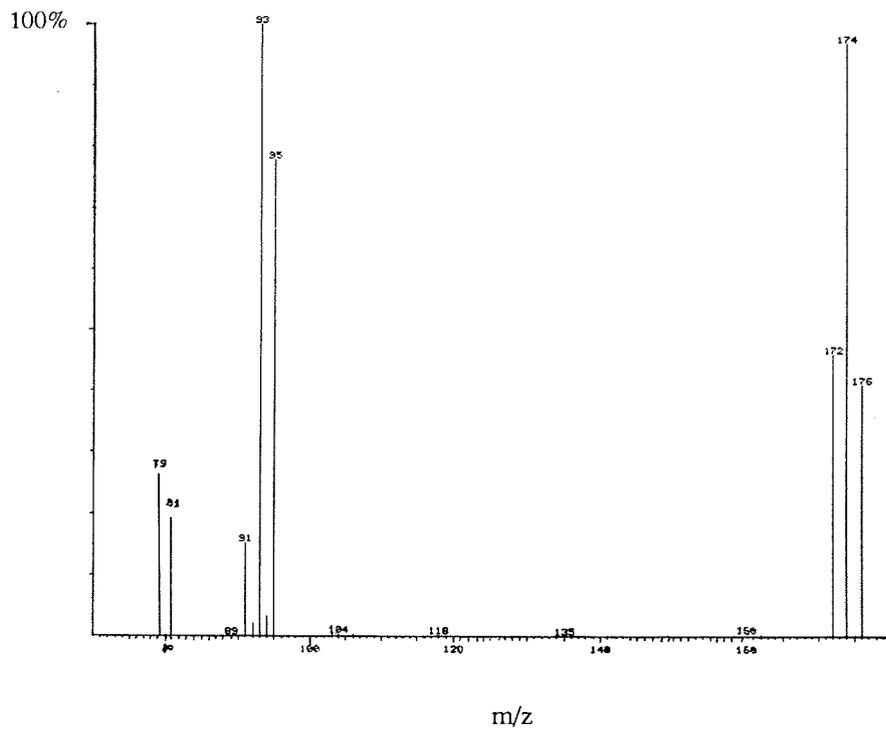
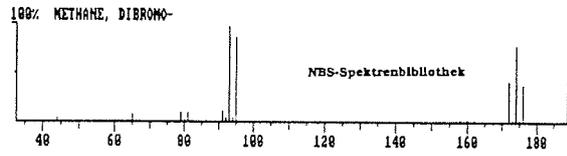
NBS-Spektrenbibliothek



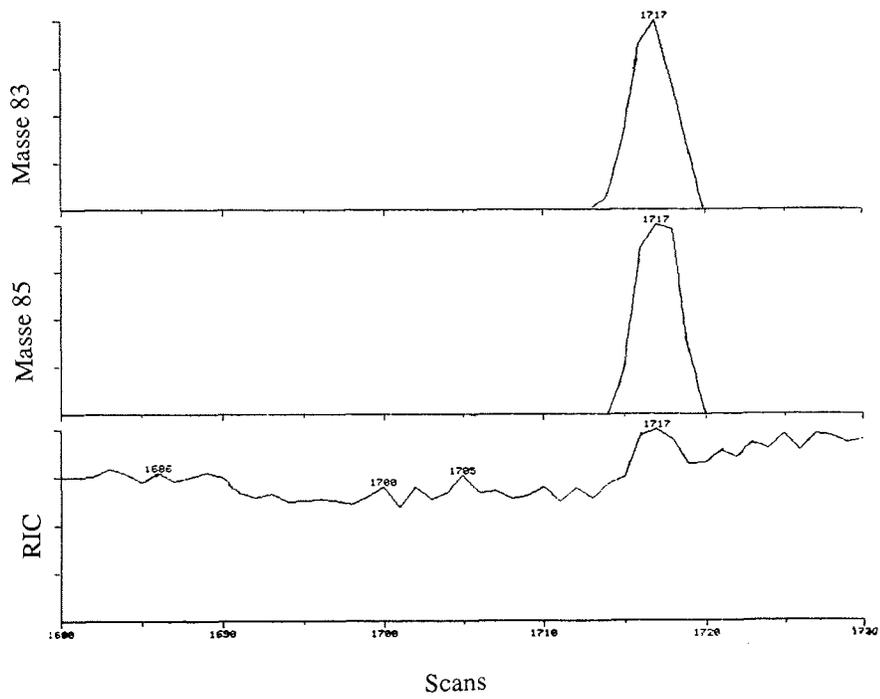
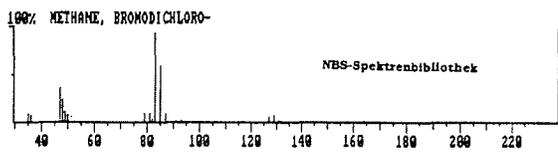
Massenchromatogramm von Bromchlormethan



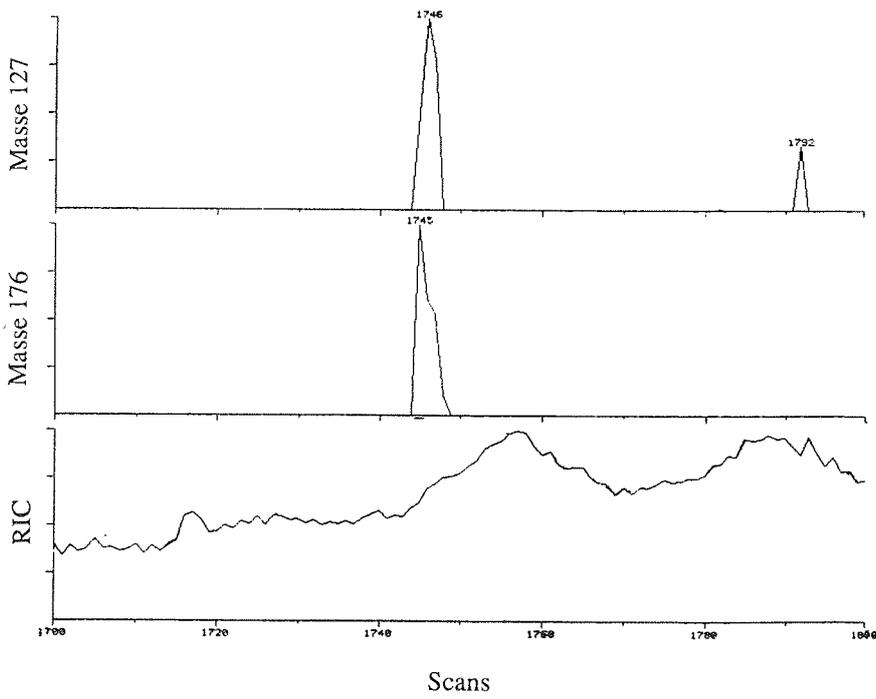
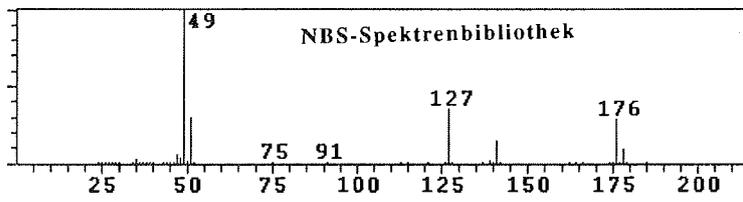
Massenchromatogramm von Jodethan



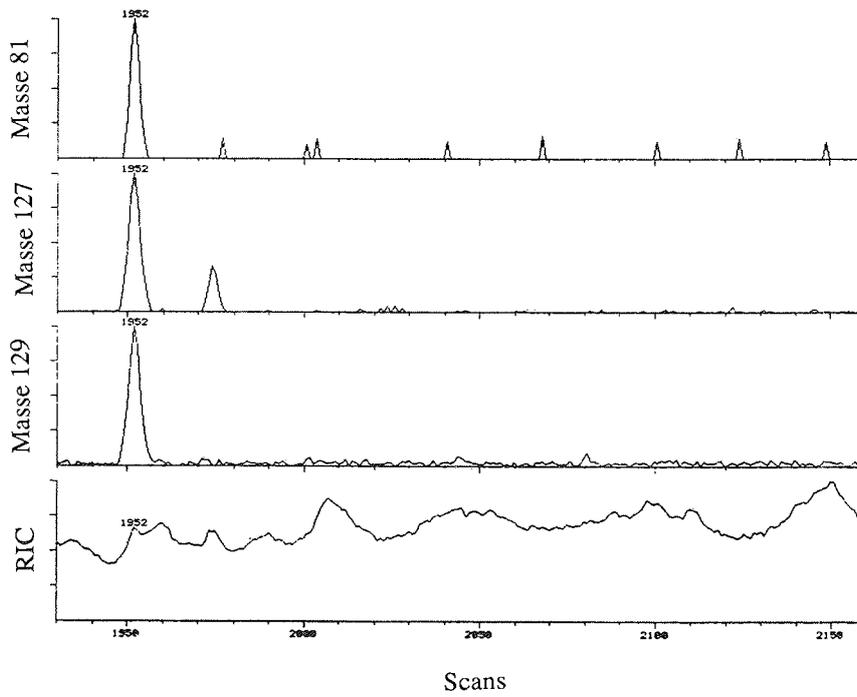
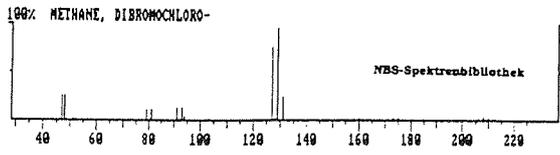
Massenspektrum von Dibrommethan



Massenchromatogramm von Bromdichlormethan

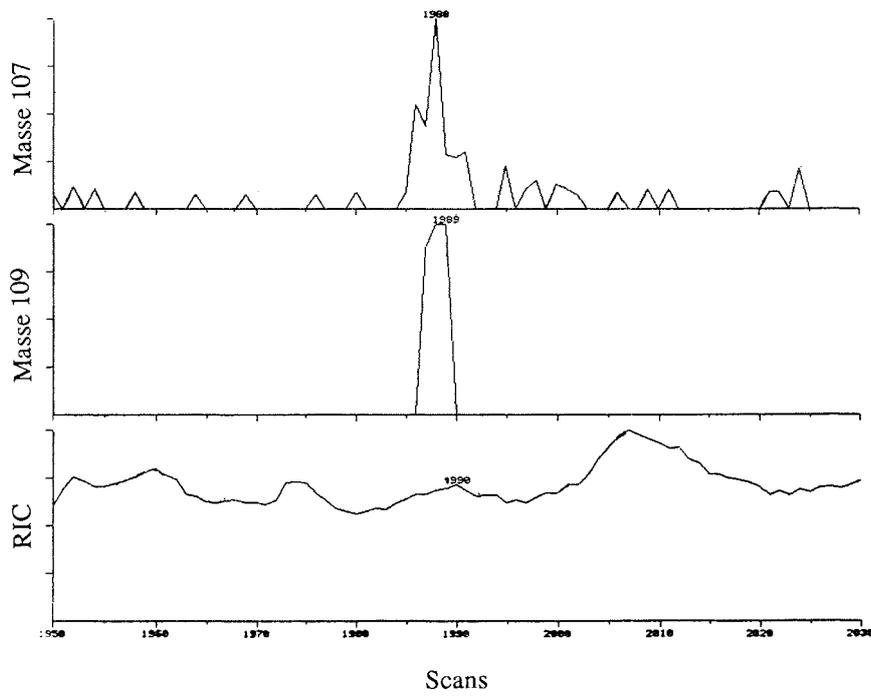
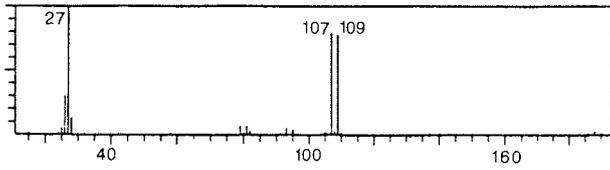


Massenchromatogramm von Chlorjodmethan

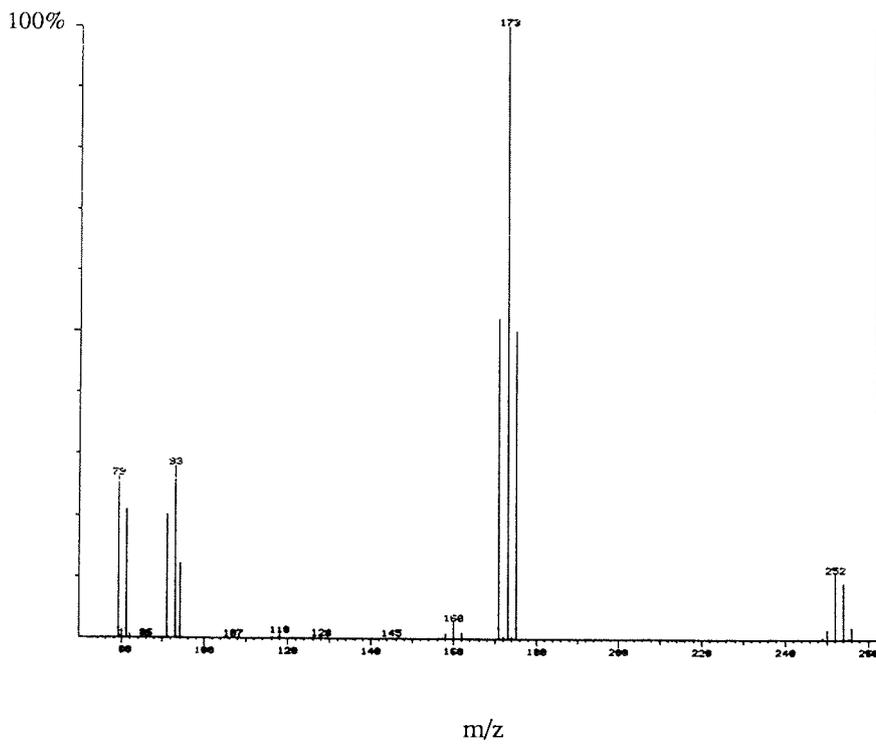
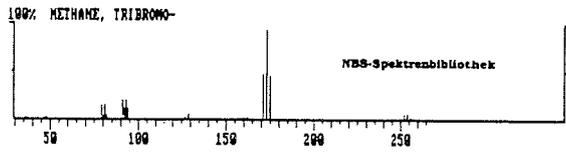


Massenchromatogramm von Dibromchlormethan

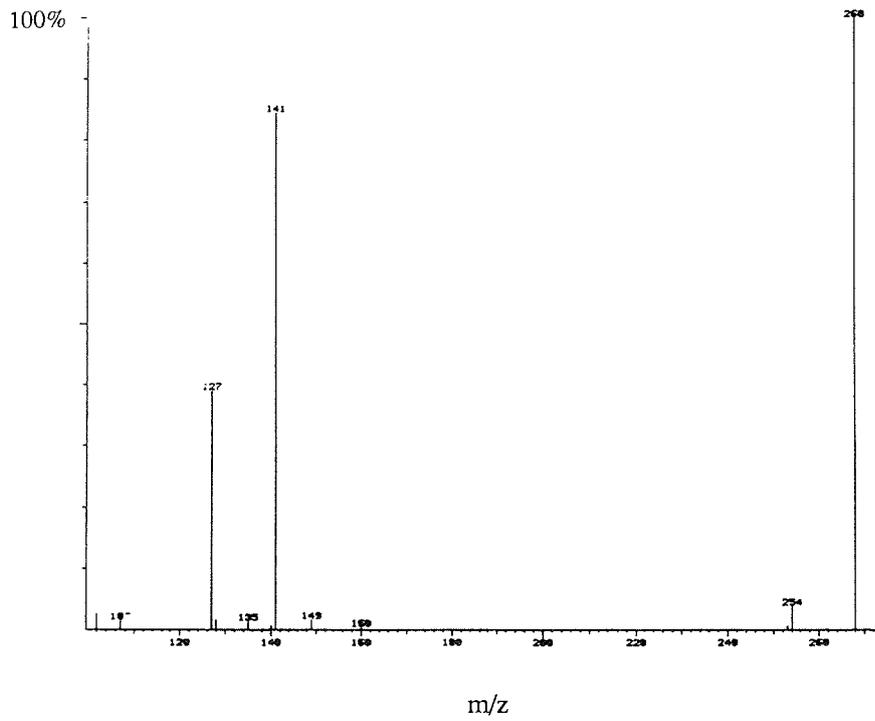
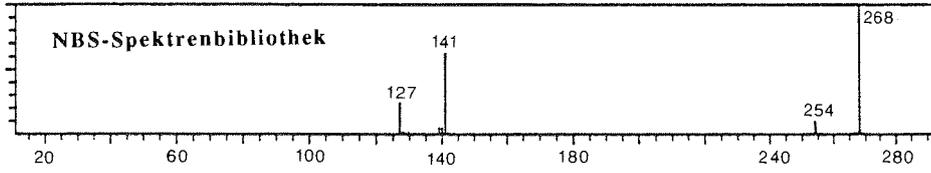
NBS-Spektrenbibliothek



Massenchromatogramm von 1,2-Dibromethan



Massenspektrum von Bromoform



Massenspektrum von Diiodmethan