

**Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener
organischer Spurenstoffe:
Sterole in antarktischen Gewässern**

**Occurrence, distribution and turnover
of biogenic organic trace compounds:
Sterols in antarctic waters**

Georg Hanke

Meinen Eltern

Georg Hanke

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

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die 1994 dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen unter dem Titel "Vorkommen, Verteilung und Umsatz ausgewählter biogener Spurenstoffe in antarktischen Gewässern" vorgelegt wurde.

Inhaltsangabe

Summary	V
Zusammenfassung	VII
1. Einleitung	1
1.1 Der Kreislauf organisch gebundenen Kohlenstoffes im Meer	1
1.2 Analytik organischer Spurenstoffe im Meer	1
1.3 Biomarker	2
1.4 Zielsetzung	2
1.5 Sterole	3
1.5.1 Biosynthese der marinen Sterole	3
1.5.2 Nomenklatur der Sterole	4
1.6 Untersuchungsgebiete	6
1.6.1 Atlantik	6
1.6.2 Ozeanographische Frontensysteme	6
1.6.3 Weddellmeer	7
1.6.4 Bransfieldstraße	8
1.7 Expeditionen	8
2. Methodischer Teil	9
2.1 Probenahme	9
2.1.1 Probenahmemethoden	9
2.1.1.1 Probenahme während ANT X/1a+b	9
2.1.1.2 Probenahme während ANT X/7	9
2.1.1.3 Meereisprobenahme während ANT X/7	10
2.1.2 Partikel im Meer	10
2.1.3 Filtration	12
2.1.3.1 Filtrationsmethode	13
2.1.4 Aufarbeitung der Filter	13
2.1.4.1 Aufarbeitungsmethode	14
2.1.5 Anreicherung von Spurenstoffe	14
2.1.6 Extraktion	15
2.1.6.1 Hexanreinigung	16
2.1.6.2 Vorbereitung des Extraktionsmittels	16
2.1.6.3 Spikeprozedur für Cholesterol-d ₆	16
2.1.6.4 Extraktionsmethode	16
2.1.7 Extraktionsausbeute	16
2.2 Interne Standards	19
2.2.1 Cholesterol-d ₆	19
2.2.1.1 Synthese von Cholesterol-d ₆	20
2.2.2 Benz[a]anthracen-d ₁₂	22
2.2.3 Decachlorbiphenyl	22

2.3	Probenbearbeitung	22
	2.3.1.1 Aufarbeitung der Wasserextrakte	23
2.3.1	Verseifung	23
	2.3.2.1 Verseifungsmethode	25
2.3.3	Derivatisierung	25
	2.3.3.1 Silylierung	26
2.4	Gaschromatographie	26
2.4.1	Injektion	26
2.4.2	Trennung	27
2.5	Massenspektrometrie	27
2.5.1	GC/MS-Kopplung	28
	2.5.1.1 Messungen mit HP5890A/ITD800	28
	2.5.1.2 Messungen mit GC/MS-System1020	29
2.6	Quantifizierung	31
	2.6.1.1 Auswertung der Massenspektrometriedaten	31
2.6.2	Quantifizierung von Cholesterol	31
2.6.3	Quantifizierung der Phytosterole	31
2.6.4	Reproduzierbarkeit der Quantifizierung	34
2.6.5	Nachweisgrenzen	35
2.6.6	Genauigkeit	35
2.6.7	Kontaminationen durch Fremdstoffe	36
2.6.8	Leerwertsituation	36
2.6.9	Wiederfindung der internen Standards	36
3.	Identifizierung der Sterole	39
3.1	Retentionszeiten	40
3.2	Massenspektrometrische Identifizierung der Sterole	41
3.2.1	Fragmentierung des Grundgerüsts	42
3.2.2	Einfluß der Seitenkette auf die Fragmentierung	43
4.	Sterolverteilung im Oberflächenwasser	47
4.1	Sterolverteilung in unterschiedlichen Gebieten	47
4.1.1.	Atlantik	48
4.1.2.	Ozeanographische Fronten	50
4.1.3.	Kleinräumige Sterolverteilung im Weddellmeer	53
4.2	Sterole im Oberflächenwasser des Weddellmeeres	54
4.2.1	Gelöste und partikuläre Sterole im Oberflächenwasser	56
4.2.2	Verhältnis zwischen gelösten und partikulären Sterolen	59
4.2.3	Sterolmuster im Oberflächenwasser	61
4.2.4	Sterolverteilung im Oberflächenwasser	63
4.3	Multivariate Statistik	67
4.3.1	Hauptkomponentenanalyse	67
	4.3.1.1 Methode der statistischen Analyse	67
4.3.2	Clusteranalyse	69
4.3.3	Ergebnisse der statistischen Analyse	70

5.	Quellen der Sterole	70	
5.1	Phytoplankton als Sterolquelle	70	
5.2	Sterolmuster kultivierter Algen	71	
5.2.1	Diskussion der Sterolmuster kultivierter Algen	73	
5.3	Korrelation von partikulären Sterolen mit Algenarten	73	
5.4	Sterole im Meereis	75	
5.4.1	Partikuläre Sterole im Meereis	77	
5.4.2	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol in Eisalgen	79	
5.4.3	Gelöste Sterole im Meereis	80	
5.4.4	Vergleich zwischen Meereisproben und Wasserproben	82	
5.5	Andere Sterolquellen	82	
6.	Ergebnisse zur Sterolverteilung im Tiefenwasser	83	
6.1	Sterolverteilungen im Weddellmeer bis 500m Tiefe	83	
6.1.1	Sterolmuster in der Wassersäule	87	
6.2	Konzentrationsverteilungen am Kontinentalabhang	89	
6.2.1	Gelöste Sterole am Kontinentalhang	95	
6.2.2	Partikuläre Sterole am Kontinentalhang	95	
6.3	Gelöste Sterole in der Tiefsee	97	
6.4	Referenzstation im Zirkumpolarstromgebiet	99	
6.5	Bransfieldstraße	101	
6.5.1	Wasserproben	102	
6.6	Sedimentproben	104	
6.6.1	Methoden der Sedimentbearbeitung	104	
	6.6.1.1	Sedimentprobenahme	104
	6.6.1.2	Extraktion der Sedimentproben	104
	6.6.1.3	Entschwefelung der Sedimentproben	104
	6.6.1.4	Analyse der Sedimentextrakte	104
7.	Die Sterolverteilung beeinflussende Faktoren	105	
7.1	Sterolumsatz in der euphotischen Zone	107	
7.1.1	Photochemischer Abbau der Sterole	107	
7.1.2	Austauschprozesse zwischen Wasser und Atmosphäre	107	
7.1.3	Untersuchungen zum Sterolabbau	107	
7.2	Abbau der Sterole in der Wassersäule	108	
7.3	Mikrobielle Aktivität in der Tiefsee	109	
7.4	Transport gelöster Substanzen im Meer	110	
7.4.1	Molekulare Diffusion	110	
7.4.2	Turbulente Diffusion	110	
7.4.3	Transport mit Wasserströmungen	111	
7.5	Transport durch Partikel	112	
7.5.1	Absinken mit Algen	112	
7.5.2	Absinken mit Kotballen	113	
7.6	Auflösung sedimentierendes Materiales	113	
7.7	Experimente mit Sedimentfallen	114	
7.8	Einfluß sedimentierten Materiales	115	
7.9	Bisherige Untersuchungen der Tiefsee-Sterolverteilung	116	
7.9.1	Bisherige Abschätzungen der Sterolstabilität in der Tiefsee	117	

8.	Diskussion der Tiefsee-Sterolverteilung	118
8.1	Mechanismen des Steroleintrages in die Tiefsee	118
8.2	Partikelgebundener Steroleintrag	118
8.3	Eintrag mit absinkenden Wassermassen	119
8.4	Steroleintrag in die Tiefsee	120
8.5	Sterolverteilung in der Tiefsee	121
8.6	Stabilität der Sterole in der Tiefsee	121
8.7	Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase	122
8.8	Einfluß des Sedimentes auf die Wassersäule	122
8.9	Vergleich der Sterolmuster im Bodenwasser und Sediment	123
9.	Sterole im Sediment	124
10.	Literaturverzeichnis	127
11.	Anhang	141
11.1	Probenahmen während ANT X/1a+b	141
11.2	Probenahmen während ANT X/7	142
11.3	Meßergebnislisten	144
11.4	Liste der GC/MS-Files	151
11.5	Massenspektren der identifizierten Sterole	152
11.6	Verteilung der Algenarten zwischen Kap Norvegia und Joinville Island	164
	Danksagung	168

Summary

In this study the concentration distribution of individual organic compounds was analysed to obtain information about the fate of organic matter in the sea.

Sterols were selected for these investigations because of their high structural diversity which makes them useful as biomarkers. Since phytoplankton are the only important source of sterols in the sea it is possible to trace the compounds from their source in the euphotic zone to the deep sea. Beside the special interest in this important group of marine lipids general conclusions concerning the behaviour of organic matter in the sea were expected.

Preparational measurements were performed during the RV Polarstern expedition ANT X/1a+b. Field measurements with a mobile gas chromatographic/mass spectrometric system allowed to optimize the sampling strategy by using the obtained results. The sterol patterns of the British channel and different regions of the Atlantic were found to be similar. Elevated sterol concentrations were only found in oceanographic frontal systems. Based on these findings the analysis of dissolved and particulate sterols during the expedition ANT X/7 of the RV Polarstern in the Weddell Sea, Antarctic was planned.

The required accuracy for determining trace levels was obtained by developing a isotope dilution method. Partially deuterated cholesterol was synthesised and added to the water samples prior to extraction. The analyses were performed with a GC/MS-system at the Alfred-Wegener-Institute, using this method it was possible to perform comparative analyses with sufficient accuracy even in deep sea samples.

Sterols were identified by comparing the retention time and mass spectra with literature or authentic reference material. Thirteen selected sterols were then quantified in all of the samples.

The pattern and concentrations of dissolved and particulate sterols in Antarctic surface water were found to be highly variable. The ratio between dissolved and particulate sterols can be seen as an indicator for the presence of destroyed algal cells. The sterol patterns were dominated by 24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol and cholest-5-en-3 β -ol. Associated sterols were found by applying principal component and cluster analysis to the data. Relating the sterols to their individual sources was rarely possible indicative of the complexity of algal sterol composition. Further analyses of cultured algae under controlled conditions are necessary to allow this.

In addition to the commonly known sterols in sea water three C₃₀-sterols were found. A complete structural identification of the compounds was not possible due to the minimal amounts found. Those sterols were only found in Antarctic waters and a biochemical-physiological reason for this might be possible.

Sea ice is an important factor in antarctic biology because the seasonal melting can release trapped algal cells initiating algal blooms. To evaluate sea ice and sea ice algae as sources of marine sterols samples of biological highly active "brown ice" were analysed. Dissolved sterols in the sea ice have comparatively low concentrations which can be explained by the microbial activity in the brine channels. In these samples cholesta-5,22E-dien-3 β -ol was found to be the main sterol. The distribution of this sterol between dissolved and particulate phase in water samples shows the successive growth of different algal communities.

The main part of the investigations was the determination of the concentration distribution of the thirteen sterols in the whole water column on a transect through the Weddell Sea from Cape Norvegia to the Antarctic Peninsula. Sterol distributions show that the transport into deep sea is achieved by sinking particles. Different cholesterol portions distinguish regions, in which mainly sinking faecal pellets determine the sterol pattern, from those in which sinking algal material is more abundant.

Sterol concentrations decrease drastically with increasing depth. The high variability in surface waters is substituted by a more uniform distribution already at 100 m depth. The investigations of dissolved sterols show a 400 km broad region in the central deep Weddell Sea where concentrations are lower than in other deep sea regions. This can be explained by the extremely low sedimentation rates in the Weddell Sea rather than by the oceanographic features of this water mass. These results lead to expectations that sedimentation rates in other regions of the Weddell Sea are higher.

Sterol distributions give hints that the concentrations of dissolved sterols in the deep sea can rise substantially on a short time scale by introduction of fresh biological material from the sea surface, resulting in small scale variations in sterol concentrations.

Evidently the stability of the sterols in sea water is much lower than previously assumed: If the sterol residence time was in the range of 20-150 years, as previously calculated, the sterol distribution would be much more homogeneous than was found here.

One aim of this present work was to find out if organic compounds introduced into the surface water by dissolution of fresh organic matter are transported into deep sea with the downwelling shelf water in the north-western Weddell Sea. At numerous stations increased sterol concentrations were found close to the sea floor, however these were also found in water masses little influenced by Antarctic bottom water, and some samples of antarctic bottom water had no elevated concentrations, and so it is shown that in the studied regions there is no evidence for a direct input of organic material into the deep sea by downwelling water. The recovery of sterol biomarkers from surface waters close to the sea floor shows that this can be explained by dissolution of freshly sedimented material.

The direct introduction of particulate organic compounds from the euphotic zone into deep sea takes place only during a few weeks of the year, whereas the release of organic material from sedimented debris is more independent from the surface production and can thus have an important impact on microbial activity.

This first large scale investigation of the concentration distribution of individual organic trace compounds in the sea water shows the up to now in the water column almost ignored potential of the sterols as biomarkers. Especially in regions of high biological variability, sterols can contribute significantly to improve our knowledge about dynamic chemical processes in the water column.

Zusammenfassung

In dieser Promotionsarbeit wurde die Analyse der Konzentrationsverteilung individueller organischer Komponenten im Meerwasser als Aufgabe gewählt, um dadurch Informationen über das Schicksal organischer Substanzen im Meer zu gewinnen.

Die Untersuchungen wurden an der Substanzklasse der Sterole durchgeführt. Sterole sind weit verbreitete Lipide, die eine große molekulare Strukturvielfalt aufweisen. Da Phytoplankton im Meer die einzige, bedeutende Quelle dieser Substanzen darstellt, konnten die Sterole in der vorliegenden Untersuchung von ihren Quellen in der euphotischen Zone bis in die Tiefsee verfolgt werden. Neben dem speziellen Interesse an dieser wichtigen Stoffgruppe der marinen Lipide konnten daraus allgemeinere Aussagen über das Verhalten organischer Substanzen im Meer abgeleitet werden.

Vorbereitende Messungen wurden im Rahmen der Expedition ANT X/1a+b an Bord der FS Polarstern durchgeführt. Durch Feldeinsatz eines transportablen GC/MS-Systems konnte die Probenahme während der Expedition den aktuellen Meßergebnissen angepaßt werden. Die Untersuchungen ergaben im Ärmelkanal und verschiedenen Gebieten des Atlantik vergleichbare Sterolmuster. Nur in Gebieten ozeanographischer Fronten wurden erhöhte Sterolkonzentrationen festgestellt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde die Analyse gelöster und partikulärer Sterole im antarktischen Weddellmeer im Rahmen der Expedition ANT X/7 des Alfred-Wegener-Institutes geplant. Die notwendige Genauigkeit für Untersuchungen im Spurenbereich konnte durch Einsatz einer Isotopenverdünnungsmethode erreicht werden. Hierzu wurde mit Deuterium markiertes Cholesterol synthetisiert und als interner Standard den Wasserproben noch vor der Extraktion zugesetzt. Die Analyse der Sterole erfolgte dann mittels eines GC/MS-Systems. Durch diese Methodik konnten auch im unteren ng/L-Konzentrationsbereich vergleichende Untersuchungen in der Tiefsee mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Die Sterole wurden durch Retentionszeit- und Massenspektrenvergleiche mit der Literatur oder authentischen Referenzsubstanzen identifiziert. Es wurden dann dreizehn Sterole ausgewählt, die in allen Proben quantifiziert wurden.

Das Oberflächenwasser des Weddellmeeres erwies sich hinsichtlich der Sterolmuster und Konzentrationen gelöster und partikulärer Sterole als sehr variabel. Das Verhältnis zwischen gelösten und partikulären Sterolen kann hierbei als Maß für bereits zerstörte Phytoplanktonzellen angesehen werden. Die Sterolmuster werden durch 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol, 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol und Cholest-5-en-3 β -ol dominiert. Durch Anwendung der Hauptkomponenten- und Clusteranalyse konnten miteinander vergesellschaftete Sterolgruppen identifiziert werden. Die Zuordnung der einzelnen Sterole zu ihren Quellen war kaum möglich. Hier sind zunächst weitere Analysen von artenreinen Algen notwendig, um eindeutige Aussagen zu erlauben. Neben im Meerwasser bekannten Sterolen konnten zusätzlich drei C₃₀-Sterole nachgewiesen werden. Da diese Substanzen nur in Spurenmengen zur Verfügung stehen, können die Strukturen nicht eindeutig bestimmt werden. In dieser Studie konnten diese Sterole allein in antarktischen Gewässern nachgewiesen werden; biochemisch-physiologische Gründe hierfür sind nicht ausgeschlossen.

Meereis stellt im Weddellmeer, bedingt durch die saisonale Eisschmelze, einen wichtigen biologischen Faktor dar, da es durch die Freisetzung von im Winter eingeschlossenen Algen als Initiator von Algenblüten dienen kann. Daher wurden Proben von biologisch besonders aktivem "Brauneis" untersucht. In diesen

Meereisproben wurde Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Hauptsterol gefunden. Die Verteilung dieses Sterols zwischen gelöster und partikulärer Phase zeigt die Aufeinanderfolge verschiedener Algenpopulationen. Gelöste Sterole sind im Meereis nur in geringem Anteil vorhanden. Dies ist mit der starken mikrobiellen Aktivität in den abgeschlossenen Salzlaugenkanälen zu erklären.

Ein wesentlicher Teil der Untersuchungen bestand in der Erstellung eines Konzentrationsprofils aller dreizehn Sterole auf ca. 2000 km Strecke von Kap Norvegia bis zur Antarktischen Halbinsel von der Wasseroberfläche bis in Bodennähe. Hierbei wurden durch die unterschiedlich weit fortgeschrittene Eisschmelze zahlreiche verschiedene biologische Situationen angetroffen.

Die gefundenen Sterolverteilungen zeigen, daß der Transport der Sterole in die Tiefsee mit absinkenden Partikeln erfolgt. Durch den wechselnden Cholesterolanteil kann zwischen Gebieten, in denen vorwiegend zooplanktische Kotballen und Gebieten in denen Algenmaterial absinkt, unterschieden werden. Die Sterolkonzentrationen nehmen mit zunehmender Tiefe stark ab. Dabei gleichen sich die an der Oberfläche stark unterschiedlichen Konzentrationen bereits in 100 m Tiefe einander an.

Die Untersuchung gelöster Sterole im Tiefseebereich des Weddellmeeres zwischen Kap Norvegia und Joinville Island zeigt im zentralen Weddellmeer einen ca. 400 km umfassenden Bereich geringerer Konzentrationen. Es wird hier nicht angenommen, daß dies durch die Abgeschlossenheit der zentralen Wassermasse im Weddellmeer verursacht wird. Eher kann dies mit den dort sehr niedrigen Sedimentationsraten erklärt werden. Die Ergebnisse lassen für den restlichen Bereich des Weddellmeeres höhere Sedimentationsraten erwarten.

Gefundene Sterolverteilungen weisen darauf hin, daß sich die Konzentration gelöster Sterole in der Tiefsee recht kurzfristig durch den Eintrag frischen biologischen Materials aus der Meeresoberflächenschicht deutlich erhöht. Dadurch kann es zu kleinräumigen Sterolkonzentrationsunterschieden kommen. Diese lassen auf eine wesentlich geringere Stabilität der Sterole als bisher vermutet schließen. Wäre die Aufenthaltsdauer im Bereich von 20-150 Jahren, wie bisher angenommen, so müßte die Sterolverteilung wesentlich homogener sein als hier angetroffen wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde geprüft, ob mit dem am Kontinentalabhang absinkenden Schelfwasser im nordwestlichen Weddellmeer auch an der Oberfläche im Meerwasser gelöste organische Substanzen in die Tiefsee eingetragen werden.

Es wurde gefunden, daß an zahlreichen Stationen in Bodennähe erhöhte Sterolkonzentrationen vorliegen. Diese treten jedoch auch in Gebieten mit nur geringem Einfluß des Antarktischen Bodenwassers auf, während einige Stationen im Bodenwasserbereich keine erhöhte Sterolkonzentration zeigen. Dadurch wird gezeigt, daß organische Substanzen, die an der Meeresoberfläche im Wasser gelöst werden, im untersuchten Gebiet nicht durch absinkendes Wasser in die Tiefsee gelangen. Die Wiederfindung von Sterol-Biomarkern aus der Wasseroberfläche in Bodennähe zeigt, daß dies durch die Auflösung von frisch sedimentiertem Material erklärt werden kann. Da der direkte Eintrag organischer Substanzen aus der euphotischen Zone nur während weniger Wochen eines Jahres erfolgt, ist anzunehmen, daß der Eintrag aus sedimentiertem Material, der wesentlich unabhängiger von den Oberflächenprozessen erfolgen kann, von wesentlicher Bedeutung für die Mikrobiologie der Wassersäule ist.

Diese erstmalige, großräumige Untersuchung der Konzentrationsverteilung individueller organischer Spurenstoffe im Meerwasser zeigt das in der Wassersäule bisher kaum genutzte Potential der Sterole als Biomarker. Speziell in Gebieten hoher biologischer Variabilität können die Sterole wertvolle Dienste zur Untersuchung meeresbiologischer und meereschemischer Fragestellungen leisten.

1. Einleitung

1.1 Der Kreislauf organisch gebundenen Kohlenstoffes im Meer

Organische Stoffe werden unter den auf der Erde herrschenden Bedingungen durch die Fixierung von Kohlendioxid in autotrophen Organismen synthetisiert. Die organischen Substanzen können durch heterotrophe Organismen wieder zu CO₂ veratmet werden, in Kreisläufen unter chemischen Veränderungen zirkulieren oder abgelagert werden.

Die größte Senke organisch gebundenen Kohlenstoffes liegt in der Sedimentation auf den Boden der Weltmeere (Williams *et al.*, 1975, Cauwet, 1978). Das hierbei abgelagerte Material stammt fast vollständig aus der marinen Produktion. Nur ca. 1 % wird vom Festland durch Flüsse und die Atmosphäre eingetragen (Murray, 1992, Williams, 1971, Zafiriou, 1985). Im Meer ist vor allem Phytoplankton für die Produktion organisch gebundenen Kohlenstoffes verantwortlich (Bolin *et al.*, 1978). Man nimmt an, daß von dem in der euphotischen Zone der Ozeane durch die Photosynthese fixierten Kohlenstoff weniger als 1 % auf den Meeresboden gelangt. 99 % des organischen Kohlenstoffes werden in der Wassersäule durch Remineralisierung als Kohlendioxid wieder dem Kohlenstoffkreislauf zugefügt oder aufgelöst, wie durch Sinkstoffallenexperimente gezeigt wurde (Suess, 1980).

Ein Großteil des Kohlenstoffes wird in der marinen Nahrungskette wieder zu Kohlendioxid oxidiert. Ein anderer Teil der Substanzen wird jedoch durch die Auflösung in die gelöste Phase des Meerwassers überführt. Über das Ausmaß dieses Eintrages organischer Substanzen, die beteiligten Mechanismen und das weitere Schicksal dieser Substanzen ist noch wenig bekannt. Eine besondere Bedeutung des Eintrages gelöster Stoffe kann in den polaren Gebieten der Bodenwasserbildung angenommen werden. Hier ist die sonst meist stabile Schichtung der Ozeane unterbrochen und im Oberflächenwasser in hoher Konzentration gelöste Substanzen oder Schwebstoffe könnten mit den Wassermassen in die Tiefsee transportiert werden.

1.2 Analytik organischer Spurenstoffe im Meer

Zur Verfolgung von gelöstem organischen Material zwischen Quellen und Senken ist der Zugriff auf chemisch genau definierte Strukturen notwendig, da Summenparameter, wie z.B. Gesamtkohlenstoffanalysen, aufgrund ihrer zahlreichen Quellen unspezifisch sind und keine Information über die molekularen Veränderungen der Substanzen geben. Nur ca. 10 % der im Meer gelösten organischen Substanzen sind auf molekularer Ebene identifiziert worden (Gough und Mantoura, 1990). Diese Substanzen liegen im Meer oft nur in Konzentrationen von wenigen Nanogramm je Liter Meerwasser vor, die mit Methoden der organischen Spurenanalytik untersucht werden müssen. Die hierbei angewendeten Methoden wurden in den vergangenen Jahrzehnten vor allem zum Nachweis anthropogener Spurenstoffe entwickelt (Ernst, 1983). Zahlreiche industriell hergestellte Substanzen sind aufgrund ihrer hohen Abbauresistenz weit verteilt und auch in industriefernen Gebieten nachweisbar. Die Konzentrationen dieser Stoffe in Gebieten wie z.B. den Polarregionen und der Tiefsee, sind meist niedrig, jedoch kann die Akkumulation solcher Stoffe auf den höheren Stufen trophischer Netze auch dort noch ökologische Bedeutung haben. Daneben ergibt sich die Notwendigkeit des Spurenstoffnachweises zur Aufklärung der Transportmechanismen und der Beurteilung künftiger Risiken (Ballschmiter, 1992). Für Naturstoffe, die in ähnlich niedrigen

Konzentrationen im Meerwasser vorliegen, lassen sich diese Methoden in gleicher Weise anwenden. Die Probenahme erfordert hierbei, genauso wie die Probenaufarbeitung und Messung, spezielle spurenanalytische Nachweismethoden. Wichtig ist hierbei, die Vergleichbarkeit auch größerer Datensätze untereinander zu gewährleisten, was durch den Einsatz spezieller Quantifizierungsprozeduren möglich ist.

1.3 Biomarker

Bestimmte biogene organische Substanzen haben durch ihr Vorkommen in spezifischen Organismen oder Organismenklassen besondere Bedeutung erlangt. Hierzu zählen verschiedene Substanzklassen, wie z.B.: Sterole, Alkane, Alkene, Fettsäuren und Ketone (Saliot, 1991). Sie erlauben den Rückschluß auf vergangene biologische Aktivität durch Analyse der organischen Spurenstoffe. Sind die verwendeten Biomarker genügend stabil, so können sie zur Rekonstruktion der Organismenverteilung aus Sedimentschichtungen verwendet werden (Boon *et al.*, 1979). Darüber hinaus kann die Reifung sedimentierten Materials in geologischen Zeiträumen unter anderem durch die Umwandlung der Sterole verfolgt werden (Mackenzie, 1982, Smith, 1982). Die Mengenverhältnisse langkettiger, verschieden ungesättigter Ketone in Sedimenten erlauben Rückschlüsse auf die Oberflächentemperatur der Ozeane während der Sedimentation (Prah und Wakeham, 1987). Untersuchungen auf anderen Zeitskalen umfassen die Analyse der Sterole in gerade sedimentierendem, mit Sedimentfallen gesammeltem Material (Wakeham, 1989, Saliot, 1982). Nur vereinzelt liegen Untersuchungen zur Verteilung von in der Wassersäule gelösten Biomarkern vor, wie sie z.B. von Gagosian (1975, 1976, 1979) vorgenommen wurden.

1.4 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Biomarker von ihrer Quelle in den Algenpopulationen der euphotischen Zone bis in die Tiefsee zu verfolgen. Insbesondere die Bestimmung der Konzentrationsverteilung gelöster Sterole war als Schwerpunkt der Untersuchungen geplant. Dazu sollte zunächst das Vorkommen der Sterole in unterschiedlichen Regionen verglichen und die gefundenen Sterolspezies identifiziert werden. Die Bestimmung der Konzentrationsmuster partikulärer Sterole im Oberflächenwasser des Weddellmeeres wurde zur Bestimmung der Quellstärken geplant. Auch die Konzentrationen gelöster und partikulärer Sterole im Meereis sollten im Hinblick auf den Eintrag dieser Substanzen bei der Eisschmelze untersucht werden. Bei der Erstellung vertikaler Profile der Konzentrationsverteilung gelöster Sterole von der Wasseroberfläche bis zum Meeresboden lag ein Schwerpunkt auf der Bildungsregion des antarktischen Bodenwassers. In diesem Gebiet waren auch die Konzentrationen partikulärer Sterole bis in die Tiefsee von Interesse. Aus der Interpretation der Daten wurden Aussagen über Transportmechanismen und Umsatz der Sterole beim Eintrag in die Tiefsee erwartet. Diese sollten Rückschlüsse auf die Stabilität hochverdünnter Lösungen organischer Substanzen in der Tiefsee erlauben und somit Aussagen über die Möglichkeit eines globalen Transportes dieser Stoffe ermöglichen.

1.5 Sterole

Die Sterole gehören zur Stoffklasse der Steroide. Die gemeinsame Struktur der Steroide ist das tetracyclische Grundgerüst (Perhydrocyclopentanophenantren). Die verschiedenen Steroide unterscheiden sich durch zusätzliche Seitenketten, den Sättigungsgrad von Gerüst und Seitenkette sowie die Stereochemie von Doppelbindungen und chiralen Zentren. Die Sterole zeichnen sich durch eine Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C-3 aus (Abb.2). Während andere Steroide häufig als Hormone in höheren Organismen dienen, wo sie in geringen Mengen große physiologische Wirkungen hervorrufen, dienen die Sterole als Strukturbestandteile aller eukaryotischer Zellen. Dies bedingt ihr Vorhandensein in wesentlich höheren Konzentrationen. Hier bestimmen sie, unter anderem gemeinsam mit den Fettsäuren, die mechanischen Eigenschaften der Zellmembranen (Nes, 1974, Alberts und Bray, 1989). Geringe Sterolmengen könnten daneben regulatorische Funktionen in den Zellen haben (Nes, 1987). Während in höheren Organismen Cholesterol (Cholest-5-en-3 β -ol) meist als einziges Sterol enthalten ist, besitzen niedere Lebewesen zahlreiche andere Sterolspezies. Im Meer werden Sterole hauptsächlich durch das Mikrophytoplankton in der euphotischen Zone synthetisiert. Diese marinen Phytosterole dominieren weitgehend die Sterolmuster in marinen Proben. Nur Cholesterol kann daneben in größeren Mengen von Zooplankton gebildet werden.

1.5.1 Biosynthese der marinen Sterole

Alle Sterole werden aus Acetyl-CoA über Mevalonsäure, 3-Isopentenylpyrophosphat und Squalen gebildet. Squalen wird dann, nach vorheriger Oxidation zum Squalenepoxid, in photosynthetisierenden Pflanzen zu Cycloartenol (4,4,14 α -Trimethyl-9 β ,19-

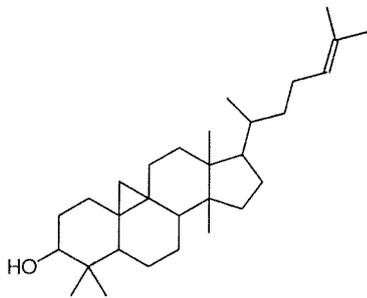


Abbildung 1: Cycloartenol

cyclocholesta-24-en-3 β -ol) cyclisiert (Abb.1). In tierischen Organismen dient Lanosterol (4,4,14 α -Trimethylcholesta-8,24-dien-3 β -ol) als Zwischenstufe zur Sterolsynthese (Thiele, 1979). Zur Synthese von C₂₇-Sterolen werden dann zwei Methylgruppen an C-4 und eine Methylgruppe an C-14 von Cycloartenol oder Lanosterol durch oxidative Decarboxylierung enzymatisch abgespalten. Die Reduktion der ungesättigten Seitenkette erfolgt unter Bereitstellung der Reduktionsäquivalente durch NADPH+H⁺ (Nicotinamidadenindinucleotidphosphat) (Thiele, 1979). Die Seitenketten der marinen Sterole entstehen durch

Bioalkylierung mit SAM (S-Adenosylmethionin) aus den C₂₇-Vorgängern. So wird 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol aus Cholesta-5,24-dien-3 β -ol durch enzymatische Methylierung mit SAM synthetisiert und kann durch weitere Methylierung zu C₂₉-Sterolen umgesetzt werden (Djerassi, 1981). Die in Kapitel 3.2 besprochenen C₃₀-Sterole können ebenfalls durch wiederholte Biomethylierung aus Cholesta-5,24-dien-3 β -ol entstehen. Hierbei ist auch die Ethylierung mit SAE (S-Adenosylethionin) nicht ausgeschlossen (Rohmer *et al.*, 1980). Auch eine Dealkylierung von C₂₈- und C₂₉-Sterolen zu Cholesterol wurde in einigen Invertebraten, die keine Sterole synthetisieren können, gefunden (Goad, 1978).

1.5.2 Nomenklatur der Sterole

Die Benennung der Sterole folgt hier im wesentlichen den IUPAC-Nomenklaturregeln (IUPAC, 1971). Dabei werden

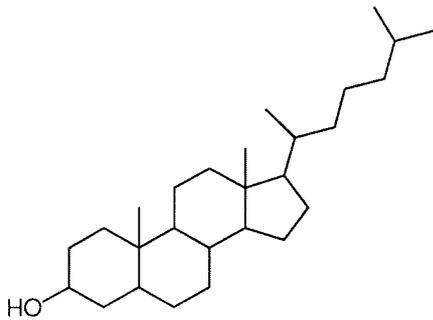


Abbildung 2: Die gesättigte Grundstruktur der Sterole, Cholestanol.

ausgehend von der Grundstruktur die zusätzlichen Substituenten und die ungesättigten Bindungen angegeben. Als Namensstamm wird hier einheitlich, wie in der Literatur mariner Sterole üblich (Volkman 1986, Smith 1982, Nichols 1993, *et al*), immer "Cholesta-" als Stammstruktur angegeben, wodurch die strukturellen Unterschiede leicht aus der Sterolbezeichnung ersichtlich sind. Die Struktur des Cholestanols, einem C₂₇-Sterol mit einer Seitenkette an C-17

(Abb.2) stellt somit die Grundstruktur aller beschriebenen Sterole dar. Gegenüber der Stammstruktur fehlende Kohlenstoffatome werden durch die Vorsilbe "Nor-" mit Angabe der Position angegeben, wie z.B. beim 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol. Zusätzlich eingeführte Gruppen werden, ebenfalls mit Angabe des substituierten Atoms, der Stammstruktur vorangestellt, z.B.: 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol. Die Kohlenstoffatome der Sterole werden in der unten gezeigten Weise nummeriert, die Ringe mit Buchstaben gekennzeichnet (Abb. 3).

Die räumliche Stellung der vier Ringe des Grundgerüsts zueinander kann für die

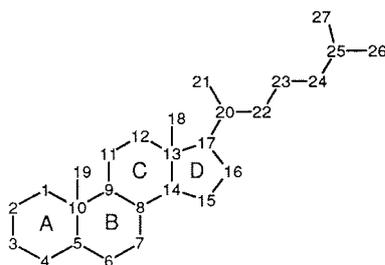


Abbildung 3: Grundgerüst der Sterole mit Numerierung und Ringbezeichnung.

Sterole fast immer mit : 5 α , 8 β , 9 α , 10 β , 13 β , 14 α , 17 α angegeben werden (Abb.4). Hierbei werden Substituenten, die bei Projektion des Moleküls auf eine flache Ebene unterhalb der Papierebene liegen als α -, solche die oberhalb der Papierebene liegen, als β -ständig bezeichnet. Diese trans-Verknüpfung der Ringe führt zu der weitgehend planaren Struktur des Grundgerüsts. Im folgenden sollen nur Abweichungen von der üblichen Konfiguration in der Sterol-

bezeichnung erwähnt werden. Die im folgenden Wesentlichste ist hierbei die bakterielle Umwandlung des 5 α in ein 5 β verknüpftes Grundgerüst im Darm von Säugetieren. Hierdurch entsteht 5 β -Cholesta-3 β -ol (Coprostanol), ein Marker für fäkale Abwässer menschlicher Ansiedlungen oder den Einfluß mariner Säugetiere (Eganhouse *et al.*, 1988, Grimalt, 1990, Venkatesan, 1986).

Durch die Einführung eines Substituenten an C-24 entsteht dort ein weiteres chirales Zentrum. Die durch unterschiedliche Konfiguration an dieser Stelle entstehenden Diastereomerenpaare lassen sich nur durch zeitaufwendige, gaschromatographische Techniken trennen (Maxwell, 1980), die jedoch für größere Probenreihen nicht anwendbar sind.

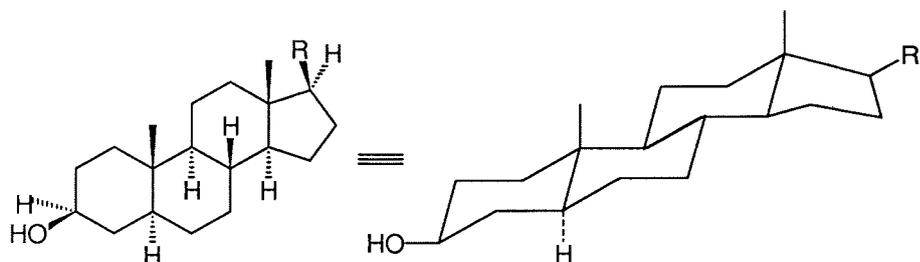


Abbildung 4: Stereochemie der Ringverknüpfung im Sterol-Grundgerüst, mit R ist die Sterolseitenkette bezeichnet.

Bezeichnet werden die Diastereomerenpaare mit der R/S-Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog (1966). Dabei wird das chirale Kohlenstoffatom im Raum gedreht, bis der Substituent niedrigster Priorität am weitesten vom Betrachter entfernt ist. Die Aufeinanderfolge der anderen drei Substituenten nach abnehmender Priorität ergibt die Konfigurationsbezeichnung (im Uhrzeigersinn [rectus, lat. = rechts]: R; gegen den Uhrzeigersinn [sinister, lat. = links]: S). Zu bemerken ist hierbei, daß verschiedene Algengruppen entweder die 24R oder 24S Konfiguration synthetisieren (Goad, 1982). Erst in geologischen Zeiträumen kann eine Konfigurationsumkehr an C-24 in der Seitenkette und C-14, C-17, C-20 im Grundgerüst von Sterolen im sedimentierten Material stattfinden (Mackenzie, 1984).

Die Doppelbindungsisomerie in der Seitenkette wird im folgenden durch die E/Z-Nomenklatur beschrieben. Hierbei werden Doppelbindungen bei denen die beiden Substituenten höherer Priorität (nach Cahn, Ingold und Prelog, 1966) auf derselben Seite der Doppelbindung liegen als Z-Isomere bezeichnet, die anderen als E-Isomere. Die Ermittlung der Doppelbindungsisomerie war hier nur in Fällen möglich, in denen beide Isomere vorlagen. Bei den anderen Sterolen wurde die E/Z-Isomerie der Literatur entnommen (Volkman, 1986, Goad, 1978, Withers 1983, Gunstone, 1986)

Für viele Sterole existieren Trivialnamen. Eine Auflistung der Trivialnamen der erwähnten Sterole ist in Tab. 1 gegeben. Zur Abkürzung der Schreibweise wird im folgenden, speziell in Abbildungen, den häufiger genannten Sterolen ein Kürzel S1 bis S23 zugeordnet. Die Zuordnung der Abkürzung zu den Sterolen ist ebenfalls in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Sterolnamen

Nr.	Sterole	MW	Formel	Trivialnamen
S1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	370	C26H42O	Norcholestadienol
S2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	384	C27H44O	(22E, 24S) Ocellasterol
S3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	384	C27H44O	22E-Dehydrocholesterol
S4	Cholest-5-en-3 β -ol	386	C27H46O	Cholesterol, (Cholesterin)
S5	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	398	C28H46O	(22E, 24R)Brassicasterol, (22E, 24S)Crinosterol
S6	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	398	C28H46O	Chalinasterol
S7	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	412	C29H48O	(22E, 24S)Stigmasterol/(22E, 24R) Poriferasterol
S8	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	414	C29H50O	(24R) β -Sitosterol/(24S)Clionasterol
S9	24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	412	C29H48O	(24E)Fucosterol
S10	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	412	C29H48O	(24Z)Avenasterol/Isofucosterol
S11	(24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol)	426	C30H50O	24-n-Propylidencholesterol
S12	(24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol)	426	C30H50O	24-n-Propylidencholesterol
S13	(4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol)	428	C30H52O	
S14	Cholestan	372	C27H48	Cholestan
S15	5 β -Cholestan-3 β -ol	388	C27H48O	Coprostanol
S16	Cholestan-3 β -ol	388	C27H48O	Cholestanol
S17	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	384	C27H44O	Desmosterol
S18	24-Methylcholest-22-en-3 β -ol	400	C28H48O	
S19	24-Methylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol	396	C28H44O	(24S)Ergosterol
S20	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	400	C28H48O	(24R)Campesterol/(24S)Dihydrobrassicasterol
S21	24-Ethylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol	410	C29H46O	Corbisterol
S22	4 α -23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol	428	C30H52O	(24R)Dinosterol
S23	4 α -23,24-Trimethylcholestan-3 β -ol	430	C30H54O	Dinostanol

1.6 Untersuchungsgebiete

1.6.1 Atlantik

Große Teile des offenen Atlantik sind biologisch wenig aktiv und zeigen nur großräumige Veränderung ozeanographischer und biologischer Parameter. Die stabile Thermokline verhindert hier eine Mischung des warmen Oberflächenwassers mit den darunterliegenden kalten Wassermassen. Durch die biologische Produktion verarmt die Deckschicht an Nährstoffen, die nicht aus unteren Wasserschichten nachgeführt werden können. Dadurch bleibt die biologische Produktivität dieser Gebiete, im Unterschied zu Auftriebs- oder Frontengebieten, äußerst gering (Ott, 1988).

1.6.2 Ozeanographische Frontensysteme

Ozeanographische Frontensysteme hingegen stellen Gebiete hoher biologischer Aktivität dar. Dies sind Regionen in denen Wassermassen unterschiedlichen Salzgehaltes oder unterschiedlicher Temperatur aufeinandertreffen. Ozeanographische Parameter wie Wassertemperatur und Salzgehalt können sich daher an ozeanographischen Fronten innerhalb weniger Seemeilen deutlich verändern. Die hohe biologische Aktivität in Frontensystemen ist bei flachem Ansteigen der Grenzschichten durch eine Stabilisierung der oberen Wasserschichten zu erklären. Gegenüber der sonst tiefen Durchmischung, speziell in polaren Breiten, können dadurch die Algen lange

genug in der euphotischen Zone bleiben um eine Algenblüte zu bilden. Daneben kann eine Anreicherung von auftriebenden planktischen Organismen an zusammenfließenden Meeresströmungen erfolgen. Einen wichtigen Faktor stellt daneben die Beimischung von Nährsalzen zu nährstofflimitierten Algenblüten dar (Lütjeharms *et al.*, 1985). Biologische Parameter, wie z.B. der Chlorophyllgehalt oder die Zusammensetzung der Algenpopulation, können sich daher in ozeanographischen Frontensystemen kleinräumig um mehrere Größenordnungen unterscheiden.

1.6.3 Weddellmeer

Das Weddellmeer bildet die südliche Begrenzung des Atlantischen Ozeans. Es wird von der Antarktischen Halbinsel im Westen und dem Antarktischen Kontinent im Süden und Osten umschlossen. Die globale Bedeutung des Weddellmeeres liegt in seiner Funktion als Quelle des Antarktischen Bodenwassers (Wüst, 1935, Broecker und Peng, 1982).

Die Wassermassen im Weddellmeer werden wie folgt charakterisiert: Zuoberst liegt im Sommer eine dünne Schicht sehr warmen, salzarmen Wassers, die durch die Meereisschmelze und die ständige Sonneneinstrahlung entstanden ist. Darunter liegt das Winterwasser des vergangenen Jahres, es erstreckt sich bis ca. 100 m Tiefe, in den Schelfbereichen bis 600 m und ist ebenfalls vergleichsweise salzarm. Seine Temperatur liegt unter 0°C. Unter dem Winterwasser liegt das zirkumpolare Tiefenwasser, dort findet sich das Temperatur- und Salinitätsmaximum im Weddellmeer. Der größte Teil der Wassersäule besteht aus Weddellmeer-Tiefenwasser, welches vom Weddellmeer-Bodenwasser mit einer Temperatur unterhalb -0,7 °C und einem niedrigen Salzgehalt unterschichtet ist.

Das wesentliche Prinzip der Bildung des Bodenwassers im Weddellmeer liegt in der Salzanreicherung des Oberflächenwassers durch die Bildung von Meereis und der Abkühlung durch Kontakt mit der Atmosphäre. Das nach Eisbildung verbleibende Wasser besitzt durch seine Temperatur nahe dem Gefrierpunkt und den hohen Salzgehalt eine größere Dichte als die darunterliegenden Wassermassen. Unter Mischung mit dem zirkumpolaren Tiefenwasser sinken die Wassermassen dann entlang des Kontinentalschelfes ab. Das absinkende Wasser kann durch Temperatur, Salinität sowie Messungen anderer physikalischer Parameter und ozeanographischer Tracer nachgewiesen werden. Besonders intensiv ist dieses Phänomen ganzjährig unter dem Schelfeis und saisonal in küstennahen Gebieten, in denen intensive Meereisbildung stattfindet. Das Meereis wird hier durch katabatische Winde unter der Bildung eisfreier Polynyas von der Küste weggetrieben, so daß die Eisbildungsvorgänge im Winter kontinuierlich stattfinden. Durch den Weddellwirbel werden die Wassermassen hierbei zusätzlich entlang der Antarktischen Halbinsel nordwärts bewegt (Carmack und Foster, 1977). Dieser Wirbel bewegt die Wassermassen um sein Zentrum im zentralen Weddellmeer, seine genauere Struktur ist jedoch weitaus komplexer wie jüngste Untersuchungen zeigen (Fahrbach *et al.*, 1994).

Das durch Mischung des Weddellmeer-Bodenwassers mit dem darüberliegenden warmen Tiefenwasser entstehende Antarktische Bodenwasser fließt nordwärts. Es gelangt dann durch Tiefseegräben in den Südatlantik. Von dort kann es sich am Boden des Atlantik weiter ausbreiten und bis 50°N aufgrund seiner thermohalinen Eigenschaften nachgewiesen werden. Effekte die das Oberflächenwasser im Gebiet des Weddellmeeres beeinflussen, haben dadurch Auswirkungen auf die Tiefseeregion des gesamten Atlantik (Mantyla, 1983).

1.6.4 Bransfieldstraße

Die Bransfieldstraße stellt eine Meerenge zwischen der Antarktischen Halbinsel und der aus King George Island, Livingstone Island und Smith Island gebildeten Inselgruppe dar. Das Wasser der Westwinddrift strömt in östliche Richtung hindurch und trifft dort auf Weddellmeer-Oberflächenwasser welches durch den Antarctic Sound einströmt. Verbindung zum zirkumpolaren Ozean besteht nur durch wenige Kanäle von höchstens 1000 m Tiefe. In der Bransfieldstraße befinden sich drei Tiefseebecken. Diese sind durch unterseeische Schwellen von weniger als 1500 m Tiefe voneinander getrennt. Das in diesen Becken enthaltene Tiefenwasser zeigt deutlich andere hydrographische Eigenschaften als zirkumpolares Tiefenwasser. Temperatur, Salz- und Sauerstoffgehalt in den drei Becken sind unterschiedlich. Die Bildung des Bodenwassers der Bransfieldstraße durch Konvektion aus Oberflächenwasser der Bransfieldstraße wurde angenommen (Gordon und Nowlin, 1978). Neuere Untersuchungen (Withworth III *et al.*, 1994) zeigen jedoch den Einfluß von Wassermassen aus dem Weddellmeer bei der Erneuerung der Tiefenwassers der Bransfieldstraße. In 200 m Tiefe beträgt die Stärke der nordostwärtsgerichteten Strömung ca. 15-30 cm/s. Wasser, das aus dem Zirkumpolarstrom in die Bransfieldstraße eintritt, hat eine Aufenthaltsdauer von ca. 10-20 Tagen bis es an der Spitze der Antarktischen Halbinsel auf Oberflächenwasser aus dem Weddellmeer trifft (Huntley *et al.*, 1991). Die außerordentliche biologische Produktivität zeigt sich in den hohen Sedimentationsraten dieses Gebietes, die zwischen 0,5 und 1,0 cm pro Jahr betragen (Brault und Simoneit, 1988). Die Sedimentationsraten im offenen Ozean betragen hingegen meist nur ca. 1 cm in 1000 Jahren (Ott, 1988).

1.7 Expeditionen

Die Probenahme wurde während der vom Alfred-Wegener-Institut (AWI-Bremerhaven) organisierten Expeditionen ANT X/1 a+b (14.11.91-2.1.92) sowie ANT X/7 (3.12.92-22.1.93) an Bord FS Polarstern durchgeführt. ANT X/1a bezeichnet hierbei die Fahrt von Bremerhaven nach Südamerika, ANT X/1b die anschließende Expedition in die Bransfieldstraße.

1992/1993 wurde die Expedition ANT X/7 als Sommer-Weddell-Wirbel-Studie im Rahmen von ozeanographischen Untersuchungen zur Tiefenwasserausbreitung im Weddellmeer durchgeführt.

2. Methodischer Teil

2.1 Probenahme

2.1.1 Probenahmemethoden

Bei der Durchführung von Spurenstoffanalysen im Meerwasser ist die verfügbare Wassermenge ein wichtiger Faktor. Die geringen Konzentrationen der Spurenstoffe machen eine möglichst große Wasser- und somit Substanzmenge erstrebenswert. Großraumwasserschöpfer, mit mehreren hundert Litern Inhalt, stehen jedoch meist nur in geringer Zahl zur Verfügung, daneben erfordern sie viel Stationszeit. Auch die Aufarbeitung großer Wassermengen erfordert naturgemäß wesentlich mehr Zeit und ist technisch aufwendig. Großvolumenproben konnten daher nur während ANT X/1 in Nordsee und Atlantik, sowie in der Bransfieldstraße genommen werden.

Höherauflösende Untersuchungen, wie für die Expedition ANT X/7 geplant, können nur mit einer möglichst geringen Wassermenge durchgeführt werden. Vorversuche zeigten die Möglichkeit auch mit nur 20 L Probenvolumen Sterole in Tiefseewasser nachzuweisen. Die untersuchten Wasserproben wurden mit einem Rosettenwasserschöpfer genommen. Die Verwendung eines Probensammlers mit elektronischer Auslösung und CTD-Kopplung bietet den Vorteil, die Probenahme direkt nach dem hydrographischen Profil richten zu können. Kunststoffbehälter werden zwar prinzipiell als ungünstig für die Probenahme von organischen Substanzen im ng/L-Bereich angesehen, jedoch zeigten weder Vorversuche noch Proben Kontaminationen, die mit den untersuchten Substanzen interferierten und auf die Probenahme zurückzuführen wären. Bei der Bearbeitung der Proben wurde jedoch strikt darauf geachtet, daß nur Glas, Metall und Teflon mit den Proben in Kontakt kamen. Das Schema der weiteren Probenbearbeitung ist in Abb.5 gezeigt.

2.1.1.1 Probenahme während ANT X/1a+b

Großvolumige Oberflächenwasserproben im Atlantik wurden über eine V4A-Rohrleitung mit einer magnetisch gekoppelten Kreiselpumpe (SLM N, Firma Klaus-Union, Bochum) von einem Ansaugstutzen unter dem fahrenden Schiff mit ca. 10 Kubikmetern pro Stunde gefördert. Die kontinuierliche Extraktion von 500 L Wasser je Stunde erfolgte mit einer Durchflußextraktionsanlage (Entwicklung: K.Weber, AWI-Chemie, Firma Westfalia Separator AG, Oelde) mit 5 L n-Hexan. Die Größe der Proben betrug meist 6000 L, entsprechend 12 stündiger Extraktion und ca. 280 km Fahrtstrecke. Im Bereich der Brazil-Malvinas Konfluenz wurden 7600 L extrahiert, in der Drake Passage 17500 L (Abb.34). Die Aufarbeitung und Messung von 100 ml Extraktanteilen erfolgte an Bord.

Wasserproben aus der Bransfieldstraße wurden mit 400 L-Gerard-Ewing V4A-Edelstahlwasserschöpfern (Firma Hydro-Bios, Kiel) am 18 mm Draht genommen. Diese Proben wurden 12 Stunden im Durchfluß mit der Extraktionsanlage extrahiert. Die 5 L-Extrakte wurden an Bord auf ca. 100 ml destillativ eingeengt und ins Alfred-Wegener-Institut transportiert.

2.1.1.2 Probenahme während ANT X/7

Die Proben aus dem Weddellmeer wurden an Bord des Forschungsschiffes FS Polarstern während der Expedition ANT X/7 genommen. Als Wasserschöpfer dienten 12 L Niskin-

Flaschen in einem 24er-Rosettenwasserschöpfer (Firma General Oceanics Inc., Miami, Florida, USA). Die Probenahmetiefen wurden nach dem Temperaturprofil der CTD beim Fieren ausgewählt und die Schöpfer beim Hieven geschlossen. Die Proben wurden mit einem flexiblen Teflonschlauch (Firma Bohlender) in durch Kunststoffonnen (Firma Buchtenkirchen, Bremerhaven) geschützte 20 L Schliffglasflaschen (Firma Schott) gefüllt.

Oberflächenwasserproben (ca. 10 m Tiefe) zwischen Kapstadt und Kap Norvegia und im nordwestlichen Weddellmeer (Probennummern 1, 2, 3, 4, 5, 111, 114, 115, 116, siehe Abb. 38) wurden mit dem unter 2.1.1 beschriebenen Reinstseewasserleitungssystem genommen und ebenfalls in 20 L Glasflaschen gefüllt.

2.1.1.3 Meereisprobenahme

Die Meereisproben wurden mit einem Edelstahlkorb (ca. 1,5 m x 1,5 m, B.Diekman, AWI-Biologie) an einem Kran gefischt. Mit einem Beil wurden dann Stücke von ca. 1 L Volumen abgeschlagen und in eine gereinigte 30 L Stahltonne gelegt. Das Eis wurde in der geschlossenen Tonne unter gelegentlichem Schütteln in einer Wanne mit warmem Wasser geschmolzen. Anschließend wurde das Schmelzwasser filtriert und wie die Wasserproben weiterbearbeitet.

Probenahme	
Filtration	
Filterextraktion	Wasserextraktion
Extrakteinengung	
Derivatisierung	
GC/MS-Messung	

Abbildung 5: Schema der Probenaufarbeitung

2.1.2 Partikel im Meer

Die Größenverteilung von partikulärem Material in Seewasser ist ein kontinuierliches Spektrum, das von kleinen gelösten Molekülen über größere Moleküle und deren Aggregate zu Makromolekülen, kolloid gelösten Stoffen und schließlich sichtbaren Teilchen reicht.

Ein Grund für die Unterteilung zwischen partikulärem und gelöstem Anteil liegt in der Unterscheidung zwischen partikulärem Material als Vehikel zum vertikalen Transport von organischen Substanzen und den molekulardispers gelösten Substanzen oder extrem kleinen Partikeln, welche sich nur mit den Wassermassen bewegen können.

Es kann vereinfachend angenommen werden, daß die Sinkgeschwindigkeit für Teilchengrößen unter 1 µm nahe Null ist, d.h. die Brownsche Molekularbewegung reicht aus, diese Teilchen in der Schwebelage zu halten (McCave, 1984). Feine Partikel einer Größe von 1-35 µm Durchmesser stellen den Hauptteil des partikulären Materials in der Wassersäule dar (McCave, 1975) und sinken mit einer Geschwindigkeit im Bereich von wenigen Metern pro Tag. Die Dichte der Partikel ist ebenfalls von Bedeutung für das Sinkverhalten und wird durch die Teilchenzusammensetzung bestimmt.

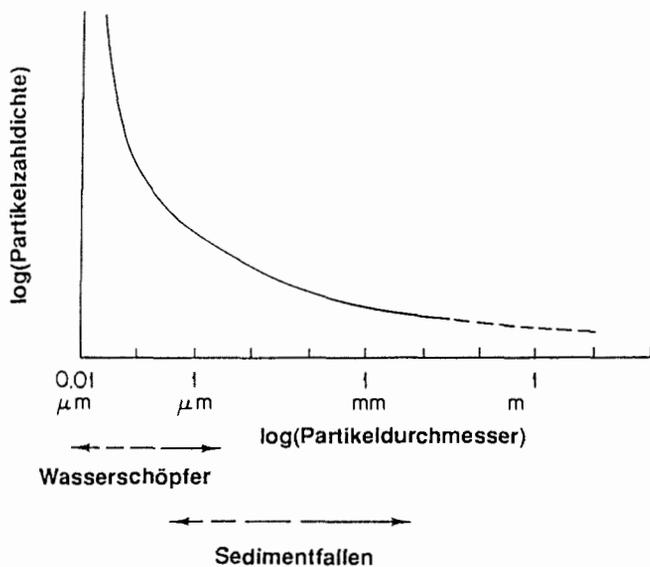


Abbildung 6 : Schema der Größenverteilung der Partikel im Ozean (nach McCave, 1975)

Sehr rasch sinkende, größere Partikel können mit der angewendeten Probenahme nicht erfasst werden, da bei gleichem Teilchenvolumen je Liter Seewasser für Partikel unterschiedlicher Größe im Durchschnitt nur ca. zwei Teilchen von 100 µm Durchmesser in einem Liter Seewasser vorliegen. Ein 1 mm Partikel kann durchschnittlich in 50 bis 500 L Wasser gefunden werden (Simpson, 1982). Zur Analyse dieses Teiles des Partikelspektrums eignet sich die in situ-Filtration großer Wasservolumina, bzw. die Anwendung von Sinkstoffallen (Abb.6).

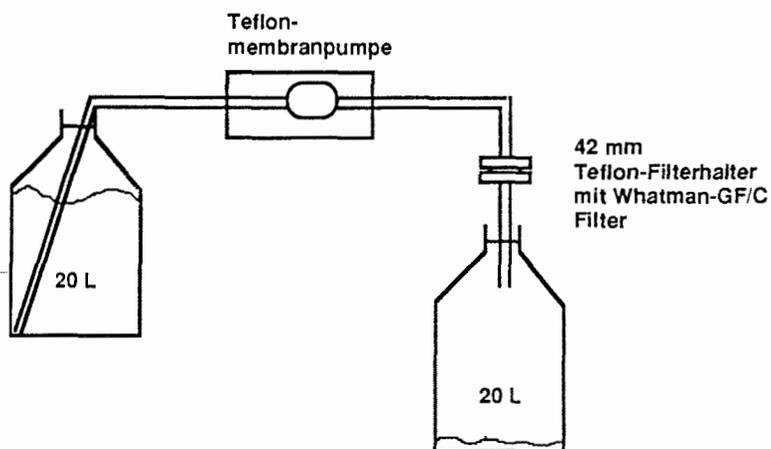


Abbildung 7: Schema der Druckfiltration von Seewasser mit einer Teflon-Membranpumpe.

Eine weitere Methode zur Partikelabtrennung aus Wasserproben ist neben der Filtration die Zentrifugation. Prinzipielle Vorteile gegenüber der Filtration sind hierbei die geringere Gefahr der Zellzerstörung durch hohen Druck, die Möglichkeit große Volumina zu prozessieren und die verringerte Gefahr der Adsorption gelöster Stoffe. Bei den geringen Partikelkonzentrationen in den untersuchten Wasserproben stellt sich hierbei jedoch das Problem der Anreicherung der Partikel in kleine Volumina, welches bei der Filtration wesentlich einfacher zu handhaben ist.

2.1.3 Filtration

Bei der Auswahl der Filtermedien ist die absolute Lösungsmittelbeständigkeit und die Möglichkeit zur Reinigung der Filter wichtig. Glasfaserfilter sind hierbei besonders geeignet, da sie durch Ausglühen bei 450°C von organischen Substanzen gereinigt werden können und gegenüber Lösungsmitteln völlig inert sind. Membranfilter, die aus organischen Substanzen angefertigt sind, haben zwar eine genauer definierte Abscheiderate, sind jedoch nicht gegenüber organischen Lösungsmitteln inert und können organische Verunreinigungen enthalten.

Die verwendeten Whatman GF/C Filter scheiden unter kontrollierten Bedingungen 98 % Partikel einer Größe von 1,2 µm ab. Da diese Filter aus Fasern aufgebaute Tiefenfilter sind, werden auch wesentlich kleinere Partikel mit einer entsprechend geringeren Wahrscheinlichkeit abgeschieden.

Die Filtergröße wurde mit 42 mm Filterdurchmesser möglichst klein gewählt, um Kontamination und Adsorptionseffekte gering zu halten. Von der Adsorption speziell polarer Komponenten auf Glasfaserfiltern wurde mehrfach in der Literatur berichtet. Für Fettsäuren wurden hierbei 22 % (Saliot *et al.*, 1975) und bis zu 80% (Quinn und Meyers, 1971) Retention auf Glasfaserfiltern angegeben. Diese unterschiedlichen Zahlen zeigen, wie stark derartige Bestimmungen von den Untersuchungsbedingungen abhängen.

Der geringe Einfluß der Filtration auf die gelösten Sterole unter den gewählten Filtrationsbedingungen wird durch Abb. 8 gezeigt. Hier ist die Konzentration der gelösten Sterole im filtrierten Seewasser nach dreifacher Filtration durch jeweils neue Filter nur geringfügig kleiner als nach einfacher Filtration. Aus den Daten läßt sich ein adsorptiver Verlust von 2-10 % während einer Filtration abschätzen. Barbier *et al.* (1981) vermuten aufgrund von Vergleichen mit anderen Filtrationsexperimenten eine Retention von 5-10 % der gelösten Sterole auf Whatman GF/C-Filtern.

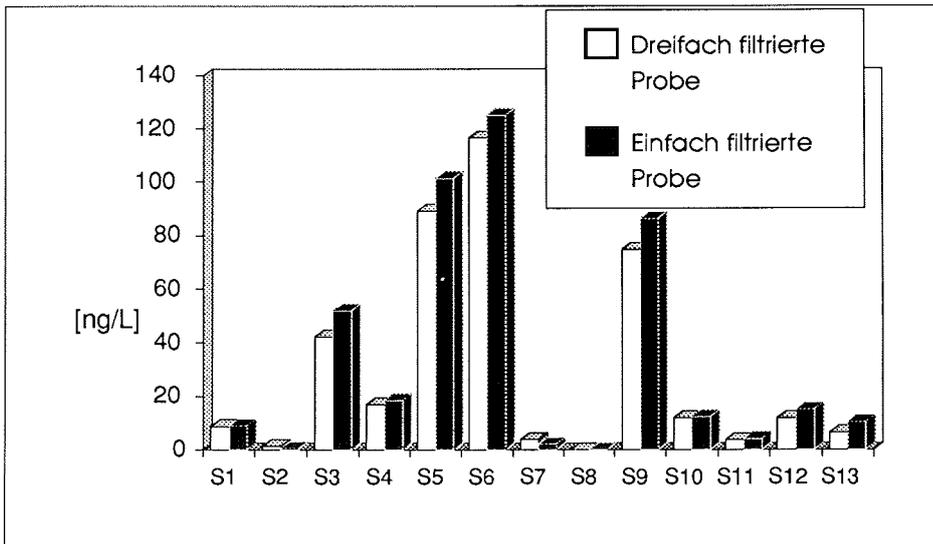


Abbildung 8: Vergleich der Sterolkonzentrationen im Wasser einer einfach bzw. dreifach filtrierte Probe aus der Meeresoberfläche (53, 54a). S1-S13 sind die in Tab.1, Seite 6 aufgeführten Sterole.

Bei der Filtration von Phytoplankton enthaltendem Wasser sollte mit möglichst geringem Druckunterschied gearbeitet werden, um eine Zellruptur und somit das Übertreten von organischem Material aus der partikulären in die gelöste Phase zu verhindern. Daher wurde eine Teflon-Membranpumpe verwendet, welche bei einem Druck von 0,6 bar ein federbelastetes Ventil schließt und somit den maximal auftretenden Druck begrenzt (Abb.7). Jeweils beim Ansprechen dieses Ventils wurde der Filter gewechselt. Bei durch Algenblüten belastetem Oberflächenwasser war dies meist bereits nach ca. 10 L der Fall, variierte jedoch auch je nach Algenspezies. Das große Verhältnis zwischen partikulären und gelösten Sterolen in biologisch hochaktiven Meeresproben (Abschnitt 5.4.3) zeigt, daß sogar in diesen hochkonzentrierten Algensuspensionen durch die Filtration nur unwesentlich (< 3 %) Sterole aus zerstörten Zellen freigesetzt worden sein können.

2.1.3.1 Filtrationsmethode

Zur Filtration diente eine Teflonmembranpumpe (ND 1300 TT.27.18 mit Überdruckbegrenzung, Firma KNF-Neuberger, Freiburg-Munzingen), mit der die Proben mit Hilfe von Teflonschläuchen (1 cm Durchmesser, Firma Bohlender, Lauda-Königshofen) durch einen 42 mm Whatman GF/C (Firma Whatman, Maidstone, England) Glasfaserfilter in eine zweite, mit Argon gespülte, 20 L Flasche gepumpt wurden. Die Überdruckbegrenzung der Pumpe war auf 0,6 bar eingestellt. Filterwechsel erfolgte nach Ansprechen der Überdruckbegrenzung. Die Filter wurden nach Abdeckung mit Argon in Ampullen eingeschmolzen und bei -30°C transportiert. Anschließend Lagerung erfolgte bei -80°C.

2.1.4 Aufarbeitung der Filter

Die Proben partikulären Materials und von auf Glasfaserfiltern gesammelten Kulturalgen wurden vor der Extraktion durch Zermahlen mit Sand mechanisch zerstört, um einen freien Zugang des Extraktionsmittels zu den zu extrahierenden Substanzen zu gewährleisten. Speziell Diatomeenzellen, die einen großen Teil des untersuchten Materials darstellten, sind mechanisch durch ihre Silikathülle sehr stabil. Ultraschall genügt zum Zellaufschluß nicht. Zur Trocknung wurde das nach der Probenahme feucht eingefrorene Zellmaterial während des Mahlens mit trockenem Natriumsulfat versetzt. Dadurch wird die einheitliche Polarität des Extraktionsmittels gewährleistet, die sonst durch den wechselnden Wassergehalt der Proben unterschiedlich wäre. Außerdem muß vor der Derivatisierung störendes Wasser abgetrennt werden.

Zahlreiche Methoden zur Extraktion von Sterolen aus pflanzlichem und tierischem Material wurden bereits angewandt (Heupel, 1989). Gemeinsam ist den meisten Extraktionsmethoden die Verwendung eines polaren organischen Lösungsmittels zum Aufschluß der Zellmembranen. Die Erhitzung von Proben, die nur geringe Sterolmengen enthalten, kann zu Artefakten führen (Heupel, 1989). Daher wurde eine kalte Extraktionsmethode angewandt, deren Prinzip von Ernst *et al.* (1974) übernommen wurde.

2.1.4.1 Aufarbeitungsmethode

Die Filter wurden mit einem Gemisch aus 2 g Quarzsand und 8 g Natriumsulfat (beides in vorbereiteten Portionen bei 650°C 2 Stunden geglüht) im Porzellanmörser verrieben. Die eingesetzten Mengen Sand, Natriumsulfat und interner Standard wurden bei besonders partikelreichen Oberflächenproben verdoppelt. Das trockene Pulver wurde dann in einen 50 ml Spitzkolben gefüllt und nach Zugabe von 25 ml Hexan/Aceton (Firma Merck, über 50 cm Füllkörperkolonne destilliert) 1:1 (V/V) sowie des internen Standards Cholesterold₆ (400 ng) in Hexan 2 Stunden geschüttelt. Der Überstand wurde abdekantiert und mit weiteren 25 ml nachextrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im 100 ml Spitzkolben am Rotationsverdampfer eingeeengt und unter Nachwaschen mit Hexan/Aceton in 1,5 ml Probengläschen überführt (Ernst *et al.*, 1974).

2.1.5 Anreicherung von Spurenstoffen

Zur Analyse ist eine starke Anreicherung der Spurenstoffe aus dem Wasser notwendig. Prinzipiell besteht für schwerer flüchtige Substanzen hierzu die Möglichkeit der flüssig/flüssig-Extraktion mit organischem Lösungsmittel oder die der Festphasenextraktion, bei der die Substanzen auf einem Adsorbens angereichert werden. Die Festphasenextraktion, bei der die Wasserprobe über eine mit organischen Adsorbentharzen, wie z.B. XAD-2 (Junk *et al.*, 1974, Alfheim *et al.*, 1984, Ehrhardt und Douabul, 1989) gepumpt wird, ist weitverbreitet, wurde jedoch aufgrund geringer, nicht reproduzierbarer Wiederfindungsraten kritisiert (Dünges *et al.*, 1990, Wigilius *et al.*, 1987). Die Adsorption auf Kieselgel mit gebundener organischer Phase, meist C₁₈-Ketten (Eichelberger *et al.*, 1988, McDowall *et al.*, 1986) ist speziell für mittelpolare Substanzen wie z.B. Aromaten und Ester einsetzbar. Unpolare Verbindungen wurden nur in geringen Ausbeuten extrahiert (Dünges *et al.*, 1990).

Problematisch für Spurenstoffuntersuchungen sind auch die bei organischen Adsorbentien nur schwer zu kontrollierenden organische Verunreinigungen sowie die Rückgewinnung der adsorbierten Stoffe.

Die flüssig/flüssig-Extraktion mit einem nicht wasserlöslichen organischem Lösungsmittel ist Bestandteil zahlreicher Standardmethoden zur Analyse von organischen Spurenstoffen (Greenberg *et al.*, 1992). Hierbei müssen die beiden Phasen durch Rühren, Dispergieren oder Schütteln gründlich gemischt und anschließend vollständig getrennt werden. Dies ist bei sehr großen Wasserproben schwieriger durchzuführen und erfordert spezielle Apparaturen. Die verwendeten Lösungsmittel können durch destillative und adsorptive Reinigungsverfahren genügend gereinigt werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Festphasenextraktion einige Vorteile in der praktischen Handhabung aufweist, jedoch gegenüber der klassischen Flüssigextraktion weiterer Entwicklung bedarf.

2.1.6 Extraktion

Seewasser ist ein Gemisch aus anorganischen Salzen, kolloiden gelösten Makromolekülen sowie polaren und unpolaren, gelösten organischen Substanzen verschiedensten Molekulargewichtes in Wasser. Die Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel stellt daher einen komplexen Vorgang dar. Extraktionsversuche mit Heptan zeigten eine mit ^{14}C -markiertem Cholesterol festgestellte Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Wasser und Lösungsmittel in weniger als einer Stunde bei mäßigem Schütteln (Gilbert, 1975). Der Verteilungskoeffizient von Cholesterol zwischen Wasser und Heptan $\ln(X_{\text{HC}}/X_{\text{W}})$ beträgt bei 4°C 4,03 und bei 25°C 3,74 (Gilbert, 1975) und sollte daher eine Extraktion hoher Ausbeute erlauben. Als Lösungsmittel wurde n-Hexan gewählt. Es ist bei hohen Temperaturen im Feldeinsatz nicht zu leichtflüchtig, hingegen bei 40°C und 300 mbar am Rotationsverdampfer verdampfbar. Daneben führt seine geringe Wasserlöslichkeit zu einer hohen Wiederfindungsrate bei der Extraktion. Von Bedeutung für die Extraktion ist der gelöste, organisch gebundene Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon, DOC), der durch seine molekulare Struktur kleine Moleküle komplexieren kann. Ca. 1 mg/L DOC ist im Meerwasser enthalten. Seine genaue Struktur ist nicht bekannt, doch sind große Anteile huminstoffartiger Substanzen enthalten (Ishiwatari, 1992). Diese können hydrophobe Wechselwirkungen mit im Wasser gelösten Substanzen eingehen.

Gelöstes makromolekulares Material wurde aufgrund adsorptiver und löslichkeitsvermittelnder Einflüsse auf anthropogene Schadstoffe untersucht (Choudhry, 1982). Durch Hassett *et al.* (1979) wurde der Einfluß gelöster organischer Stoffe auf die Extraktion von zugesetztem Cholesterol untersucht. Sie zeigten, daß die durch Spikeversuche mit radioaktivem Cholesterol bestimmte Wiederfindungsrate von 44 % aus Flußwasser durch Zerstörung der organischen Matrix mit ultravioletter Strahlung auf Werte gesteigert werden konnte die auch in destilliertem Wasser erreicht werden. Filtration der Proben brachte keine deutliche Ausbeuteverbesserung, so daß der Einfluß partikulären Materials ausgeschlossen werden kann. Weitere chromatographische Untersuchungen zeigten, daß Cholesterol hierbei an organische Substanzen hohen Molekulargewichtes gebunden ist.

Andere Autoren berichten von Wiederfindungsraten, die 90 % bei Zugabe von $100\ \mu\text{g/L}$ Cholesterol betragen (Hassett *et al.*, 1977), bzw. 97 % bei $200\ \mu\text{g/L}$ (Wun *et al.*, 1976). Diese vergleichsweise hohen Wiederfindungsraten werden mit den hohen zugespikten Cholesterolkonzentrationen erklärt, welche die Bindungskapazität der organischen

Matrix überschreiten. So wurden durch Dutka *et al.* (1974) bei 100 µg/L Spikekonzentration 91 % wiedergefunden, während es bei 0,5 µg Cholesterol/L nur noch 75 % sind. Bei sehr hohen Cholesterolkonzentrationen kann die Extrahierbarkeit auch durch die Tatsache beeinflusst werden, daß Cholesterol in Wasser ab einer Konzentration von 7,4 µg/L Mizellen formt (Gilbert, 1975). Für die Wasserlöslichkeit des Cholesterols werden 20-30 µg/L angegeben (Saliot, 1973).

Es ist also davon auszugehen, daß sich im Wasser für lipophile Stoffe ein Verteilungsgleichgewicht zwischen an Matrix durch Aggregation gebundenen und frei im Wasser gelösten Sterolen bildet. Die unterschiedlichen Wiederfindungsraten zeigen die Notwendigkeit der Quantifizierung mittels internen Standards.

2.1.6.1 Hexanreinigung

Das verwendete n-Hexan (p.a., Firma Merck) wurde zunächst adsorptiv (Durchflußverfahren in einer 40x2,3 cm Chromatographiesäule, 200g Aluminiumoxid für 2 Liter n-Hexan, 50 ml Vorlauf) mit basischem Aluminiumoxid (Alumina B. Akt.I, Firma ICN) gereinigt. Anschließend wurde über eine 1 m Füllkörperkolonne mit einem Rücklaufverhältnis 1:3 (Abnahme/Rücklauf) destilliert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 5 L in 30 Stunden.

2.1.6.2 Vorbereitung des Extraktionsmittels

Das gereinigte Hexan wurde in einer 15 L Flasche mit 200ng/100 ml Benz[a]anthracen-d₁₂ (Promochem, Wesel) versetzt. Dann wurden je ca. 100 ml in eine Glasampulle gefüllt und gravimetrisch genau auf 100 ml eingestellt. Die Ampullen wurden durch Abschmelzen versiegelt.

2.1.6.3 Spikeprozedur für Cholesterol-d₆

Eine Lösung von 200 ng 2,2,3,4,4,6-d₆-Cholesterol/ml Ethanol (absolut, p.a., dest., Firma Merck) wurde in einer verschmolzenen Glasampulle transportiert. Die Spikelösung wurde an Bord, gut verschlossen, in einem 50 ml Meßkolben bei Raumtemperatur aufbewahrt, um Fehler durch wechselnde Temperatur der Spikelösung zu vermeiden. Zu der filtrierten 20 L Wasserprobe wurde mit einer 500 µl Glasspritze 1 ml der Lösung des internen Standards gegeben. Anschließend wurde die Probe 5 min intensiv geschüttelt und dann 5 min vor der Extraktion stehengelassen.

2.1.6.4 Extraktionsmethode

Zu der gespikten Wasserprobe wurden 100 ml gespiktes Hexan zugegeben und nach Ablassen des entstehenden Überdrucks wurde die Probe 30 min geschüttelt (Schüttler L551, Firma Gerhard, Bonn). Das Hexan wurde dann nach Aufsetzen eines Überdrücktrichters durch Nachgießen von ca. 5 L extrahierten Wassers einer vorhergehenden Tiefenwasserprobe in einen 1 L Scheidetrichter überführt. Nach Trennung von Restwasser wurde der Extrakt in die 100 ml Glasampulle eingeschmolzen. Aufbewahrung und Transport der Proben erfolgte bei -30°C.

2.1.7 Extraktionsausbeute

Die Wiederfindungsrate des Lösungsmittels (Abb.9) betrug im Durchschnitt $88 \pm 4,5$ Vol.%. Nur Proben mit extrem hoher Belastung durch Phytoplankton zeigten geringere Wiederfindungsraten, da die Phasentrennung durch starke Schaumbildung behindert wurde. Die geringe Hexanwiederfindung der Proben 41, 48 und 64 ist hierdurch zu erklären. Diese Proben wurden jeweils in hochproduktiven Gebieten aus 5 m Wassertiefe genommen.

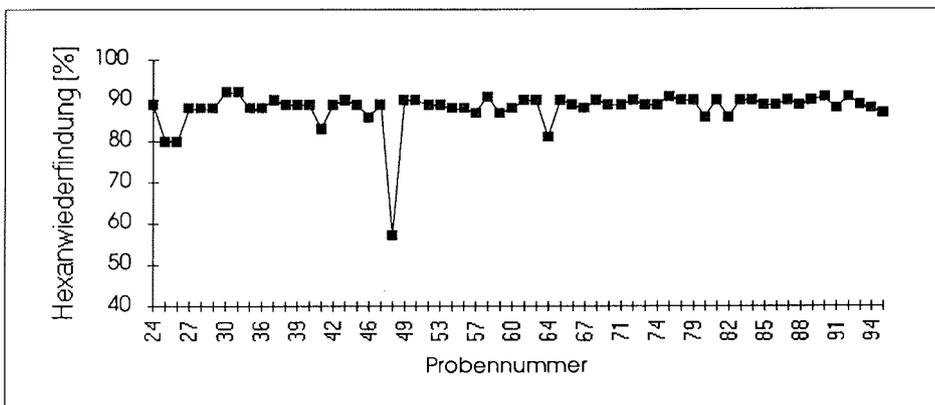


Abbildung 9: Wiederfindung des Extraktionsmittels n-Hexan.

Durch den verwendeten Dekantieraufsatz (Stadler und Schomaker, 1977) wurde der Kontakt zwischen dem Extrakt und dem zum Entnehmen verwendeten, vorextrahierten Wasser minimiert. Dies erscheint von Bedeutung, da in mit Hexan extrahiertem Wasser binnen weniger Tage eine intensive Bakterienentwicklung stattfand und daher auch bei kürzeren Standzeiten eine bakterielle Beeinflussung des extrahierten Wassers nicht ausgeschlossen ist.

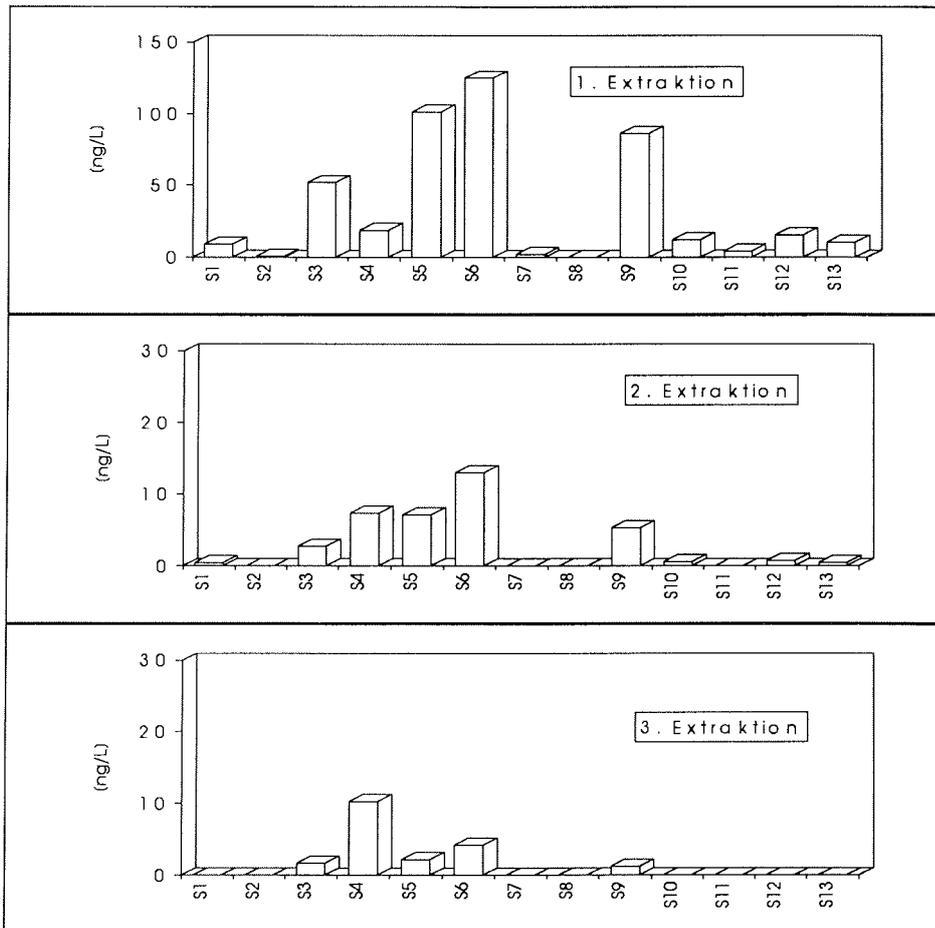


Abbildung 10: Mehrfache Extraktion einer Wasserprobe (54a).

Die erste Extraktion einer Probe erbrachte (Abb.10) bereits ausreichende Extraktionsausbeuten. Eine nach 10 Stunden durchgeführte Extraktion erhöhte die Gesamtausbeute nur um maximal 10 % für Phytosterole, während eine weitere Nachextraktion nach 27 Stunden nur weitere 3 % ergab. Cholesterol wurde in deutlich höheren Ausbeuten nachextrahiert, hierbei ergaben sich in beiden Nachextraktionen über 40 % des Ergebnisses der ersten Extraktion. Eine Kontamination mit Cholesterol während des Aufarbeitungsvorganges ist unwahrscheinlich, wie Leerwertmessungen zeigten. Es könnte sich daher um Effekte handeln, bei denen in das in der organischen Matrix eingelagerte Cholesterol langsam, nach Entfernung des molekulardispers gelösten Cholesteroles, herausdiffundiert und erst dann mit Hexan extrahiert werden kann. Der Grund für die selektive Nachextraktion von Cholesterol kann jedoch hier nicht geklärt werden.

2.2 Interne Standards

Zur möglichst exakten Quantifizierung und um im Verlauf der Analysenprozedur die Ursachen auftretender Artefakte zu erkennen und zu korrigieren, wurden drei unterschiedliche interne Standards an verschiedenen Stellen des Analysenvorganges eingesetzt.

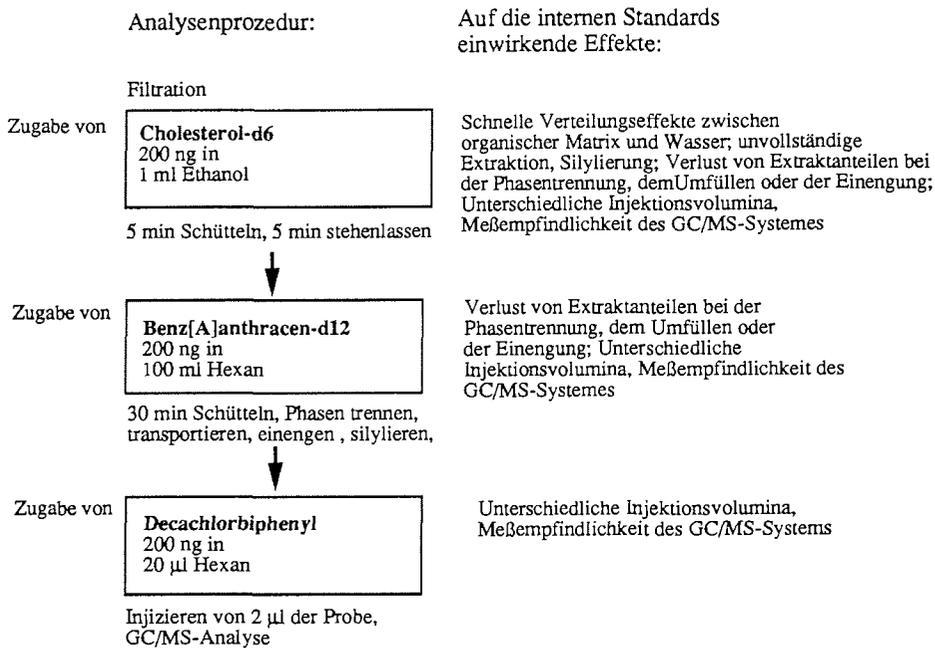


Abbildung 11: Schema der auf die verschiedenen internen Standards wirkenden Effekte.

2.2.1 Cholesterol-d₆

Zur Quantifizierung der Sterole wurde die Stabilisotopenverdünnungsanalyse angewandt. Diese Methode wurde für Anwendungen insbesondere in der klinischen Biochemie entwickelt, um Spurenstoffkonzentrationen in komplexen Matrices bei hohen Probenzahlen sehr genau zu bestimmen. Hierbei wird die bekannte Menge eines stabilisotopenmarkierten Analogons der zu analysierenden Substanz zu einem möglichst frühen Zeitpunkt zu der Probe gegeben. Dieser interne Standard durchläuft die Aufarbeitungs- und Analysenprozedur genau wie die nichtmarkierten Substanzen. Durch die Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten zwischen der zu analysierenden Substanz und dem isotopenmarkierten Standard wirken sich Verluste durch unvollständige Extraktion, Extraktverlust, Adsorption, etc. in gleicher Weise auf beide Substanzen aus und beeinflussen daher die Quantifizierung nicht.

Die Analyse erfolgt mittels eines an einen Gaschromatographen gekoppelten Massenspektrometers. Die Quantifizierung erfolgt dann über das Verhältnis ausgewählter Fragmente zwischen dem Standard in bekannter Konzentration und der

Probensubstanz. Um Interferenzen zwischen der markierten und nichtmarkierten Substanz bei der massenspektrometrischen Auswertung zu vermeiden, sollten sich deren Massen deutlich unterscheiden. Aufgrund des natürlichen ^{13}C -Gehaltes im Kohlenstoff von 1,1 % werden die massenspektrometrischen Signale eines Molekül von einem um eine nominelle Masse höheren Signal begleitet. Die Intensität dieses Signales steigt mit der Anzahl Kohlenstoffatome und beträgt bei Cholesterol ca. 30 %. Die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens zweier ^{13}C -Atome gleichzeitig in einem Sterolmolekül beträgt ca. 4 %. Um die Signale von Probe und Standard eindeutig unterscheiden zu können, müssen daher die Massenzahlen der untersuchten Fragmente um mindestens drei Massenzahlen voneinander abweichen. Deshalb wurde als Standard 2,2,3,4,4,6-Cholest-5-en-3 β -ol- d_6 (Abb.12) aus Cholest-4-en-3-on synthetisiert

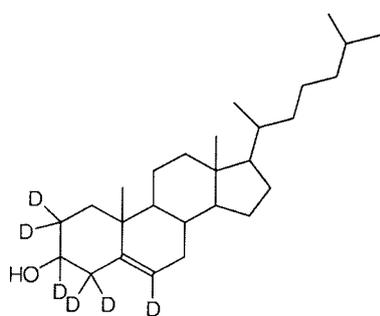


Abbildung 12: 2,2,3,4,4,6-Cholesterol- d_6

(Zagalak, 1988). Das Produkt enthielt keine nachweisbaren Anteile niedriger deuterierter Verbindungen und weniger als 3 % unmarkiertes Cholesterol. Die sechsfache Isotopenmarkierung des Cholesterols führte nur zu einer sehr schwachen Antrennung zwischen Cholesterol und Cholesterol- d_6 in der Kapillargaschromatographie. Zur Applikation des internen Standards wurde die Auflösung in einem sehr gut wasserlöslichen Lösungsmittel gewählt, um eine möglichst schnelle und weitgehend molekular-disperse Verteilung zu erreichen, die anschließend

die Einstellung des natürlichen Verteilungsgleichgewichtes erlaubt. Der Einfluß des gut wasserlöslichen Alkoholes auf den Extraktionsvorgang erscheint vernachlässigbar. Die lösungsmittelfreie Einbringung des Standards durch die Verdampfung einer etherischen Lösung auf Glasoberflächen wurde getestet. Aufgrund der geringen Spikemenge von nur 200 ng je Probe erschien hierbei jedoch die Gefahr der Aggregatbildung, bzw. starken Wandadsorption zu groß.

In der Zeit zwischen Applikation des Standards und Extraktion der Probe soll neben der mechanischen Gleichverteilung des Standards in der Probe auch die Verteilung des Deuterocholesterols zwischen organischer Matrix und der Wasserphase stattfinden. Über die Zeitskalen derartiger Vorgänge für Sterole liegen keine Daten vor. Es ist jedoch zu erwarten, daß neben sehr raschen Vorgängen, die im Sekundenbereich stattfinden, auch Einlagerungseffekte auftreten, die wesentlich mehr Zeit beanspruchen. Bei der angewandten Methode handelt es sich um einen, auch arbeitsorganisatorisch bedingten, Kompromiß. Für polyzyklische Aromaten wird eine verringerte Extraktionsausbeute durch DOC erst nach mehreren Wochen Kontaktzeit beschrieben (Johnsen, 1987).

2.2.1.1 Synthese von Cholesterol- d_6

Die Synthese des internen Standards wurde nach der Arbeitsvorschrift von Zagalak und Borschberg (1988) durchgeführt. Hierbei wurde Cholest-4-en-3-on mehrfach einem säurekatalysierten H/D Austausch unterworfen, wobei Cholest-4-en-3-on-2,2,4,6- d_5 entsteht. Anschließend erfolgte die Umlagerung der Doppelbindung an der entsprechenden Grignard-Verbindung zum Cholest-5-en-3-on-2,2,4,4,6- d_5 . Ohne vorherige Isolierung kann das Produkt mit Natriumbor-deuterid zum entsprechenden Alkohol, Cholest-5-en-3 β -ol-2,2,3,4,4,6- d_6

reduziert werden (Belleau und Gallagher, 1951). Die notwendige chromatographische Reinigung des deuterierten Standards wurde mittels Flash-Chromatographie nach Still *et al.* (1978) vorgenommen.

Arbeitsvorschrift:

Cholest-4-en-3-on-2,2,4,6,6-d₅

Zu einer Lösung von 0,1 N D₂SO₄ in Dioxan das 20 % D₂O (Firma Aldrich) enthält, werden 1,54 g Cholest-4-en-3-on (Firma Aldrich) gegeben und es wird 24 h unter Stickstoff auf 60 °C erhitzt. Nach Extraktion mit Hexan wird die organische Phase zur Trockne eingengt. Das Verfahren wurde 9-fach wiederholt.

t.-Butyl-Magnesiumchlorid

480 mg Mg-Späne werden im Kolben erhitzt. Dann wird 1 ml t-Butylchlorid (Firma Aldrich) in Ether zugegeben. Nach Erhitzen wird der Rest t-Butylchlorid (1,9 g Gesamt) zugegeben und 30 min zum Rückfluß erhitzt.

Cholest-5-en-3-on-2,2,4,4,6-d₅

Zu einem 10-fachen Überschuß an t-Butyl-Magnesiumchlorid in heißem Ether wird deuteriertes Cholest-4-en-3-on (766 mg) in etherischer Lösung zugegeben. 20 min Rückfluß.

Cholest-5-en-3-ol-2,2,3,4,4,6-d₆

Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml einer kalten Lösung von 1,2 g NaBD₄ (Firma Aldrich) in Dioxan/D₂O (4/1;V/V) gegossen.

Nach 30 min RT wird mit 1 N D₂SO₄ überschüssiges Hydrid zersetzt (ca. 50 ml).

Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Reaktionsgemisch nach Einengen dreimal mit Ether extrahiert. Der eingengte Extrakt wird dann in 100 ml EtOH/Ether (1/1) aufgenommen und nach Zugabe von 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure 20 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt Einengen des Ansatzes zur Trockne.

Chromatographische Reinigung

GC/MS-Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab einen hohen Deuterierungsgrad des Cholesterols, jedoch einige bei Einsatz des Cholesterol-d₆ als internem Standard störende Nebenprodukte. Dünnschichtchromatographisch (Macherey-Nagel, Polygram Sil G/UV254 DC-Fertigfolien, Detektion mit UV-Licht 254 nm) wurde das Laufmittel für den Reinigungsprozeß ausgewählt. Hexan/Ethylacetat (3/1;V/V) erwies sich als geeignet [Rf Cholesterol:0,14; Rf der Verunreinigungen:0,96;0,57] Zur Reinigung des Produktes wurde die Flash-Chromatographie (Still 1978) eingesetzt. Die Säule aus Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm; Merck) wurde naß gepackt und mit 100 ml Laufmittel Hexan/Ethylacetat (3/1;V/V) bei ca. 1,5 bar konditioniert. Je die Hälfte des Reaktionsgemisches wurde in 0,5 ml Laufmittel gelöst und unter Nachspülen auf die Säule gegeben. Unter ca. 1,5 bar Stickstoffdruck wurde die Säule dann mit ca. 8 ml/min eluiert. Fraktionen von 5 ml wurden gesammelt. Die Analyse der einzelnen Fraktionen erfolgte durch Dünnschichtchromatographie und für ausgewählte Fraktionen durch GC/MS. Es wurden ca. 20 mg gaschromatographisch reinen d₆-Cholesterols erhalten. Die Beurteilung der Isotopenreinheit des Cholesterols wurde durch Vergleich der Anteile des intensivsten Fragmentes, 374 m/z beim deuterierten Cholesterol, bzw. 368 m/z beim natürlichen Cholesterol durchgeführt. Es ergab sich ein Anteil von 3-4 % nicht deuterierten Cholesterols im Syntheseprodukt.

Sterolstandards (S5, S7, S8, S14, S15, S16, S17, S20) stammten von der Firma Matreya Incorporation, 16825 Pleasant Gap, USA

2.2.2 Benz[a]anthracen-d₁₂

Zur Kontrolle der Analysenschritte wurden zwei weitere interne Standards verwendet.

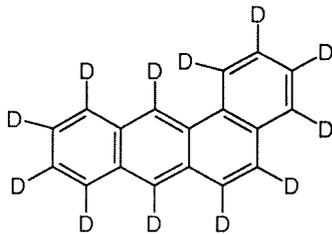


Abbildung 13: Benz[a]anthracen-d₁₂

der interne Standard zugegeben und das Lösungsmittel anschließend portioniert.

Benz[a]anthracen-d₁₂ (Abb.13) wurde im zur Extraktion verwendeten Hexan gelöst, um Lösungsmittelverluste durch Schaumbildung während der Extraktion zu beobachten. Auch Verluste bei der Überführung des Extraktes in neue Gefäße oder bei der Einengung der Probe sollten die Wiederfindung dieses Standards beeinflussen. Um ein für alle Proben einheitliches Extraktionsmittel zu erhalten, wurde das gesamte für die Probenahme benötigte Hexan in eine 15 L Flasche gefüllt,

2.2.3 Decachlorbiphenyl

Um die Meßempfindlichkeit des GC/MS-Systems zu kontrollieren wurde ein weiterer

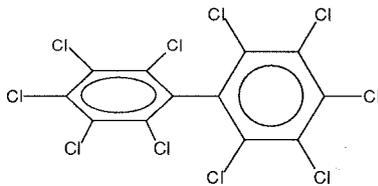


Abbildung 14: Decachlorbiphenyl

Standard im Hexan gelöst, mit dem die derivatisierte Probe zur Injektion aufgenommen wurde. Hierzu diene Decachlorbiphenyl, welches gaschromatographisch nicht mit den untersuchten Substanzen interferiert. Das Massenspektrum von Decachlorbiphenyl zeigt intensive Signale im Bereich m/z 500 und ist aufgrund des günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses in diesem Massenbereich besonders für die massenfragmentographische Quantifizierung geeignet. Dieser Standard dient zur Erkennung von unterschiedlichen injizierten Probenmengen und wechselnder Meßempfindlichkeit des GC/MS-Systems.

Standard im Hexan gelöst, mit dem die derivatisierte Probe zur Injektion aufgenommen wurde. Hierzu diene Decachlorbiphenyl, welches gaschromatographisch nicht mit den untersuchten Substanzen interferiert. Das Massenspektrum von Decachlorbiphenyl zeigt intensive Signale im Bereich m/z 500 und ist aufgrund des günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses in diesem Massenbereich

2.3 Probenbearbeitung

Aufgrund der teilweise äußerst geringen Substanzmengen sollten die Proben nur mit möglichst wenig Oberflächen in Berührung kommen. Jede Glasfläche kann, z.B. durch alkalische Spülmittel aktivierte Stellen enthalten, die zu Verlusten durch Adsorption führen und jedes weitere Gefäß kann durch Abgabe vorher adsorbierten Materials eine potentielle Kontaminationsquelle darstellen (Dünges, 1990, Millard, 1978).

Auch auf die häufig angewandte Vortrennung des lipophilen Extraktes in einzelne Stoffklassen durch Säulenchromatographie mit unterschiedlich polaren Laufmitteln (Wakeham, 1980) oder HPLC (Hennion *et al.*, 1983) wurde verzichtet. Die Auftrennung des Probenextraktes in Fraktionen die unterschiedliche Stoffklassen enthalten wurde zur Analyse am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor entwickelt. Da hierbei nur die Retentionszeit zur Identifizierung zur Verfügung steht, ist eine Vortrennung komplexer Lipidgemische notwendig. Daneben erlaubt die Vortrennung eine spezifische Behandlung unterschiedlicher

Substanzgruppen, z.B. durch Derivatisierung oder Analyse mit unterschiedlichen chromatographischen Systemen.

Für die GC/MS-Analyse ist eine derartige Vortrennung häufig nicht nötig, da die Substanzen durch ihr Massenspektrum identifiziert werden können. Überlagerungen mit anderen Substanzen im Chromatogramm stören ebenfalls nicht, da spezifische massenspektrometrische Fragmente zur Auswertung benutzt wurden.

2.3.1.1 Aufarbeitung der Wasserextrakte

Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden die Ampullen geöffnet und in einen 100 ml Spitzkolben gefüllt. Mit einem Rotationsverdampfer (Firma Büchi, Flavil, Schweiz) wurden die Proben bei 40°C Badtemperatur und 300mbar eingengt. Anschließend erfolgte Überführung in 1,5 ml Probengläschen unter dreimaligem Nachwaschen mit Hexan.

2.3.2 Verseifung

Ein Teil der Sterole liegt in den Organismen als Fettsäureester vor. Während die freien Sterole im wesentlichen Membranbestandteile sind, stellen die Sterolester nach Nes und McKean (1977) metabolische Speicherformen der Sterole dar. Daneben können die Sterole als Glycoside, Sulfate und Ether vorliegen. Sterolglycoside und -sulfate erfordern jedoch aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit eine prinzipiell andere Probenaufarbeitung, ihr Vorkommen im Meerwasser wurde nicht berichtet. 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol-sulfat wurde mit 8 % Anteil als Bestandteil der polaren Lipide in der Diatomee *Nitzschia alba* gefunden. Dieses war der erste Bericht über Sterolsulfate in Algen (Kates, 1989). Sterolether mit C₈- und C₉-Einheiten an C₂₇-C₂₉ Sterolen wurden in Sedimentproben gefunden, ihre Herkunft und Bedeutung ist nicht bekannt (Boon und Leeuw, 1979, Hayes, 1992). Während in höheren Organismen oft ein großer Anteil der Sterole, insbesondere des Cholesterols, als Fettsäureester vorliegt, liegen die Phytosterole jedoch zum überwiegenden Teil in freier Form vor. So liegen in Algen der Spezies *Thalassiosira* 95 % der Sterole frei vor (Volkman, 1988) und im Dinoflagellaten *Gonyaulax Polygramma* 91 % (Volkman, 1984). Eine umfangreiche Zusammenfassung der Sterole in Dinoflagellaten gibt 14 % veresterter Sterole an (Withers, 1983). Nur wenige vergleichende Untersuchungen existieren zum Konzentrationsverhältnis zwischen freien und veresterten Sterolen in Meerwasserproben. Die meisten Autoren beschreiben entweder nur die Konzentrationsverteilung der freien Sterole (Morris, 1984, Gagosian, 1979, 1982, Brault und Simoneit, 1988, Grimalt, 1990a) oder nach Verseifung (Pocklington, 1987, Venkatesan, 1986, Smith, 1983, Bayona *et al.*, 1989). Gagosian berichtet (1975), allerdings in einer sehr frühen Arbeit, von bis zu 30 % veresterten Sterolen auch in tiefen Wasserschichten. Neuere Untersuchungen zeigen mit Sterolen veresterte Abbauprodukte des Chlorophylls in marinen Sedimenten (Eckardt *et al.*, 1992). Diese tragen, wie Sinkstoffallenexperimente zeigen, nicht wesentlich zum Steroltransport bei. Der Vergleich zwischen veresterten und freien Sterolen ergab in mit Sinkstoffallen gesammeltem Material nur geringe Sterolesteranteile (Wakeham *et al.*, 1980, 1982). Der größte Anteil von Sterolestern wurde in Material aus ca. 1000 m Tiefe mit 7 % des Anteiles freier Sterole erreicht. In anderen Tiefen (ca. 400, 2800 und 5000m) betrug der maximale Anteil weniger als 1 %. Dieses Ergebnis wurde mit dem möglichen Eintrag durch in Tiefen zwischen den Sedimentfallen lebende Zooplanktern erklärt.

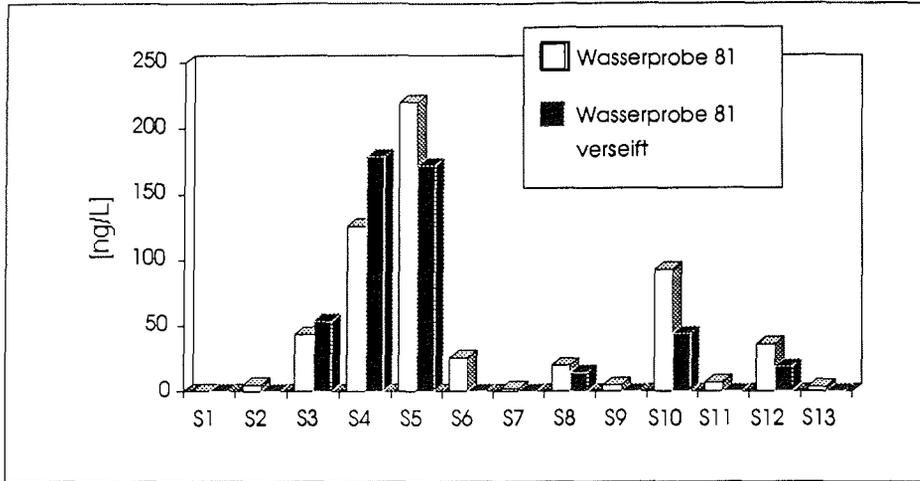


Abbildung 15: Bestimmung der Sterolkonzentrationen in einem Wasserextrakt mit und ohne Verseifung. S1-S13 sind die in Tab.1, Seite 6 aufgeführten Sterole.

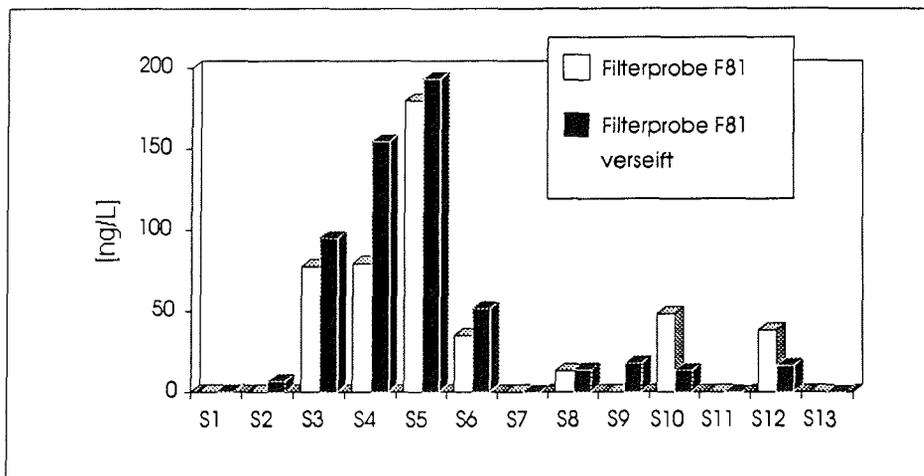


Abbildung 16: Bestimmung der Sterolkonzentrationen in partikulärem Material mit und ohne vorherige Verseifung. S1-S13 sind die in Tab.1, Seite 6 aufgeführten Sterole.

Zur Überprüfung des Sterolestergehaltes wurden ausgewählte Proben aus dem Oberflächenwasser des Weddellmeeres mit und ohne vorhergehende Verseifung untersucht. Neben der Freisetzung von Sterolen durch die Hydrolyse kam es hier in einigen Fällen auch zu einer Abnahme der berechneten Sterolkonzentration in der Probe. Derartige Effekte lassen sich z. B. durch veränderte Wandabsorption in der stark alkalischen Lösung erklären. Ob die in den Abbildungen 15 und 16 zu erkennenden selektiven Abnahmen der Konzentrationen der Sterole S10 und S12 auch in großen Probenreihen reproduzierbar sind, wurde nicht weiter untersucht. Da nicht mit einer starken Veränderung der Sterolmuster durch zusätzlich freigesetzte Sterole zu rechnen war, wohl aber analytische Artefakte nach der Verseifung auftraten, wurde auf die Verseifung der Proben verzichtet.

2.3.2.1 Verseifungsmethode

Zur Verseifung wurde die Probe in einem 1,5 ml Probengläschen mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen, dann mit 0,5 ml Lauge (7,2 N NaOH in Wasser/Methanol, 1:1 Volumen) versetzt und 1 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde dreimal mit je 1 ml gereinigtem Hexan extrahiert und der Extrakt nach Einengung durch Abblasen in ein weiteres Probengläschen gefüllt. Derivatisierung und Messung erfolgten wie bei den anderen Extrakten (Kapitel 2.3.3; 2.3.4).

2.3.3 Derivatisierung

Das gaschromatographische Verhalten der Sterole läßt sich durch die Derivatisierung der Hydroxylgruppe deutlich verbessern. Insbesondere Acetylierung und Silylierung wurden häufig in der Sterolanalytik verwendet. Die Umwandlung der freien Hydroxylgruppe hat neben der erhöhten thermischen Stabilität der zu untersuchenden Substanzen die Verringerung der Reaktivität des Moleküles zur Folge. Die reaktive Hydroxylgruppe kann sonst verstärkt zu Adsorption an aktiven Stellen im chromatographischen System oder zu Reaktionen im heißen Injektor führen. Die Trimethylsilylierung wurde bevorzugt, da sie mit einfachen Prozeduren zu erreichen ist und zahlreiche Literaturstellen zum Ergebnisvergleich existieren.

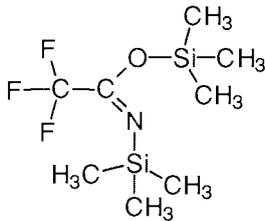


Abbildung 17:
N,O-Bis(trimethylsilyl)-
trifluoroacetamid

Aus den verfügbaren Silylierungsmitteln wurde N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA, Abb. 17) ausgewählt. 1-(Trimethylsilyl)imidazol (TMSIM) hat eine ähnlich hohe Reaktivität, ist jedoch bedeutend schwerer flüchtig, so daß eine Entfernung des überschüssigen Silylierungsmittels durch Abblasen mit Inertgas nicht möglich ist. Im Vergleich zum nichtfluorierten Analogon N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid sind die bei der Reaktion von BSTFA entstehenden Nebenprodukte flüchtiger (Poole, 1977). Dieses Silylierungsmittel kann, aufgrund seiner Polarität, ohne zusätzliches Lösungsmittel verwendet

werden, da die Sterole in ihm genügend löslich sind (Gleispach, 1974). Vergleichende Untersuchungen dieses Autors zeigen daneben, daß der Zusatz einer Base zur vollständigen Silylierung nicht notwendig ist. Hierdurch kann auf die sonst übliche Zugabe von Pyridin als basischem Katalysator und die anschließende Extraktion der silylierten Substanzen aus dem Silylierungsgemisch verzichtet werden. Die Zugabe eines Katalysators wie Trimethylchlorsilan oder Kaliumacetat ist nur bei sterisch gehinderten Hydroxylgruppen notwendig. Abbildung 18 zeigt einen möglichen Reaktionsmechanismus mit Bildung eines Übergangszustandes. Daraus ergibt sich, daß die Abgangsgruppe X möglichst geringe Basizität besitzen und eine negative Ladung stabilisieren sollte. Dies erklärt die gute Eignung von BSTFA als Silylierungsmittel, da Trifluoroacetamid zur Delokalisierung der negativen Ladung in der Lage ist (Poole, 1968). Eigene Versuche zeigten eine vollständige Silylierung schon nach wenigen Minuten Kontaktzeit bei Raumtemperatur. Bezogen auf die maximal nachgewiesene Sterolkonzentration von ca. 2,5 µg/L entspricht die verwendete BSTFA-Menge einem ca. 3000-fachen Überschuß des Silylierungsmittels.

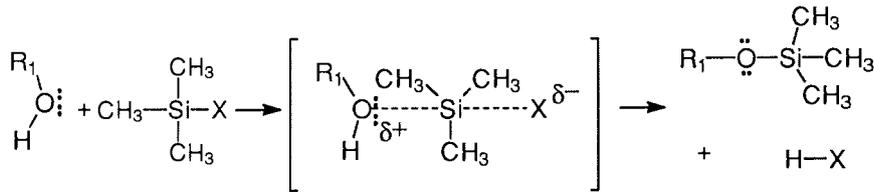


Abbildung 18: Postulierter Mechanismus der Silylierung (nach Poole, 1977)

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Trimethylsilylether wurden die Proben vor der Derivatisierung im Exsikkator mit Silikagel getrocknet, da während der Extraktion mit den Sterolen jeweils zwei Mol Wasser mit einem Mol Sterol in das Extraktionsmittel gelangen (Gilbert, 1975).

2.3.3.1 Silylierung

Durch Beblasen mit gereinigtem Stickstoff (Qualität 4.6, Aktivkohlefilter) bei 40°C (Evaporator ECHM-12-32, Firma Liebisch) wurde bis zur Trockne eingengt. Die Proben wurden ca. 15 h im Exsiccator über Kieselgel nachgetrocknet. Zur Silylierung wurden 100 µl BSTFA (Macherey-Nagel) zugegeben und für 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach erneutem Abblasen zur Trockne erfolgte Aufnahme in 20 µl Hexan mit 10ng/µl Decachlorbiphenyl.

2.4 Gaschromatographie

Die Untersuchung der Sterole erhielt durch die Einführung der Hochauflösungs-Kapillargaschromatographie und der damit möglich gewordenen Trennung auch komplexer Gemische neue Möglichkeiten. Da sich die Sterole oft nur durch die Stellung einer Methylgruppe oder eine Doppelbindung unterscheiden ist eine große Trennleistung zur Analyse notwendig. Kapillarsäulen von 0,3 mm Innendurchmesser und 30 m Länge erlauben die Auftrennung von 69 Sterolkomponenten in einer Probe (Brassell und Eglinton, 1983).

2.4.1 Injektion

Prinzipiell sind drei Injektionstechniken für Substanzen mittlerer Flüchtigkeit möglich. Bei der On-Column Injektion wird die Probe direkt in die Säule injiziert. Dies verhindert die Diskriminierung hochsiedender Bestandteile. Mit einer unbelegten aber desaktivierten Vorsäule ("Retention Gap") können Volumina bis zu mehreren hundert µl injiziert werden (Grob, 1987). Für die im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten zahlreichen Messungen nicht vorgereinigter Proben ist jedoch von Nachteil, daß die Probenmatrix auch auf die Trennsäule gelangt und die Trennleistung durch Verschmutzung nachläßt.

Bei der Verwendung eines Kaltaufgabesystems zur temperaturprogrammierten Injektion wird die Probe bei einer Temperatur unterhalb des Lösungsmittelsiedepunktes in einen Glaseinsatz injiziert. Durch programmiertes Aufheizen des Kaltaufgabesystems kann dann das Lösungsmittel zunächst verdampft und vor der analytischen Säule

ausgeblendet werden. Anschließend wird die Probe durch rasches Aufheizen auf die Säule überführt (van Es, 1992, Staniewski, 1991). Neben der schonenden Injektion ist die Möglichkeit der Aufgabe größerer Lösungsmittelmengen von besonderem Vorteil für die Spurenstoffanalytik, da sie das Arbeiten mit kleinsten Lösungsmittelmengen unnötig macht und die Injektion großer Anteile einer Probe erlaubt. Dieses Verfahren konnte bei dem Feldeinsatz des Massenspektrometers ITD 800 eingesetzt werden (Abschnitt 2.5.1.1).

In der dritten Injektionsart, dem Split/Splitless-Injektor, wird die Probe in den auf ca. 300°C geheizten Verdampferraum injiziert. Die Probe verdampft sofort und gelangt auf die Trennsäule. Das injizierbare Volumen ist durch das Innenvolumen des Injektors begrenzt. Maximal können ca. 2 µl injiziert werden. Eine Diskriminierung höhersiedender Komponenten in der Injektionsnadel durch die Abkühlung bei der Lösungsmittelverdampfung kann auftreten.

Die Probenaufgabe der hier beschriebenen Messungen erfolgte im sogenannten splitless-Betrieb, d.h. es wurde im dritten Injektortyp bei geschlossenem Splitausgang injiziert um die Probe vollständig auf die Chromatographiesäule zu überführen und nach 55 sec wurde der Split geöffnet, um die Injektion zu beenden. Weiter aus dem Injektor verdampfende Substanzen werden dadurch vor der Säule ausgeblendet.

2.4.2 Trennung

Da die Proben ein komplexes Gemisch unterschiedlich flüchtiger Verbindungen darstellen, war es nötig, die Chromatographiesäule nach jeder Analyse durch Ausheizen zu reinigen. Um trotzdem die notwendige Standzeit für die Durchführung von großen Analysenserien zu erreichen, wurden Hochtemperatursäulen mit Carboran/Siloxan-Struktur gewählt. Außerdem wurde durch die Beständigkeit der Hochtemperaturphasen, welche kurzzeitig bis 450°C thermisch belastet werden können, die Interferenz der Probensignale mit abgelösten Phasenbestandteilen, dem Säulenbluten, verringert. Die verwendete Kapillarsäule ist in ihrer Polarität einer Methylsilikonsäule mit 5 % Phenylanteil (z.B. DB-5, SE-54, HP-5, etc.) vergleichbar.

Bedingt durch die Einengung der Proben am Rotationsverdampfer und durch Abblasen mit Inertgas werden leichter als n-Heptadecan verdampfende Substanzen nur in geringer Ausbeute wiedergefunden. Die Säulentemperatur wurde ausgehend von 60°C je Minute um 10°C bis auf 350°C gesteigert. Dies ergab eine zufriedenstellende Trennleistung. Überlappend eluierende Substanzen konnten durch Auswertung der massenspektrometrischen Daten unterschieden werden.

2.5 Massenspektrometrie

Zur Identifizierung der Bestandteile von komplexen Stoffgemischen genügt oft der kapillargaschromatographisch bestimmte Retentionsindex relativ zu einer bekannten Verbindung nicht. Da sich die zur Verfügung stehenden Substanzmengen jedoch häufig im unteren Nanogrammbereich befinden, werden sehr empfindliche, zusätzliche Analysemethoden benötigt. Hier eignet sich die Massenspektrometrie, mit der in hoher zeitlicher Auflösung, Strukturinformationen von sehr geringen Substanzmengen gewonnen werden können. Bei diesem Verfahren werden Substanzen ionisiert und die Molekülionen sowie durch Überschußenergie in der Ionenquelle entstandene Fragmentionen nach Beschleunigung in elektrischen und magnetischen Feldern

aufgrund ihres unterschiedlichen Verhältnisses von Masse zu Ladung (m/z) getrennt. Das entstehende, spezifische Signalmuster (Abb.19) kann zur Identifizierung der Substanz genutzt werden.

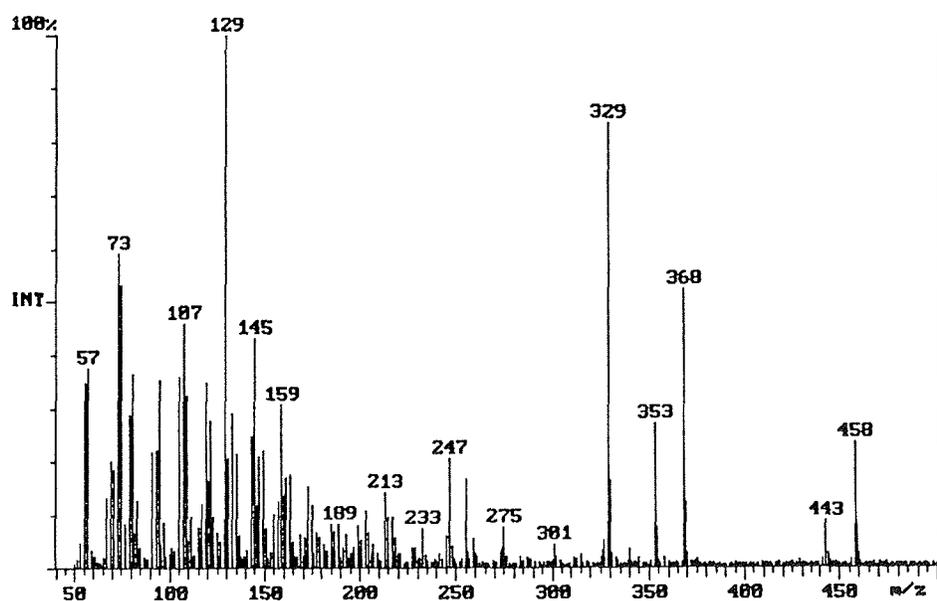


Abbildung 19: Massenspektrum von Trimethylsilylcholest-5-en-3 β -ol (TMS-Cholesterol).

2.5.1 GC/MS-Kopplung

Durch die hohe Geschwindigkeit in der Spektrenacquisition kann das Massenspektrometer als Detektor nach der hochauflösenden gaschromatographischen Trennung eingesetzt werden. Die Geräte können pro Sekunde ein Spektrum über den Massenbereich m/z 50-650 liefern. Während der computergestützten Auswertung werden die Daten neben der Ansicht als Einzelspektren, als Chromatogramme, d.h. zeitliche Veränderung der Ionenintensitäten angezeigt. Gesamtionenchromatogramm nennt man hierbei die Integration aller Ionen zu einem Chromatogramm, Massenchromatogramme die zeitliche Veränderung der Intensität einer oder mehrerer Ionen. Die chromatographischen Peakflächen entsprechen jeweils der detektierten Ionenanzahl und können durch computerunterstützte Integration bestimmt werden.

2.5.1.1 Messungen mit HP 5890A und ITD 800

Die Messungen der Extrakte von Oberflächenwasser aus Nordsee und Atlantik wurden mit einem transportablen GC/MS-System an Bord FS Polarstern vorgenommen. Verwendet wurde ein Gaschromatograph HP5890A (Firma Hewlett Packard, Hamburg) mit einer fused silica Hochtemperatursäule HT-5 (Firma SGE, Weiterstadt), 25m x 0,32 mm, 0,1 µm Filmdicke. Als Trägergas diente Helium (2 ml/min bei 60°C). Die chromatographischen Bedingungen waren wie folgt: Temperaturprogramm 60°C/114 sec, 60-350°C (10°/min), 350°C (1 min); Injektion mit einem Kaltaufgabesystem (KAS 2, Firma Gerstel, Mühlheim a.d.Ruhr) Aufgabetemperatur 60°C, Lösungsmittelausblendung 75°C, 20 sec; 75-350°C, 12°/min; 350°C, 240 sec. Das Chromatographiesystem war direkt mit dem Massenspektrometer gekoppelt. Das verwendete Massenspektrometer Finnigan Ion Trap Detector 800 (Firma Finnigan MAT, Bremen) wurde mit einem Scan je Sekunde über einen Bereich von 50-650 m/z mit Elektronenstoßionisation betrieben (Paul und Steinwedel, 1953, Adams, 1989, Cooks *et al.*, 1991).

2.5.1.2 Messungen mit GC/MS-System 1020

Die während ANT X/7 gewonnenen Wasserextrakte und Extrakte der Filterproben sowie Proben von Kulturalgen und Meereis wurden mit einem Quadrupol-GC/MS-System MS 1020 (Firma Finnigan MAT, Bremen, Baujahr 1982) gemessen. Auch die während ANT X/1b gesammelten Wasser- und Sedimentproben wurden mit diesem System untersucht.

Hierbei wurden 2 µl Probenextrakt 55 sec splitless injiziert. Das Temperaturprogramm, 1 min bei 60°C, dann mit 10°C/min auf 350°C wurde mit 5 minütigem Ausheizen der Säule beendet. Die Säule HT-5 (Firma SGE, Scientific Glass Engineering, Weiterstadt), 25 m Länge, 0,1 µm Filmdicke, 0,32 bzw. 0,25 mm Innendurchmesser war direkt mit dem Massenspektrometer MS1020 gekoppelt. Als Trägergas diente Helium bei 50cm/sec, Split 20 ml/min, Septumspülung: 4 ml/min, Interfacetemperatur: 300 °C, Ionenquellentemperatur: 70°C, Elektronenenergie: 70eV, Scan 50-650 m/z, 1 Scan/sec.

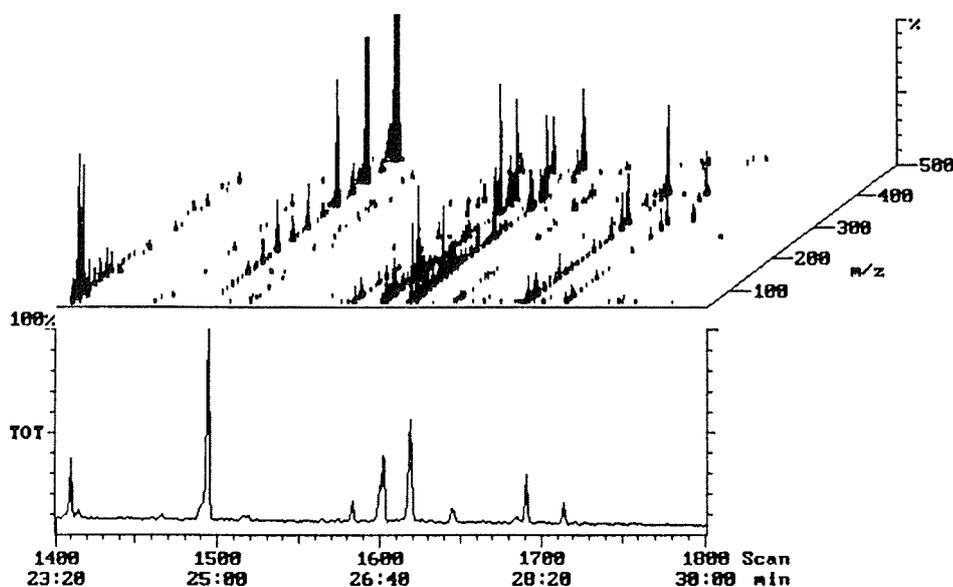


Abbildung 20: Gesamtionenchromatogramm der Probe 81 mit Darstellung der Einzelspektren. Signale unter 2% des intensivsten Peaks wurden in der Darstellung unterdrückt.

2.6 Quantifizierung

Die hier durchgeführte Quantifizierung beruht auf der computergestützten Integration spezifischer Fragmentationen aus dem Gesamtdatensatz eines Massenbereiches von 50 m/z bis 650 m/z (Full-Scan), der detektiert wurde.

Die ebenfalls mögliche Detektion nur weniger Fragmentationen (MID: Multiple Ion Detection) führt zwar zu einer deutlichen Empfindlichkeitssteigerung, da die Meßzeit für wenige Fragmentationen unterschiedlicher Masse statt für einen großen Massenbereich verwendet werden kann, eignet sich jedoch speziell für die Suche nach wenigen, exakt bekannten Substanzen (Target Compound Analysis). Zur Identifizierung unbekannter Sterole sowie zur eventuellen Auswertung weiterer Substanzen und der besseren Beurteilung des Gerätezustandes wurde daher der gesamte Massenbereich von m/z 50 bis m/z 650 detektiert. Die Massenfragmentographie erlaubt die Auswahl substanzspezifischer Molekülfragmente zur Quantifizierung. Neben einem häufig hierdurch verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis wird die Quantifizierung chromatographisch nicht getrennter Substanzen ermöglicht, starke Matrixsignale stören nicht und sogar die Auswertung kontaminierter Proben kann erfolgen. Da die Spektren der Probenextrakte im unteren Massenbereich meist sehr linienreich sind, sollten die zur Quantifizierung benutzten Massen bei möglichst großer relativer Intensität im oberen Massenbereich ausgewählt werden. Für die untersuchte Gruppe der Trimethylsilylsterole bieten sich meist die M^+-90 Signale an, da sie in den untersuchten Verbindungen deutlich über m/z 300 liegen. Bei sehr hoher Selektivität können somit große Signalstärken erreicht werden. Um auch den ^{13}C -Satelliten des Signals, welcher bei den untersuchten Verbindungen ca. 30% des M^+-90 beträgt, zu nutzen, erfolgte die Integration der Massenspektrogramme über den Massenbereich m/z M^+-90 bis m/z M^+-89 . Die für die einzelnen Substanzen zur Quantifizierung ausgewählten Fragmentationen werden im folgenden Quantifizierungsmassen genannt.

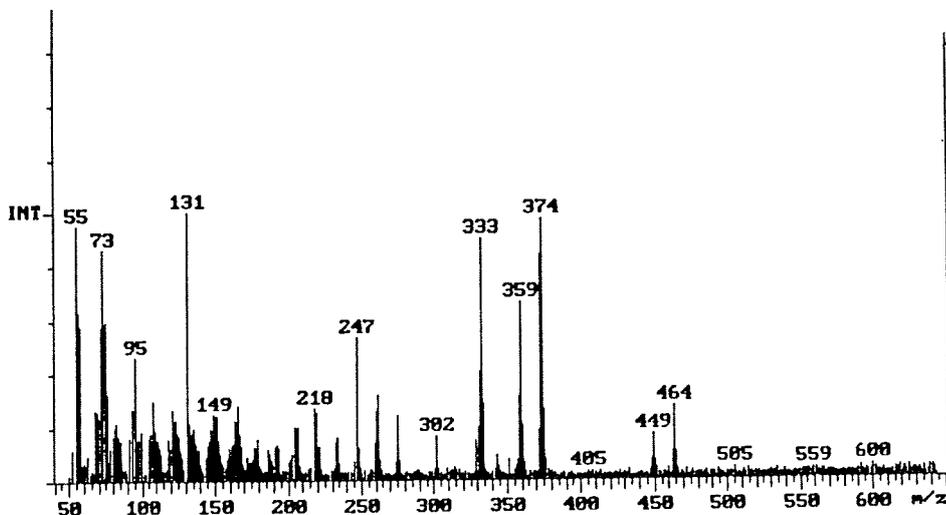


Abbildung 21: Massenspektrum von TMS-2,2,3,4,4,6-d₆-Cholest-5-en-3 β -ol (Trimethylsilyldeuterocholesterol)

2.6.1.1 Auswertung der massenspektrometrischen Daten

Übertragung der Daten nach Umwandlung in ASCII-Format mit dem Trivial-File-Transfer-Protocol vom NOVA-Rechner am Massenspektrometer MS-1020 auf den VAX-Cluster im Alfred-Wegener-Institut. Anschließend Umwandlung in Finnigan MS-Datenformat *.DAT und Auswertung am Personalcomputer (Compaq Deskpro 386/25e) mit der Software Datamaster II von Finnigan. Die Speicherung der Daten erfolgte auf einem Festplattenlaufwerk der Institutsgroßrechner. Zusätzliche Sicherung auf 250 MB Kassetten im SLS-Kassettenilo.

2.6.2 Quantifizierung von Cholesterol

Um die mengenabhängige Detektorantwort zu kontrollieren wurden unterschiedliche Mengen eingewogenes Cholesterol mit Deuterocholesterol quantifiziert (Abb.21). Bis 200 ng injizierter Cholesterolmenge kann mit einer linearen Kalibrierungskurve gearbeitet werden. Der Gehalt an nichtmarkiertem Cholesterol im synthetisierten Cholesterol-d₆ betrug weniger als 3 %, dieser Anteil entspricht einer Sterolkonzentration von 0,3 ng/L Seewasser und kann vernachlässigt werden.

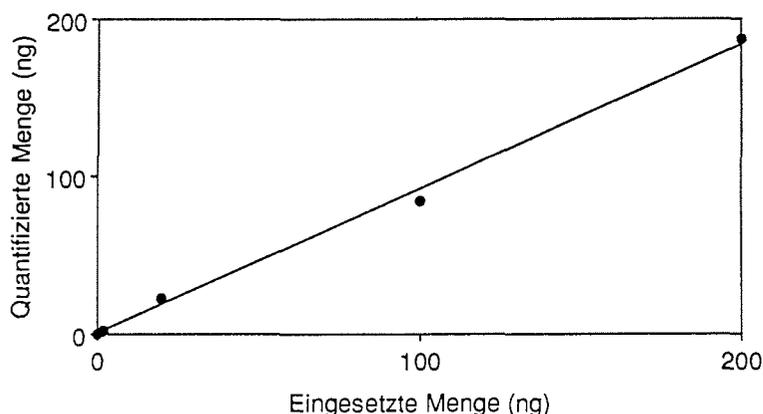


Abbildung 22: Quantifizierung von Cholesterol mit Cholesterol-d₆, die eingewogene Cholesterolmenge ist auf der X-Achse eingetragen, die mit Deuterocholesterol quantifizierte Menge auf der Y-Achse.

2.6.3 Quantifizierung der Phytosterole

Während Cholesterol direkt durch den internen Standard Cholesterol-d₆ quantifiziert werden kann, müssen die Konzentrationen der anderen Sterole durch die Einführung von Quantifizierungsfaktoren errechnet werden, da gleiche Mengen unterschiedlicher Sterole verschiedene Intensitäten der Quantifizierungsmassen ergeben.

Der Gesamtionenstrom hingegen, die Summe aller Ionen eines Spektrums, ist für ähnliche Substanzen, auf die Menge bezogen, in etwa gleich (Abb. 23), d.h. die Ionenausbeute ist für verschiedene Sterole sehr ähnlich.

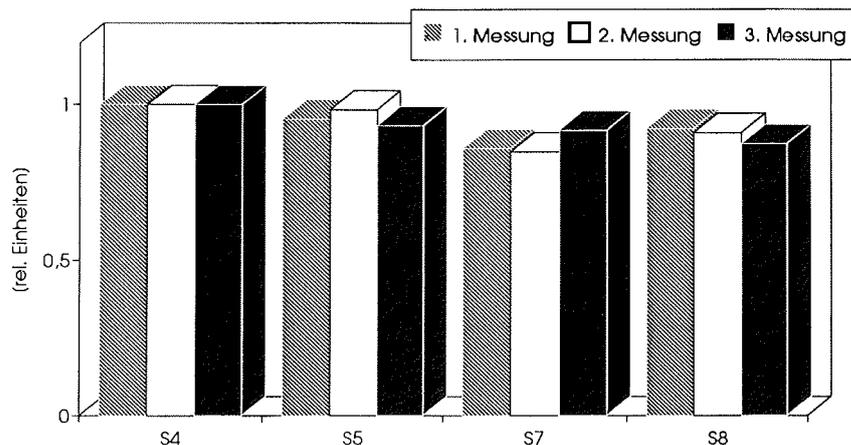


Abbildung 23: Vergleich des aus gleichen Mengen erzeugten Gesamtionenstromes verschiedener Sterole, relativ zu Cholesterol.

Für Sterole die nur in analytischen Mengen am Rande der Nachweisgrenze zur Verfügung stehen und daher eine übliche Kalibrierung durch Einwaage von Referenzmaterial nicht erlauben, ist daher die Ermittlung des Verhältnisses zwischen Quantifizierungsmassen und Gesamtionenstrom notwendig. Diese Quantifizierungsfaktoren wurden an ausgewählten Proben berechnet. Die Intensität der gewählten Fragmentationen beträgt zwischen 2 % und 17 % des Gesamtionenstromes. Hierbei konnten nur Messungen ausgewertet werden, in denen die Sterolsignale im Gesamtionenchromatogramm ein deutliches Signal zeigten und nicht durch die Signale anderer Substanzen überlagert waren. Aus den Mittelwerten der dabei gefundenen Verhältnissen wurden dann die zur Quantifizierung benötigten Faktoren (Tab.2) berechnet.

Tabelle 2: Quantifizierungsfaktoren der Sterole

Nr.	Sterole	Quant.-massen	Quant.-Faktor
S1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	352-353	1,6
S2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	366-367	1,1
S3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	366-367	1,5
S4	Cholest-5-en-3 β -ol	367-369	1
S5	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	380-381	1,9
S6	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	380-381	2,9
S7	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	394-395	2
S8	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	396-397	1,2
S9	24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	386-387	1,2
S10	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	386-387	0,8
S11	(24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol)	386-387	1,3
S12	(24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol)	386-387	0,7
S13	(4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol)	500-501	0,6

Die Quantifizierung der Phytosterole wurde folgendermaßen aufgebaut:

1. Cholesterol kann durch Cholesterol-d₆ direkt quantifiziert werden.
2. Die Kalibrationskurve ist im untersuchten Mengenbereich linear.
3. Alle Sterole liefern gleichen Gesamtionenstrom.
4. An ausgewählten Proben kann für andere Sterole das Verhältnis zwischen Quantifizierungsmassen und Gesamtionenstrom berechnet werden.
5. Durch Vergleich der Gesamtionenströme können die Sterole mit Cholesterol quantifiziert werden.

Durch Messung der Quantifizierungsmassen und Korrektur mit für die einzelnen Substanzen spezifischen Faktoren, welche das unterschiedliche Verhältnis von Quantifizierungsmassen zu Gesamtionenstrom ausgleichen, können die einzelnen Sterole quantifiziert werden. Mit Hilfe dieser Methode können auch Sterole, die nur in Spuren Mengen verfügbar sind auch bei Überlagerung durch andere Substanzen, oder bei Störungen durch starke Matrix, quantifiziert werden.

Zur Quantifizierung der Sterole ergibt sich folgende Formel:

$$\text{ng Sterol / L Seewasser} = \frac{F(\text{Sterol}) \times Q(\text{Sterol}) \times 200 \text{ ng Cholesterol-d}_6}{F(\text{Cholesterol-d}_6) \times 20 \text{ L}}$$

F (Sterol) : Flächeneinheiten der Integration des Ionenchromatogramms der Quantifizierungsmassen

F (Cholesterol-d₆) : Flächeneinheiten der Integration des internen Standards

Q (Sterol) : Quantifizierungsfaktor des Sterols

200 ng : Eingesetzte Menge des internen Standards Cholesterol-d₆ je Probe

20 L : Größe der untersuchten Wasserprobe

In Abbildung 24 ist die Anwendung dieses Quantifizierungsverfahrens an einem Beispiel dargestellt.

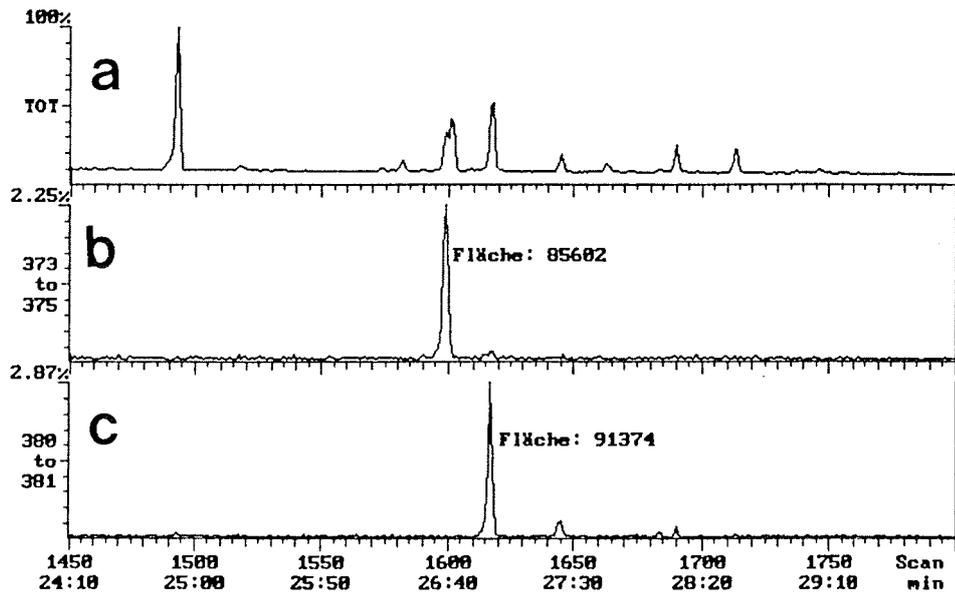


Abbildung 24: Ausschnitt aus dem Gesamtionenchromatogramm (a) einer Probe mit Ionenchromatogrammen des internen Standards Cholesterol-d₆ (b) und des zu quantifizierenden Sterols 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol (c). Die Sterolkonzentration errechnet sich hieraus zu 20,3 ng/L Seewasser.

2.6.4 Reproduzierbarkeit der Quantifizierung

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Methode wurde regelmäßig ein Standardgemisch silylierter Sterole injiziert.

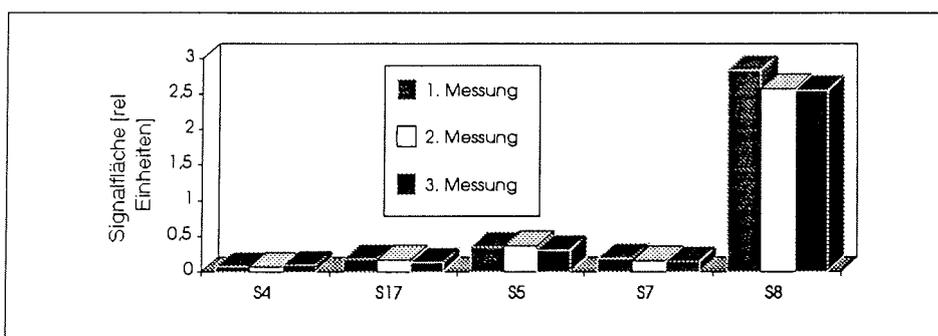


Abbildung 25: Reproduzierbarkeit der massenfragmentographischen Quantifizierung.

Die Quantifizierung eines Sterol-Standardgemisches wurde zu Beginn (1. Messung), während (2. Messung) und am Ende (3. Messung) der Hauptmeßserie durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte mit Cholestan als internem Standard. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen 5 % bei einer Injektion von 56 ng 24-Ethylcholest-5-en-3β-ol, bei

kleineren Substanzmengen ca. 10% und erreichten bei Cholest-5-en-3 β -ol mit 1,5 ng injizierter Menge 15 % (Abb. 25).

2.6.5 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen für die Sterole wurden durch ein Verhältnis zwischen Signal und Rauschen von ca. 2:1 in der Signalhöhe festgelegt. Abb. 26 zeigt ein Signal von 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol an der Nachweisgrenze. Dieses entspricht einer Konzentration im Seewasser von 600 Picogramm je Liter. Die absoluten Nachweisgrenzen für die einzelnen Sterole sind unterschiedlich, da die relative Intensität der Quantifizierungsmassen die Empfindlichkeit des Nachweises bestimmt, betragen jedoch jeweils ca. 500 pg/L Seewasser. Durch die massenfragmentographische Auswertungsmethode konnte das Signal/Rausch-Verhältnis bei Sterolspuren in vielen Fällen verbessert werden.

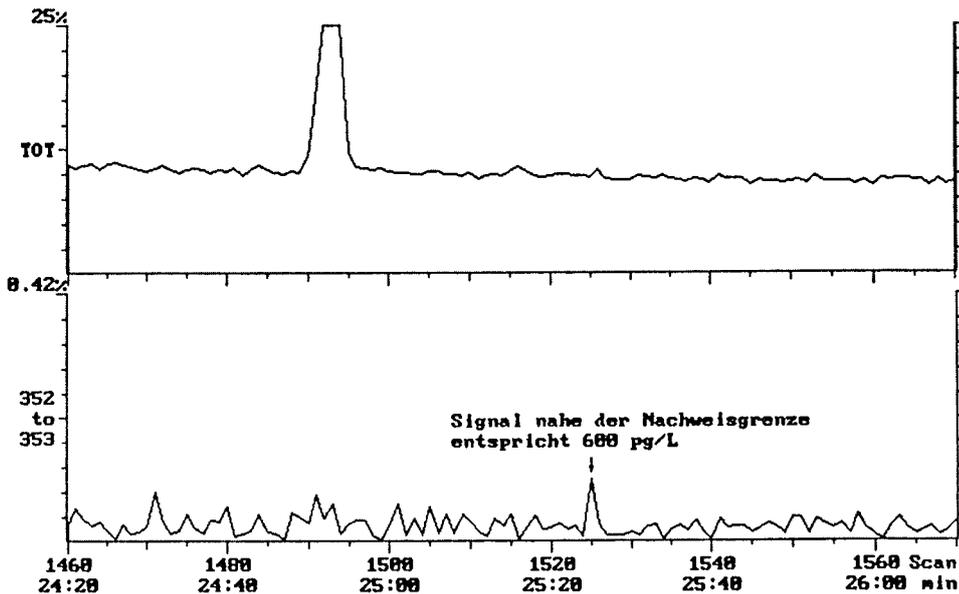


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem Gesamtionenstromchromatogramm und Massenchromatogramm der Fragmentionen m/z 352 und 353, Quantifizierungsmassen für 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol

2.6.6 Genauigkeit

Die Genauigkeit der verwendeten Methode kann hier mit ca. 10-15 % angegeben werden (Abb.25). Diese Genauigkeit entspricht der von anderen Autoren angegebenen für die Untersuchung der Sterole in marinen Proben. Barbier (*et al.*, 1981) gibt 10 % Ungenauigkeit für Analysen der gleichen Wasserprobe an. Gagosian und Nigrelli

(1979) geben 15 % Abweichung an. Die Konzentrationsangaben von Sterolspuren nahe der Nachweisgrenze weisen sicherlich größere Fehler auf. Deren Größe kann nicht exakt angegeben werden, jedoch, durch die Integration bedingt, Werte um 100 % annehmen.

2.6.7 Kontaminationen durch Fremdstoffe

Kontaminationen lassen sich bei der Analyse organischer Spurenstoffe im unteren ppt-Bereich (Nanogramm/L) nicht vermeiden. In der hier beschriebenen Untersuchung traten in zwei Proben Kontaminationen durch siloxanähnliche Substanzen auf. Hierzu ist festzustellen, daß zur Pflege der Dichtungen in den Wasserschöpfern Silikonfett verwendet wird und dessen Anwendung während der Probenahme nicht vollständig unterbunden werden konnte. Phthalate, ubiquitäre Substanzen aus industrieller Produktion, konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Septummateriale des Injektors am Gaschromatographen konnte in einigen Proben nachgewiesen werden. Die massenfragmentographische Auswertung wurde durch die Kontaminationen nicht behindert.

2.6.8 Leerwertsituation

Leerwerte der Analysenprozedur für Wasserproben zeigten keine nachweisbaren Sterole. Auch Verschleppungen im Analysensystem wurden durch Injektion von reinem Hexan und niedrig konzentrierten Tiefenproben nach hochbelasteten Oberflächenproben ausgeschlossen. In Filterproben bestand während der Aufarbeitungsprozedur die Gefahr einer Kontamination mit Cholesterol, aufgrund dessen weiter Verbreitung und dem Vorkommen in menschlicher Haut. Hierbei traten zunächst Kontaminationen auf, die bis zu 3 ng/L Cholesterol in partikulärem Material entsprachen. Nach Anwendung verbesserter Aufarbeitungsmethoden wurden keine Sterole im Leerwert detektiert. Die Phytosterole wurden bei Leerwertmessungen nicht nachgewiesen.

2.6.9 Wiederfindung der internen Standards

In Abbildung 27 sind die Signalflächen der internen Standards aus 65 Proben gezeigt. Die Signalfläche des vor der Messung zuletzt hinzugefügten Standards Decachlorbiphenyl können nur veränderte Injektionsvolumina oder eine geänderte Meßempfindlichkeit des GC/MS-Systems beeinflussen.

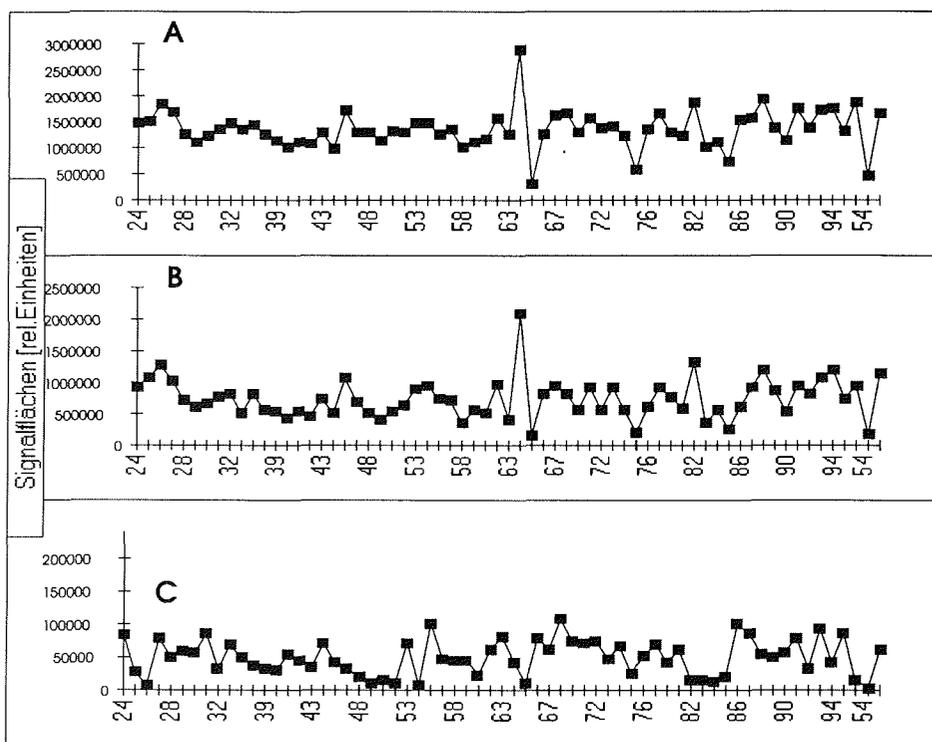


Abbildung 27: Signalflächen der internen Standards, Decachlorbiphenyl (A), Benz[a]anthracen-d₁₂ (B), und Cholesterol-d₆ (C)

Die durch Abweichung vom Injektionsvolumen von 2µl eingeführte Ungenauigkeit liegt erfahrungsgemäß bei nur wenigen Prozent, daher muß die Standardabweichung von 27 % durch unterschiedliche Empfindlichkeit des Analysensystems verursacht sein. Der Vergleich zwischen den Signalflächen von Benz[a]anthracen-d₁₂ (B) und Decachlorbiphenyl (A) zeigt ein weitgehend gleiches Verhalten. Dies bedeutet, daß die nur den Benz[a]anthracen-d₁₂-Standard betreffenden Effekte klein gegenüber den Schwankungen der Meßempfindlichkeit waren.

In Abbildung 28 sind die beiden Standards Benz[a]anthracen-d₁₂ (A) und Cholesterol-d₆ (B) nach Korrektur mit Decachlorbiphenyl gezeigt. Die Signalflächen der beiden Standards wurden hierzu durch die Signalfläche von Decachlorbiphenyl geteilt. Die verbleibenden Effekte müssen beim Benz[a]anthracen-d₁₂ auf Verluste bei der Probenaufarbeitung nach der Extraktion durch Adsorption, Extraktverlust oder bei der Probenüberführung in neue Gefäße zurückzuführen sein. Zusätzlich ist der Cholesterol-d₆-Standard durch die Extraktion und die Silylierung beeinflusst. Die Darstellung zeigt, daß die Wiederfindung beider Standards durch unterschiedliche Effekte kontrolliert wird.

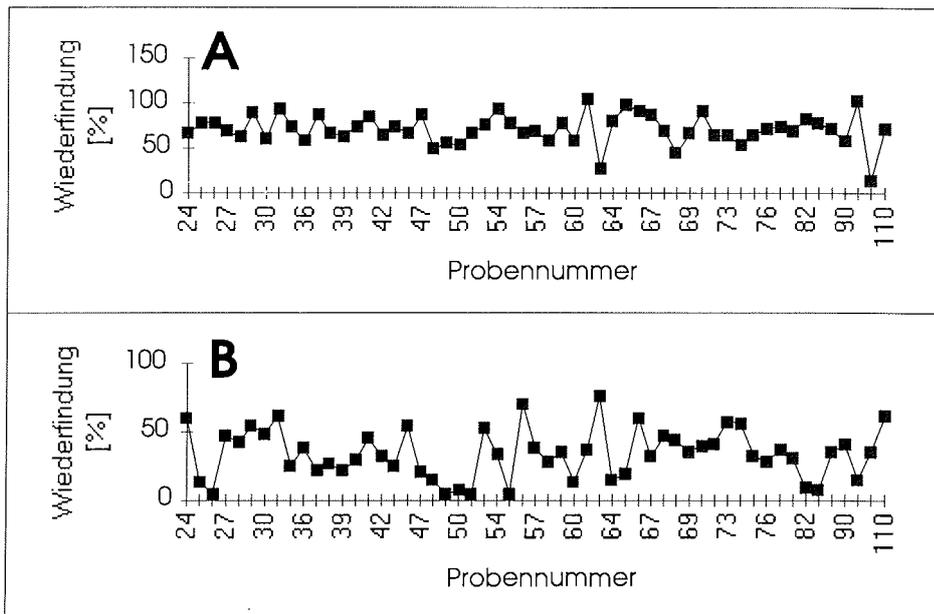


Abbildung 28: Mit Decachlorbiphenyl korrigierte Signalflächen von Benz[a]anthracen-d₁₂ (A) und Cholesterol-d₆ (B)

Die absolute Wiederfindung des internen Standards Cholesterol-d₆ betrug im Mittel 34 ± 53 % der eingesetzten Menge (Abb.28B). Benz[a]anthracen-d₁₂ wurde zu 71 ± 23 % wiedergefunden (Abb.28A). Die Angabe der absoluten Wiederfindungsrate für Decachlorbiphenyl ist, aufgrund eines fehlenden Bezugswertes, nicht möglich.

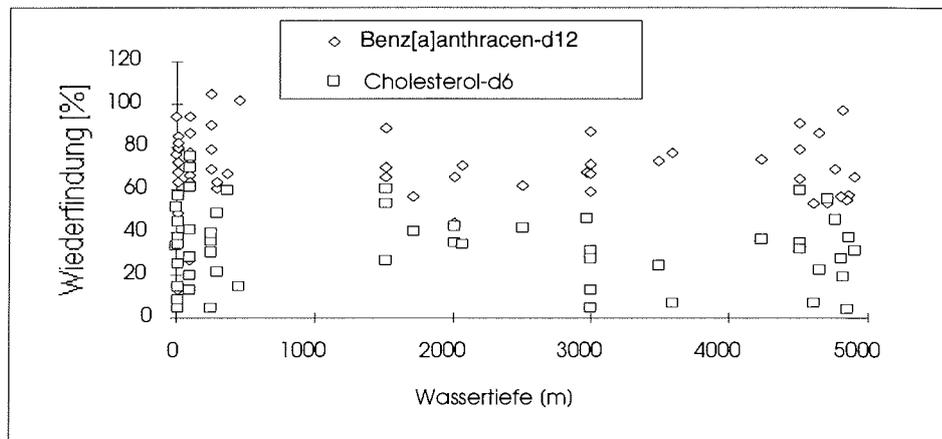


Abbildung 29: Auftragung der Wiederfindungsraten von Benz[a]anthracen-d₁₂ und Cholesterol-d₆ gegen die Wassertiefe

Es ist nun zu prüfen, ob die gefundenen Wiederfindungseffekte durch den Gehalt der Proben an Sterolen oder Fettsäuren beeinflusst werden. So könnte die Silylierung in Gegenwart von hohen Fettsäuregehalten der Oberflächenwasserproben unvollständig

sein. Abb. 29 zeigt jedoch keine Abhängigkeit der Wiederfindungsraten von Benz[a]anthracen-d₁₂ oder Cholesterol-d₆ von der Wassertiefe, obwohl die Sterolkonzentrationen von der Oberfläche bis in 100 m Wassertiefe ihre größte Dynamik erreichen. Die Konzentrationen der Sterole können in den Oberflächenproben um das tausendfache größer als in den Tiefenwasserproben sein.

Der große Anteil des nicht wiedergefundenen Deuterocholesteroles kann durch die unterschiedliche Verteilung zwischen Wasserphase und gelöster organischer Matrix des Seewassers der Extraktion entzogen worden sein. Die unterschiedlichen Wiederfindungsraten des Cholesterol-d₆ würden hierbei unterschiedlich starke hydrophobe Wechselwirkungen mit der DOC-Matrix zeigen (Abschnitt 2.1.6). Daneben besteht die Möglichkeit der unvollständigen Silylierung durch Restwassergehalte in den Proben, die durch Trocknung über Kieselgel nicht entfernt werden konnten, wenn auch der Überschuss an Silylierungsmittel groß war und geringe Wasserspuren nicht stören dürften (Abschnitt 2.3.3). Ebenso kann die freie Hydroxylgruppe der Sterole zu Adsorption an Oberflächen geführt haben. Hierbei wäre eine geringere Variabilität in Oberflächenwasserproben mit ihrem hohen Sterolgehalt zu erwarten. Daneben kann natürlich eine Kombination der verschiedenen Effekte zu der starken Variabilität geführt haben.

Die gefundenen Effekte zeigen deutlich die Problematik der Quantifizierung von Spurenstoffen durch interne oder externe Kalibrierungsverfahren ohne Isotopenmarkierung. Die hier angewandte Stabilisotopenverdünnungsmethode gewährleistet auch bei stark wechselnden Wiederfindungsraten des internen Standards die Korrektheit der ermittelten Sterolkonzentrationen.

3. Identifizierung der Sterole

Die Identifizierung der im Meerwasser, in partikulärem Material sowie in Algen vorkommenden Trimethylsilylsterole erfolgte durch Vergleich mit einzelnen, authentischen Standardsubstanzen, durch Retentionszeit- und Massenspektrenvergleich mit Literaturangaben (Smith 1982, Smith 1989, Boon 1979) sowie den Spektrenbibliotheken NIST/EPA/MSDC Mass Spectral Database (National Institute of Standards and Technology, USA) und Wiley Registry of Mass Spectral Data, 5. Auflage (Palisade Corporation, Newfield, USA) und Interpretation der Massenspektren (Wyllie, 1977, Brooks *et al.*, 1968, Rahier, 1989, Budzikiewicz *et al.*, 1967). Spektren vieler mariner Sterole sind nicht in den oben genannten massenspektrometrischen Spektrenbibliotheken vorhanden. Referenzsubstanzen der marinen Sterole waren nur teilweise zugänglich. Der Vergleich von jeweils 5 bis 11 charakteristischen und intensiven Signalen mit in der Literatur beschriebenen Spektren erlaubte jedoch, gemeinsam mit dem Retentionszeitvergleich, in fast allen Fällen die zweifelsfreie Identifizierung der Sterole.

Die Identifizierung der marinen Sterole wurde an verschiedenen Oberflächenproben vorgenommen, um aufgrund der hohen Konzentrationen Spektren mit ausreichenden Signalintensitäten zu erhalten. Die Quantifizierung in allen Proben wurde an den dreizehn häufigsten Sterolen vorgenommen (s.o.). Andere Sterole konnten zwar, speziell in Algen und Sedimentproben, identifiziert werden, wurden jedoch nicht in allen Proben quantitativ ausgewertet, da ihre Konzentration nur in wenigen Fällen über der Nachweisgrenze lag. Abb. 30 zeigt den Ausschnitt eines Gesamtionenstromchromatogrammes mit Zuordnung der identifizierten Sterole.

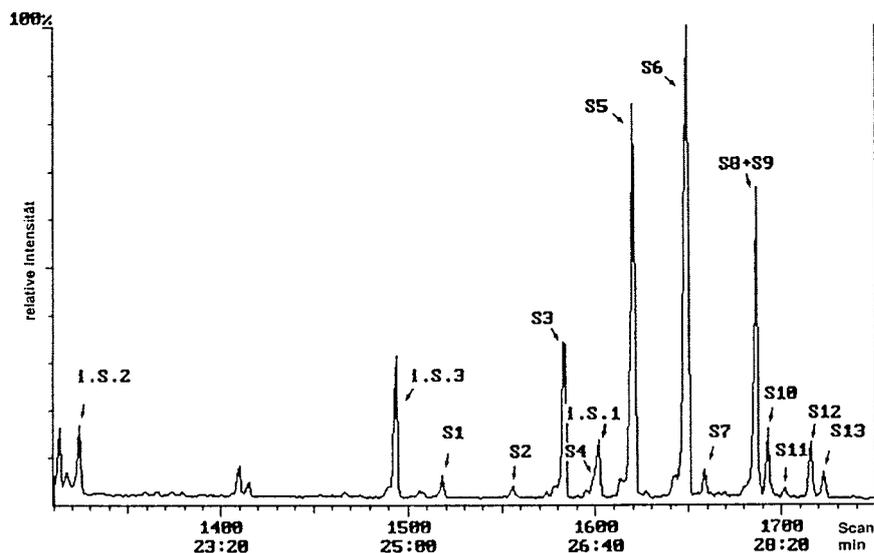


Abbildung 30: Ausschnitt aus dem Gesamtionenchromatogramm der Probe 54a:

i.S.2: Benz[a]anthracen-d₁₂; i.S.3: Decachlorbiphenyl; S1: 24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol; S2: 27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol; S3: Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol; i.S.1: Cholest-5-en-3 β -ol-d₆; S4: Cholest-5-en-3 β -ol; S5: 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol; S6: 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol; S7: 24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol; S8: 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol; S9: 24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol; S10: 24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol; S11: (24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol); S12: (24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol); S13: (4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol)

3.1 Retentionszeiten

Die Retentionszeiten der Trimethylsilylsterole veränderten sich nur bei extrem hoher Probenkonzentration durch Säulenüberladung, sonst im Verlaufe einer Meßserie, d.h. bei konstanten Chromatographiebedingungen, nicht. Die Kombination aus Retention und Spektrum erlaubte jedoch immer eine eindeutige Zuordnung. Die Retentionszeit betrug zwischen 25 und 30 min für die verschiedenen TMS-Sterole. Um die Angabe des Retentionsverhaltens unabhängig von Veränderungen der Retentionszeit zu machen, sind im Folgenden die Retentionszeiten von marinen Sterolen und Referenzsubstanzen relativ zu Cholest-5-en-3 β -ol angegeben. Die entstehenden Retentionsindices sind in Tabelle 3 angegeben. Diese sind jedoch abhängig von der Säulenphase, dem Temperaturprogramm, etc., so daß ein direkter Vergleich der Indices mit den Daten anderer Autoren nur bedingt möglich ist (Pacakova, 1992).

Die gaschromatographische Trennung der Sterole erfolgt auf der niedrigpolaren Carboran-Siloxan-Phase in erster Priorität nach dem Dampfdruck der Verbindungen. Dies bedeutet, daß die Substanzen im wesentlichen mit steigendem Molekulargewicht später eluieren. Mit zunehmender Anzahl der Doppelbindungen erfolgt trotz Verringerung des Molekulargewichtes stärkere Retention. Der Einfluß auf die Retentionszeit durch das Vorhandensein einer Doppelbindung in Position 22 ist

deutlich größer als der durch eine Doppelbindung in Position 24(28). Die Elutionsreihenfolge unterscheidet sich nicht von der einer unpolaren (z.B.: OV-1) Säule (Smith, 1982), daher konnte die Unterscheidung von E/Z-Isomeren aus Retentionszeitvergleichen abgeleitet werden. Teilweise ungenügende Trennung der Sterole störte die massenfragmentographische Auswertung nicht.

Tabelle 3: Retentionsindices der Trimethylsilylsterole relativ zu Trimethylsilylcholesterol
[Säule: HT-5 (Firma SGE), 60°C, 1 min, 10°C/min, 350°C 5 min]

Nr.	Sterole	Retentionsindices (+/- 0,002)
S1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,946
S2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,983
S3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	0,988
S4	Cholest-5-en-3 β -ol	1,000
S5	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,012
S6	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	1,029
S7	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	1,034
S8	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	1,051
S9	24-Ethylcholesta-5,24(28)(E)-dien-3 β -ol	1,052
S10	24-Ethylcholesta-5,24(28)(Z)-dien-3 β -ol	1,056
S11	(24-Propylcholesta-5,24(28)(E/Z)-dien-3 β -ol)	1,063
S12	(24-Propylcholesta-5,24(28)(E/Z)-dien-3 β -ol)	1,070
S13	(4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol)	1,075
Nicht quantifizierte Sterole und Referenzsubstanzen		
S14	Cholestan	0,925
S15	5 β -Cholestan-3 β -ol	0,980
S16	Cholestan-3 β -ol	1,006
S17	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	1,012
S18	24-Methylcholesta-22-en-3 β -ol	1,017
S19	24-Methylcholesta-5,7,22-trien-3 β -ol	1,026
S20	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	1,031
S21	24-Ethylcholesta-5,7,22-trien-3 β -ol	1,050
S22	4 α -23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol	1,070
S23	4 α -23,24-Trimethylcholestan-3 β -ol	1,086

3.2 Massenspektrometrische Identifizierung der Sterole

Im folgenden sollen nun die massenspektroskopischen Fragmentierungen und die zugrundeliegenden strukturellen Eigenschaften der Sterole diskutiert werden. Die jeweils intensivsten Massen der Sterolmassenspektren sind in Tabelle 4 aufgelistet. Auch die Spektren von Referenzsubstanzen werden hier aus Vergleichsgründen zur Strukturaufklärung der marinen Sterole aufgelistet. Cholestan wurde hinzugefügt um den deutlichen Einfluß der Hydroxylgruppe auf das Fragmentierungsverhalten zu zeigen.

3.2.1 Fragmentierung des Grundgerüsts

Durch die Trimethylsilylierung tritt im Spektrum der silylierten Sterole m/z 73 als intensives Fragment auf. Hierbei handelt es sich um einfache Abspaltung der Trimethylsilylgruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$. Das Signal bei m/z 75 stellt $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}^+\text{H}$ dar (Brooks 1968). Das Molekülion ist bei den Trimethylsilylderivaten der Sterole fast immer zu beobachten. Die Entstehung des Signals bei m/z 129 kann durch den in Abb.31a gezeigten Mechanismus erklärt werden, da eine Deuterierung an C-4 keinen Einfluß auf dieses Signal hat. Hierzu wurden am Kohlenstoffatom C-4 durch chemische Synthese zwei Deuteriumatome eingeführt. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung bildete sich trotzdem das Fragmentation m/z 129, d.h. die Deuteriumatome und somit auch C-4 verblieben beim Restgerüst (Diekman und Djerassi, 1967). Daneben besteht die Möglichkeit der Ladungserhaltung am Grundgerüst unter Abspaltung eines neutralen Radikales der Masse 129 (Budzikiewicz *et al.*, 1967). Wie in Abb. 31b gezeigt, erfolgt hierbei eine Ladungsstabilisierung durch eine benachbarte Doppelbindung. Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, daß bei Substitution an C-4 durch eine oder zwei Methylgruppen das M^+-129 Fragment an Intensität zunimmt, während das m/z 129 Fragment abgeschwächt wird. Die zusätzlichen Isomerieeffekte durch die Methylgruppen stabilisieren hierbei den Ladungserhalt am Grundgerüst. Dieses Fragment ist für die Sterole mit Doppelbindung in Position 5 charakteristisch und kann daher als selektiver Marker für diese Komponentengruppe betrachtet werden.

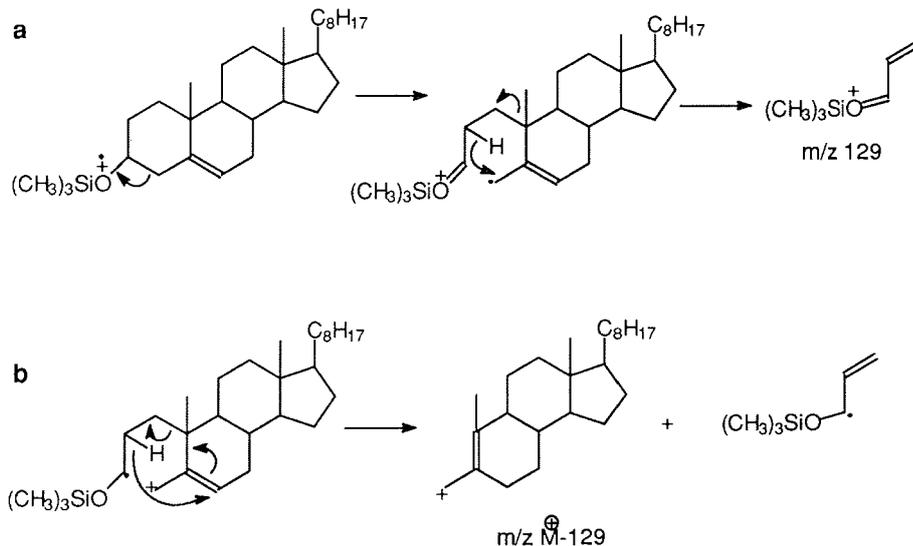


Abbildung 31: Bildung der Fragmente m/z 129 (a) und M^+-129 (b) aus Sterolen mit Doppelbindung in Position 5.

Nicht vorhanden ist die M^+-129 Abspaltung, dem Bildungsmechanismus entsprechend, bei im Ring gesättigten Verbindungen (Sterole S14, S15, S16, S18, S22, S23). Auch mehrfach im Grundgerüst ungesättigte Sterole (S19, S21) zeigen sie nicht. Daneben können auf diese Weise in Position 5 ungesättigte Sterole von in Position 7 ungesättigten Sterolen unterschieden werden (Rahier, 1989). Das in den vorliegenden Untersuchungen meist intensivste Signal (Basispeak) entsteht durch Abspaltung von

Trimethylsilanol $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ und führt zur Bildung des Fragmentes M^+-90 . Dies gilt für alle quantifizierten Sterole außer S9, S10, S11 und S12. Von Bedeutung sind ebenfalls die durch Methylgruppenabspaltungen entstehenden Fragmente. Diese wurden durch Untersuchungen an deuteriertem Cholesterol von Wyllie *et al.* (1977) an den angularen C-18 und C-19 Methylgruppen beobachtet. Sie führen beim M^+ und beim M^+-90 Signal zu einem zusätzlichen, um 15 Masseneinheiten kleineren Fragment das bei allen Sterolen beobachtet werden kann.

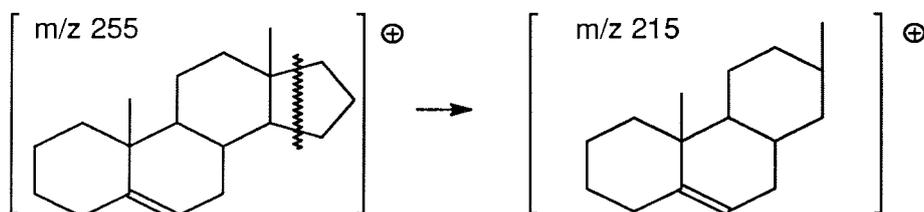


Abbildung 32: Fragmentierung eines einfach ungesättigten Sterolgerüsts.

Ein Fragmentation von m/z 255 bei einfach ungesättigtem Grundgerüst (Sterole S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S20) entsteht bei Abspaltung der derivatisierten Hydroxylgruppe und der Seitenkette an C-17. Entsprechend wird m/z 257 bei gesättigtem (Sterole S15, S18), bzw. m/z 253 bei doppelt ungesättigtem Gerüst (Sterole S19, S21) gebildet. Abweichungen stellen hierbei die Sterole S17, S9, S10, S11 und S12 dar. Cholesta-5,24-dien-3 β -ol (S17) liegt als Referenzsubstanz vor, d.h. die Struktur ist bekannt, jedoch ist das Signal bei m/z 253 deutlich größer als das bei m/z 255 aufgrund der Doppelbindung in Position 5 erwartete. Derartige Unterschiede können durch die Verschiebung von Wasserstoffatomen während der Fragmentierungsreaktion hervorgerufen werden und hängen von den genauen Meßbedingungen ab, wie z.B. dem Ionenquellendruck und der Ionenquellentemperatur. Die vier anderen Sterole zeigen alle das Merkmal eines gesättigten Grundgerüsts (m/z 257), obwohl die Identität von S9 als im Grundgerüst einfach ungesättigtes Sterol durch ein Bibliotheksspektrum eindeutig geklärt ist. Dies ist ein Hinweis auf die strukturelle Verwandtschaft dieser Sterole. Wird zusätzlich der D-Ring gespalten (Abb.32), beträgt das Masse/Ladung-Verhältnis des Fragmentions m/z 213 einem einfach ungesättigten Grundgerüst (Sterole S1, S2, S5, S6, S20, S7, S9, S10, S11, S12), bzw. m/z 215 bei einem gesättigten (Sterole S15, S16, S18) oder m/z 211 bei einem doppelt ungesättigten Gerüst (Sterol S19, S21). Teilweise treten jedoch Kombinationen dieser Fragmentionen auf, so daß diese keinen eindeutigen Beweis für den Sättigungsgrad des Grundgerüsts darstellen. Strukturelle Veränderungen durch Substitution am Grundgerüst zeigen ein stark von der bisherigen Beschreibung abweichendes Fragmentierungsschema. Beispiele hierfür sind die unten diskutierten Sterole S22 und S13.

3.2.2 Einfluß der Seitenkette auf die Fragmentierung

Ist aufgrund der bisher beschriebenen Spektrenmerkmale die Identität der Sterole bezüglich der 3 β -OH Gruppe und des Grundgerüsts geklärt, so sollen nun die Strukturunterschiede in der Seitenkette diskutiert werden. Wichtigster Hinweis ist hierbei das Molekülion, da es bei gleichbleibendem Grundgerüst die Größe der

Seitenkette angibt. Variationen treten durch das Hinzukommen eines oder mehrerer Kohlenstoffatome mit je zwei Protonen (14 Masseneinheiten) bzw. unterschiedlichen Sättigungsgrad der Seitenkette (2 Masseneinheiten) auf.

Die Abspaltung der gesamten Seitenkette als geladenes und somit detektiertes Fragment kann deutlich in den Sterolen S1 (Fragmentation m/z 97), S2 und S3 (Fragmentation m/z 111) beobachtet werden. Diese Fragmentierung entsteht durch die Allylsplattung zwischen Seitenkette und Grundgerüst (Abb. 33). Die Intensität des Fragmentes m/z 255 (bzw. m/z 253 oder m/z 257) wird durch die Lage der Doppelbindung in der Seitenkette moduliert. Bei einer Doppelbindung in Position 22 ist das Fragment besonders intensiv, es kann hierbei 80 % des Basispeaks erreichen, während es sonst deutlich schwächer, ca. 20 % des Basispeaks, ist. Eine Doppelbindung in Position 24(28) führt durch McLafferty-Umlagerung zu einer Allylsplattung der 22-23 Bindung (Gilpin und McLafferty 1957) und zur Abspaltung eines Alkens.

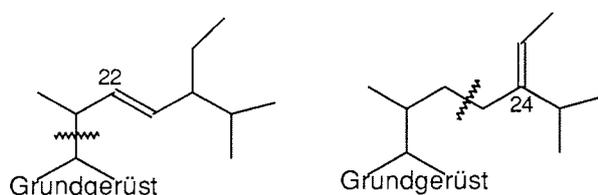


Abbildung 33: Bindungsspaltung in der Sterolseitenkette bei Doppelbindung in Position 22 oder 24(28)

Das starke Fragment m/z 386 in den Fragmentierungsmustern der Sterole S6, S9, S10, S11 und S12 ist daher Hinweis auf eine Doppelbindung in Position 24(28). Diese Interpretation wird von Literaturangaben (Sterole S9 und S10, Smith, 1982) und einem Bibliotheksspektrum (Sterol S9) unterstützt. Das Auftreten der Fragmentationen m/z 296 und m/z 281 wird durch zusätzlichen Verlust der derivatisierten Hydroxylgruppe verursacht. Nicht aufgrund ihrer Massenspektren unterscheidbar sind jeweils die Sterolpaare S2 und S3, S9 und S10 sowie S11 und S12. Wie der Retentionszeitvergleich mit Smith (1982) zeigt, handelt es sich bei S2 und S3 um Strukturisomere, die sich durch unterschiedliche Anordnung einer Methylgruppe in der Seitenkette unterscheiden. Ebenfalls im Vergleich mit den Daten von Smith et al. (1982) kann die Identität der Sterole S9 und S10 als E/Z-Konfigurationsisomere an der Seitenkettendoppelbindung angenommen werden. Durch die um ein Kohlenstoffatom verlängerte Seitenkette unterscheiden sich die Sterole S11 und S12 von diesen. Die Stellung der zusätzlichen Methylgruppe läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht bestimmen. So sind die Massenspektren von 24,26,27-Trimethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol, 24,26,26-Trimethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (NIST/EPA/MSDC Mass Spectral Database (National Institute of Standards and Technology, USA)) und 24-n-Propylcholesta-5,24(28)-3 β -ol, drei Verbindungen, die sich nur durch die Position einer Methylgruppe in der Seitenkette unterscheiden, identisch. Auch 22(23)-Methylen-23,24-dimethylcholest-5-en-3 β -ol (Gorgosterol) besitzt eine identische Summenformel, in den Massenspektren ist jedoch die Intensitätsverteilung charakteristischer Fragmente unterschiedlich. Da 24-n-Propylcholesta-5,24(28)-3 β -ol durch Rohmer *et al.* (1980) als Bestandteil einer marinen Alge gefunden wurde, besteht die Möglichkeit, daß die hier gefundenen Sterole die gleiche Struktur besitzen. In der hierbei beschriebenen *Chrysophyceae* wurde das 24(E)-Isomer des 24-n-Propylcholesta-5,24(28)-3 β -ol gefunden. Durch Moldowan *et al.* (1990) wurde das vermutlich hieraus entstandene

gesättigte Molekül n-Propylcholestanol in Sedimentproben gefunden. *Chrysophyceen* Cysten wurden in antarktischen Meereis nachgewiesen (Bartsch, 1989). Die Zuordnung der E- und Z-Isomeren zu den gefundenen Sterolen ist möglich, aber unsicher. Die Retentionsindices für eine unterschiedliche Doppelbindungsisomerie bei S9 und S10 liegen um 0,004 Einheiten auseinander, während bei S11 und S12 0,007 Einheiten dazwischenliegen. Bei Smith *et al.* (1982) liegen die Sterole S9 und S10 um 0,008 Einheiten auseinander, während die E- und Z-Isomere der in Position 5 gesättigten Moleküle sich um 0,006 Einheiten im Retentionsindex unterscheiden. Da bei gleichen Strukturveränderungen im Molekül eine ähnliche Veränderung der Retentionszeit zu erwarten ist, sollten S11 und S12, falls E/Z-Isomerie vorliegt einen geringeren Retentionsunterschied aufweisen. Anstelle einer E/Z-Isomerie kann daher auch eine Konstitutionsisomerie in der Seitenkette vorliegen.

Ebenso ist die Identität des Steroles S13 nicht vollständig geklärt. Retentionsindexbereich und Fragmentierungsmuster entsprechen einem in Sedimenten der namibischen Schelfregion beschriebenen Sterol (Smith, 1982). Hierbei liegt ein von den anderen Sterolen deutlich verschiedenes Fragmentierungsmuster vor. Das Molekül weist auf eine einfach ungesättigte C₃₀-Struktur hin. Die Fragmentionen m/z 269 und m/z 227 zeigen ein einfach ungesättigtes Grundgerüst mit einer zusätzlichen Methylgruppe am C-4 an (Smith, 1982). Auch die hohe Intensität des Molekülions weist auf eine gesättigte Seitenkette hin. Das Massenspektrum dieses Sterols unterscheidet sich deutlich von einem durch Nichols (1990) beschriebenen C₃₀-Sterol antarktischer Diatomeen, mit den charakteristischen Massen 500, 388, 359, 281 und 271 m/z, welches hier nicht nachgewiesen wurde. Eine mögliche Strukturformel des Steroles wäre 4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol. Dies wird durch das Auftreten von 4-Methyl-24-ethylcholestan-3 β -ol in marinen Organismen unterstützt (Withers, 1983). Die Position der Doppelbindung ist hierbei jedoch nicht sicher, ebenso wie die Konstitution der Seitenkette unterschiedlich sein kann. Die Strukturvorschläge für die C₃₀-Sterole werden daher in den Tabellen eingeklammert dargestellt.

Auch die Identität von Sterol S21 konnte nicht sicher geklärt werden. Eine Substitution in Position C-24 durch eine Ethylgruppe, statt wie beim 24-Methylcholesta-5,7,22-trien-3 β -ol (S19) durch eine Methylgruppe, ist anzunehmen. Diese Sterole, S19 und S21, sind typische Sterole aus Pilzen und wurden hier zum Spektrenvergleich aufgeführt.

Nr.	Trimethylsilylsterole	Charakteristische Massen [m/z] (relative Intensität [%])
S1	24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	442(85), 427(20), 352(100), 337(50), 313(90), 255(70), 213(20), 129(70), 97(80)
S2	27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	456(70), 441(10), 366(60), 351(30), 327(40), 301(100), 255(30), 213(20), 129(30), 111(20)
S3	Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol	456(80), 441(20), 366(100), 351(55), 327(90), 255(80), 215(30), 129(80), 111(80)
S4	Cholest-5-en-3 β -ol	458(40), 443(15), 368(70), 353(50), 329(100), 301(10), 255(20), 129(50)
S5	24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	470(60), 455(25), 380(40), 365(20), 341(20), 255(40), 213(20), 129(100)
S6	24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	470(30), 455(25), 386(70), 381(50), 366(40), 343(65), 296(50), 281(30), 257(20), 213(30), 129(100)
S7	24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol	484(95), 469(15), 394(95), 379(40), 355(60), 255(80), 213(25)
S8	24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol	486(60), 471(20), 396(90), 381(50), 357(100), 329(10), 303(10), 275(15), 255(20), 129(65)
S9	24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol	484(15), 469(10), 386(100), 371(15), 355(25), 296(70), 281(20), 257(25), 213(15), 129(50)
S10	24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol	484(10), 469(8), 386(100), 371(15), 355(15), 296(70), 281(30), 257(25), 213(15), 129(50)
S11	(24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol)	498(10), 483(8), 386(100), 371(15), 296(65), 281(30), 257(30), 213(15), 129(20)
S12	(24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol)	498(10), 483(8), 386(100), 371(15), 296(70), 281(50), 257(30), 213(15), 211(15), 129(50)
S13	(4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3 β -ol)	500(100), 485(15), 410(10), 395(25), 359(5), 269(20), 243(20), 227(25)
Nicht quantifizierte Sterole und Referenzsubstanzen		
S14	Cholestan	372(80), 357(90), 315(5), 262(10), 232(10), 217(100), 203(15)
S15	5 β -Cholestan-3 β -ol	460(4), 445(4), 403(8), 370(80), 355(50), 257(20), 215(40), 75(100)
S16	Cholestan-3 β -ol	460(20), 445(30), 403(10), 370(15), 355(20), 215(35)
S17	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol	456(40), 441(25), 366(50), 351(20), 343(60), 327(50), 253(20), 129(100)
S18	24-Methylcholest-22-en-3 β -ol	472(80), 457(40), 374(50), 345(80), 257(100), 215(20)
S19	24-Methylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol	468(10), 453(3), 368(15), 363(70), 337(60), 253(30), 211(40)
S20	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol	472(40), 457(10), 382(80), 367(40), 343(100), 315(5), 289(5), 255(20), 213(10), 129(65)
S21	24-Ethylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol	482(20), 467(5), 382(25), 377(70), 351(60), 253(40), 211(50)
S22	4 α -23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol	500(6), 485(4), 388(6), 359(20), 271(25)
S23	4 α -23,24-Trimethylcholestan-3 β -ol	502(6), 487(8), 412(20), 397(15), 372(30), 261(40), 229(35)

Tabelle 4: Fragmentierungen der Trimethylsilylsterole
(Finnigan MS 1020, 70 eV Elektronenstoßionisation, 70°C Ionenquellentemperatur)

4. Sterolverteilung im Oberflächenwasser

4.1 Sterolverteilung in unterschiedlichen Meeresgebieten

Im Rahmen der Untersuchung von Sterolkonzentrationen und Sterolmustern im Meerwasser sollte zunächst die Verteilung der Sterole in ozeanographisch und biologisch unterschiedlichen Gebieten gemessen werden.

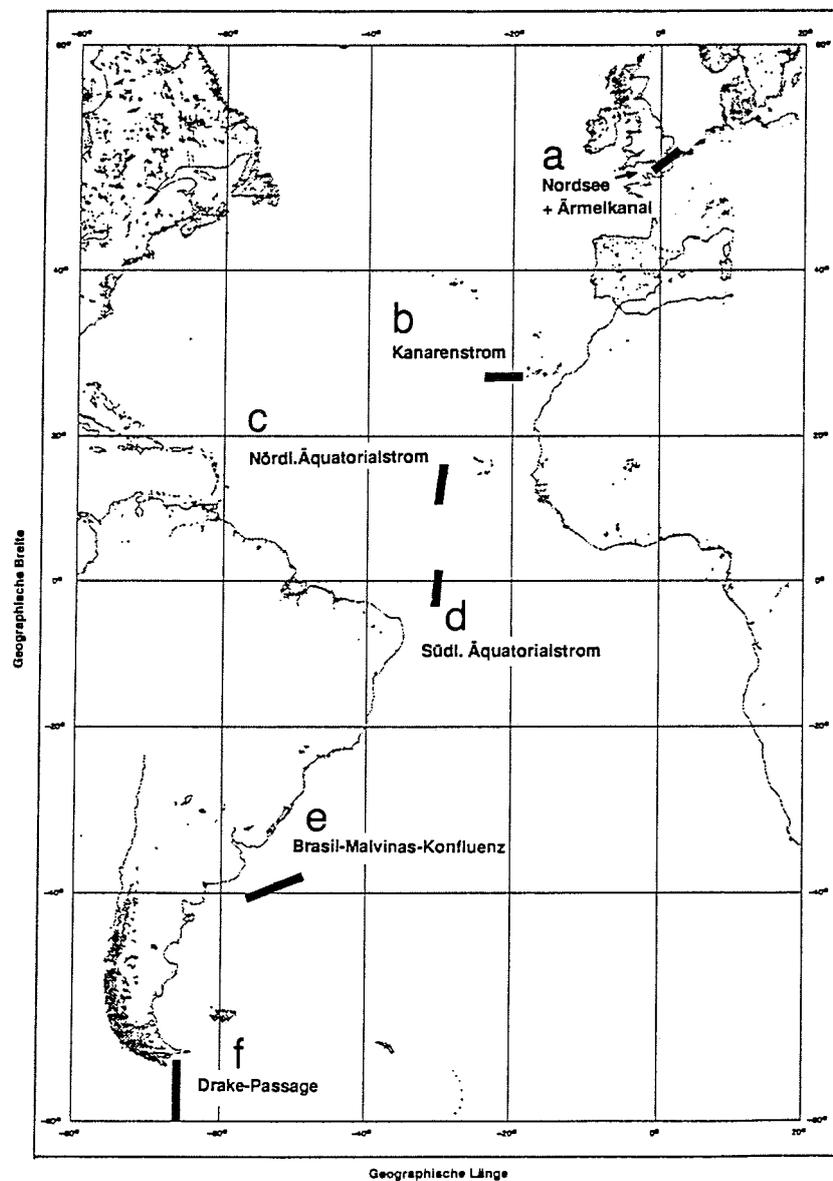


Abbildung 34: Darstellung der Probennahmen im Atlantik während ANT X/1a+b, die schwarzen Balken stellen die Schnittprobenahmen dar und sind mit den Namen der beprobten Meeresregion beschriftet.

4.1.1 Atlantik

Zur Untersuchung der Sterolkonzentrationen im Oberflächenwasser von Nordsee und Atlantik diente die Expedition ANT X/1a+b. In deren Verlauf konnten Proben im Ärmelkanal, verschiedenen Gebieten des offenen Atlantik sowie in Frontensystemen des Südatlantik genommen werden. Abb.34 zeigt die Probenahmegebiete. Es wurden jeweils Durchschnittsprobenahmen durch ständige Extraktion vom fahrenden Schiff durchgeführt. Die Auswertung ergibt hierbei die durchschnittliche Konzentration im beprobten Bereich. Die Proben wurden bereits an Bord mit einem transportablen GC/MS-System gemessen, um die weitere Probenahmestrategie zu optimieren.

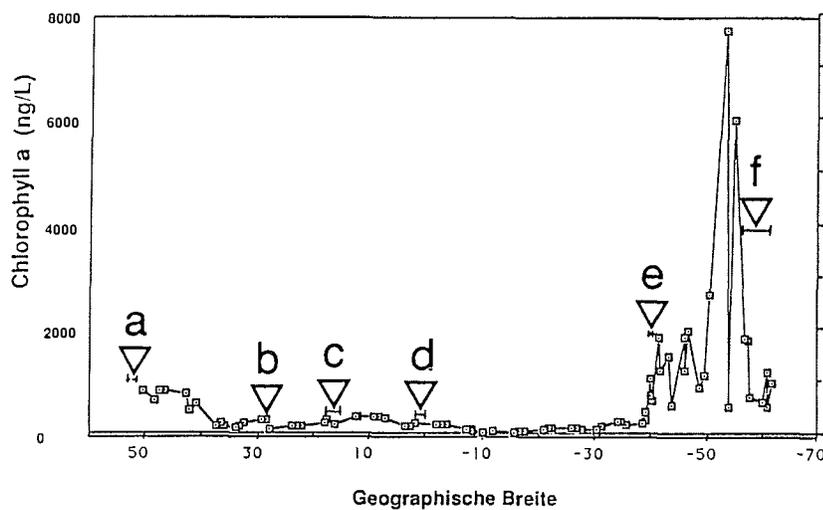


Abbildung 35: Chlorophyllkonzentrationen im Oberflächenwasser (10 m Tiefe) des Atlantiks, die Dreiecke zeigen die Probenahmeregionen an (Quelle: G.-O.Kirst, Universität Bremen, FB Biologie)

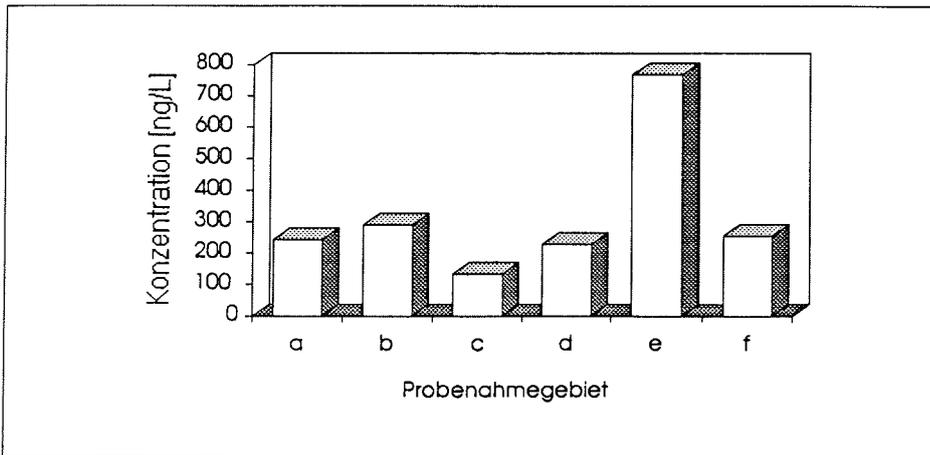


Abbildung 36: Gesamtsterolkonzentration in verschiedenen Gebieten des Atlantik. (a) Nordsee und Ärmelkanal, (b) Kanarenstrom, (c) Nördlicher Äquatorialstrom, (d) Südlicher Äquatorialstrom, (e) Brasil-Malvinas-Konfluenz, (f) Drake-Passage

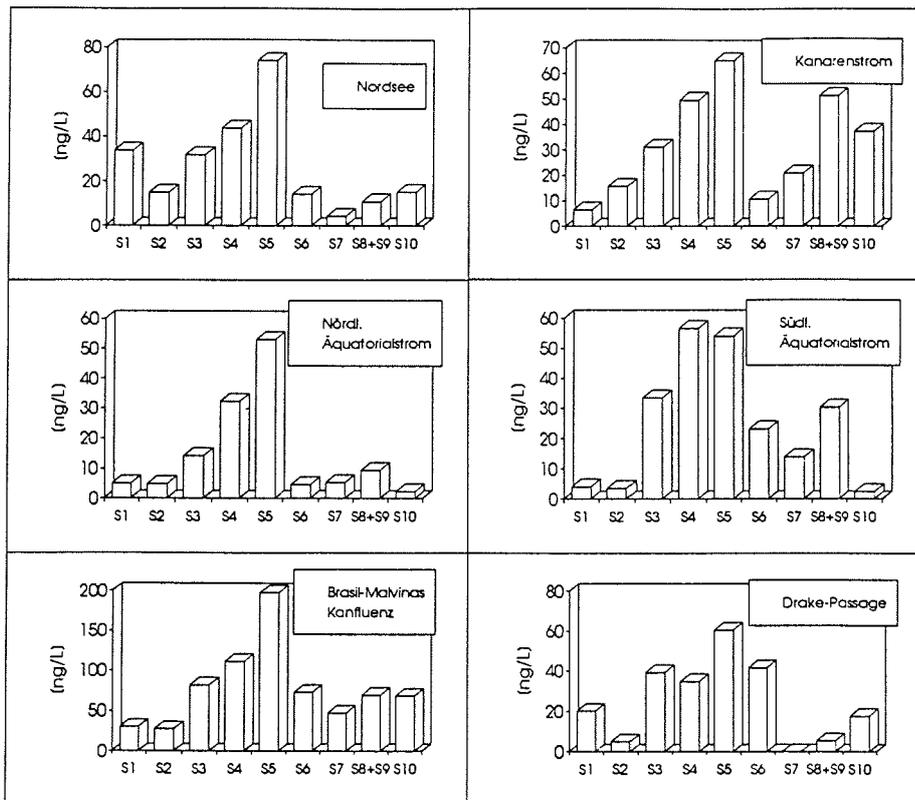


Abbildung 37: Sterolmuster der Schnittproben aus Nordsee und Atlantik. Die angegebenen Konzentrationen wurden aus Gesamtionenchromatogrammen mit Benz[a]anthracen-d₁₂ als internem Standard ermittelt.

Die großskalige Untersuchung zeigt von der Nordsee bis in den Südatlantik ähnliche Sterolmuster. In den gleichförmigen Gebieten des offenen Atlantik ist die biologische Aktivität gering und gleichförmig (Abb.35). Dies zeigt sich auch in den ermittelten Sterolkonzentrationen (Abb.36, 37), wenn auch die ermittelten Sterolkonzentrationen durch die Auswertung über die Gesamtionenchromatogramme nicht direkt mit den unten beschriebenen, massenfragmentografisch ermittelten Konzentrationen verglichen werden können. Andere als die hier ausgewerteten Sterole konnten nicht nachgewiesen werden. Die Sterole S8 und S9 wurden als Summe ausgewertet. Im Bereich der Brasil-Malvinas-Konfluenz steigen die Sterolkonzentrationen auf den ca. dreifachen Wert der anderen Regionen. Auch die Chlorophyllkonzentration zeigt in diesem Gebiet ozeanographischer Fronten ihr Maximum.

4.1.2 Ozeanographische Frontensysteme

Ausgehend von der Beobachtung einer erhöhten Sterolkonzentration in ozeanographischen Frontensystemen, wie z.B. der Brasil-Malvinas-Konfluenz, wurde nun während der Expedition ANT X/7 eine deutlich höher aufgelöste Probenahme im zirkumpolaren antarktischen Frontensystem vorgenommen (Abb.38). Dabei wurden, wie Abb.39 zeigt innerhalb kurzer Zeit mehrere ozeanographische Fronten durchquert. Die Wassertemperatur sank hierbei auf 1000 km Strecke insgesamt um 15 °C. Der stärkste Gradient betrug 8°C auf ca. 30 km Strecke. Chlorophyllmessungen zeigen die hohe biologische Aktivität in diesem Gebiet.

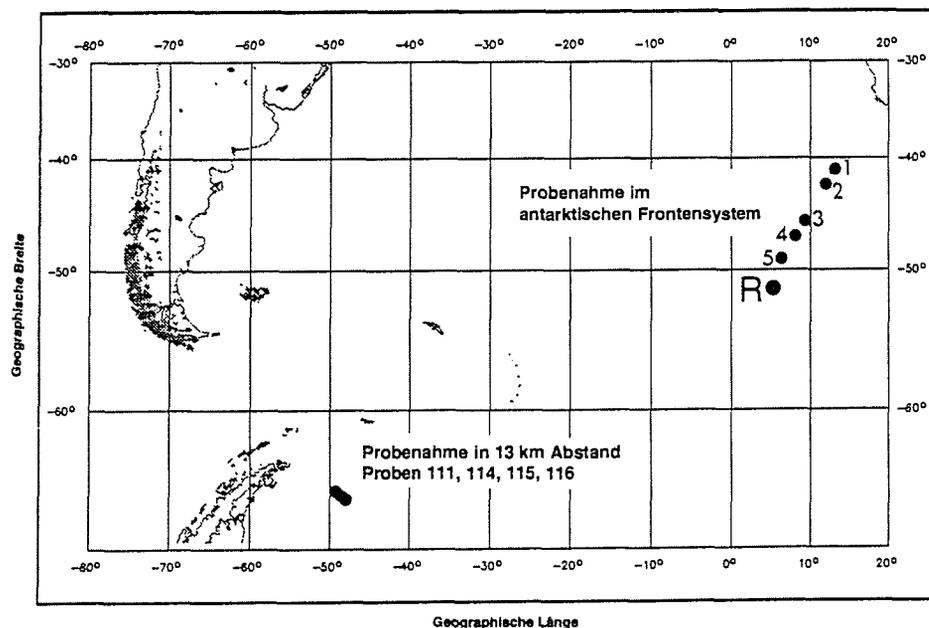


Abbildung 38: Expeditionsgebiet während ANT X/7 mit eingezeichneten Probenahmen im antarktischen Frontensystem und im nordwestlichen Weddellmeer. Die Oberflächenwasserproben sind mit den Probennummern gekennzeichnet. Mit R ist eine Referenzstation im Bereich des Zirkumpolarstromes bezeichnet.

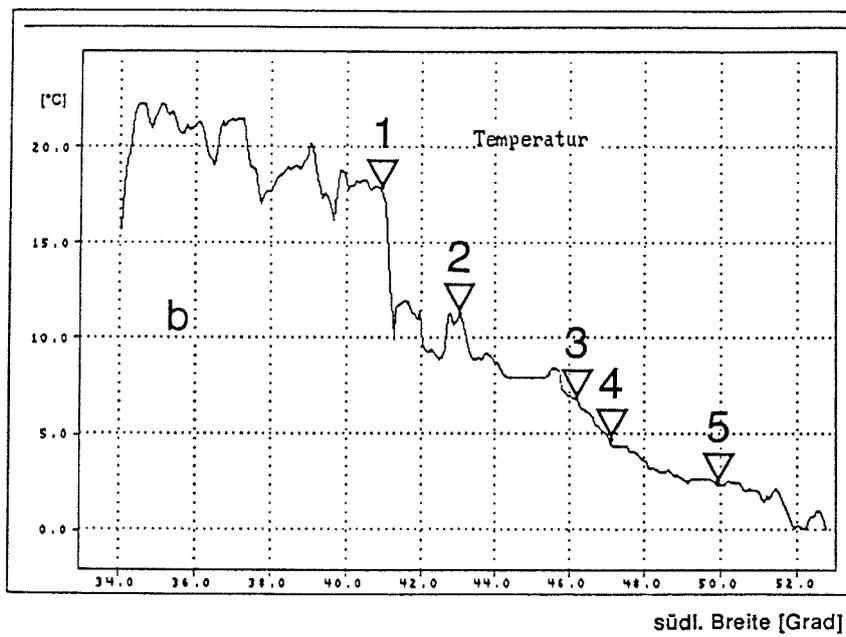
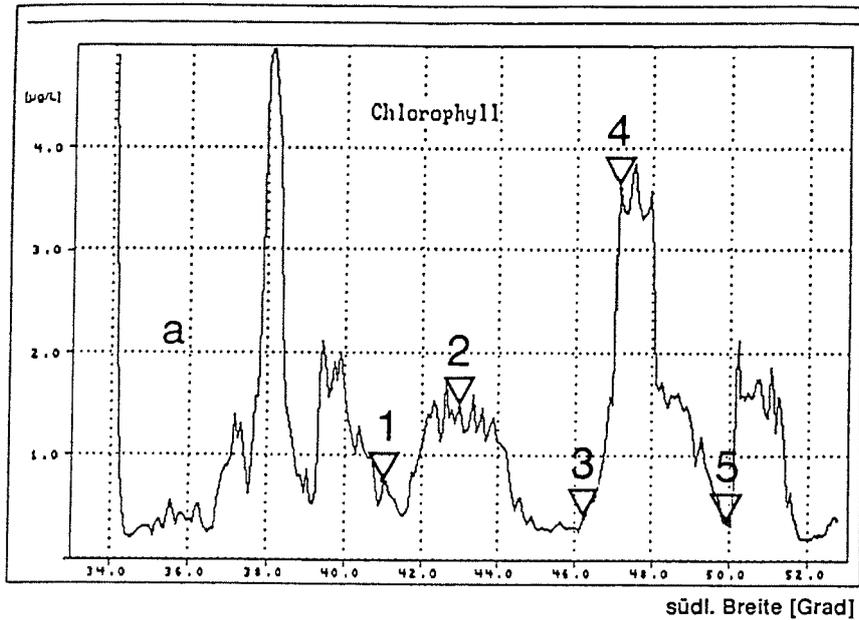


Abbildung 39: Chlorophyll- (a) und Temperaturprofil (b) im antarktischen Frontensystem, die Dreiecke markieren die Probenahmeorte (Quelle: G.Krause, AWI-Meeresphysik)

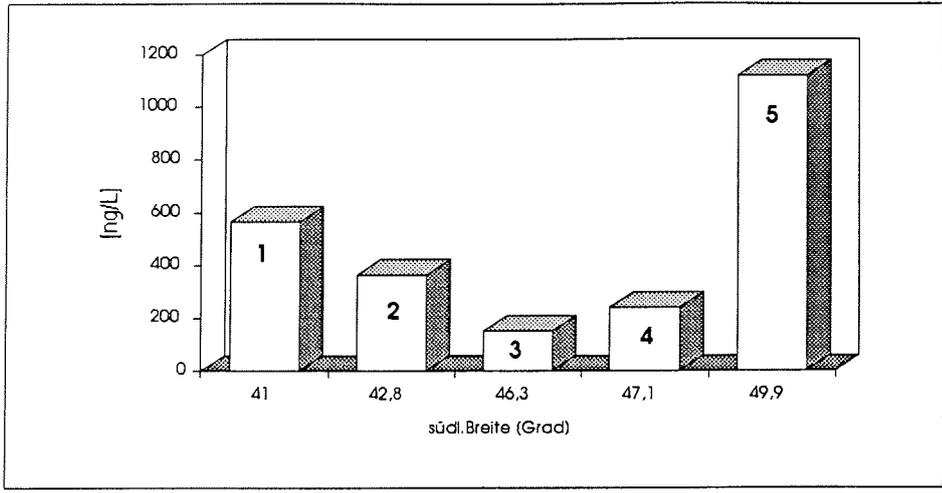


Abbildung 40: Gesamtgehalt gelöster Sterole in Oberflächenwasserproben aus dem Bereich des antarktischen Frontensystems.

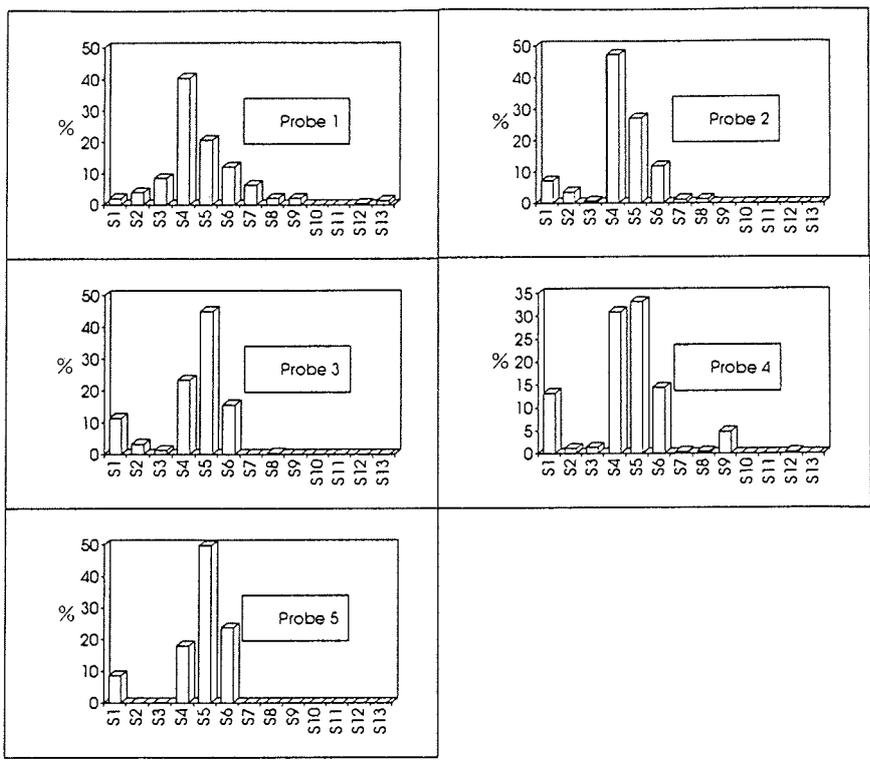


Abbildung 41: Sterolmuster in Oberflächenwasserproben (1-5) zwischen Kapstadt und Kap Norvegia.

Im antarktischen Frontensystem mit seiner hohen biologischen Aktivität ergeben sich deutliche Unterschiede in Gesamtsterolgehalt und Sterolmuster. Die gezeigten Sterolkonzentrationen sind hierbei die Werte gelöster Sterole nach erfolgter Filtration des Seewassers. Insbesondere zwischen den Hauptsterolen S4, S5 und S6 zeigen sich deutliche Verschiebungen in den Sterolanteilen (Abb.41). Daneben können einige Sterole nicht an allen Stationen nachgewiesen werden (S2, S3, S7, S8, S9, S13). Auch Sterol S1 variiert mit Anteilen zwischen ca. 2 und 14 % am Gesamtsterolgehalt der Proben. Der Vergleich zwischen der Gesamtkonzentration gelöster Sterole (Abb. 40) und der Chlorophyll a Konzentration (Abb.39) zeigt, speziell bei den Proben 1 und 2 sowie 4 und 5, daß Algenbiomasse und gelöste Sterole nicht direkt zusammenhängen.

4.1.3 Kleinräumige Sterolverteilung im nordwestlichen Weddellmeer

Eine weitere Probenserie wurde im Abstand von je 13 km im nordwestlichen Weddellmeer genommen (Abb.38). Die biologische und ozeanographische Situation änderte sich auf dieser kurzen Fahrtstrecke kaum. Hier sind, ebenso wie bei den Proben zwischen Kapstadt und Kap Norvegia, die Extrakte filtrierten Seewassers untersucht worden.

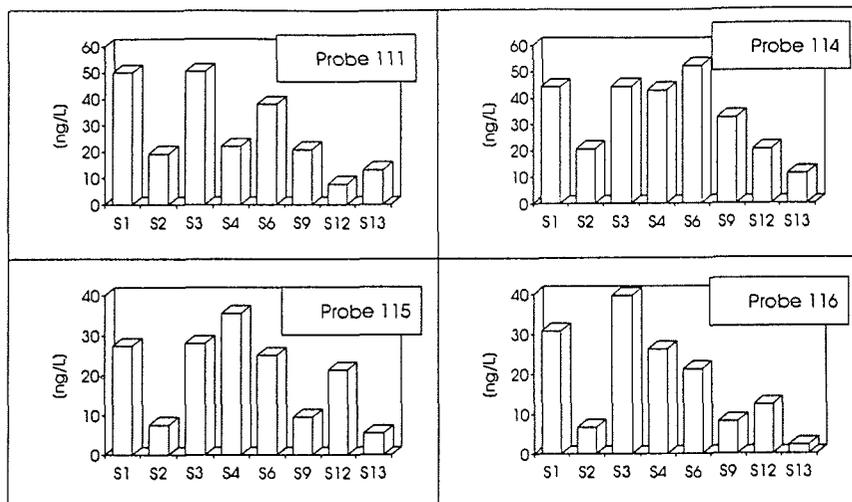


Abbildung 42: Sterolmuster ausgewählter Sterole von vier je 13 km auseinanderliegenden Stationen im nordwestlichen Weddellmeer.

Die hochaufgelöste Probenserie im nordwestlichen Weddellmeer zeigt die Konstanz der Sterolmuster in biologisch einheitlichen Gebieten. Größte Änderungen in der Sterolkonzentration zeigt 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) mit Werten zwischen 23 und 53 ng/L Seewasser. Die Konzentration der anderen Sterole ändert sich nur wenig (Abb.42). Die Konzentrationen der Sterole (S5,S7, S8, S10, S11) wurde durch Spikeexperimente beeinflusst und konnte daher hier nicht ausgewertet werden.

4.2 Sterole im Oberflächenwasser des Weddellmeeres

Zwischen Kap Norvegia und Joinville Island an der Spitze der Antarktischen Halbinsel konnten Proben unter verschiedenen biologischen und ozeanographischen Bedingungen genommen werden (Abb.43). Hierbei wurden drei verschiedene Algenblüten beprobt die durch Regionen stärkerer Eisbedeckung getrennt waren (Bathmann et al., 1994). Sehr hohe Chlorophyllkonzentrationen zeigten sich in den Küstenpolynyas vor Kap Norvegia und der Antarktischen Halbinsel. Diese Gebiete werden durch ablandige Winde meist eisfrei gehalten und erlauben daher schon früh im Jahr die Entwicklung von Phytoplanktonblüten.

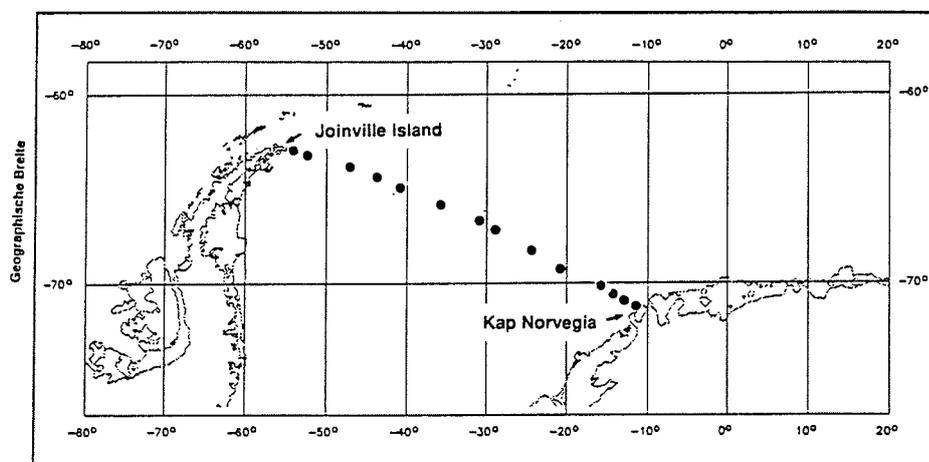


Abbildung 43: Probenahmeorte im Oberflächenwasser des Weddellmeeres. Die im folgenden verwendeten Kilometerangaben geben den Abstand der Probenahme von Joinville Island an der Spitze der Antarktischen Halbinsel an.

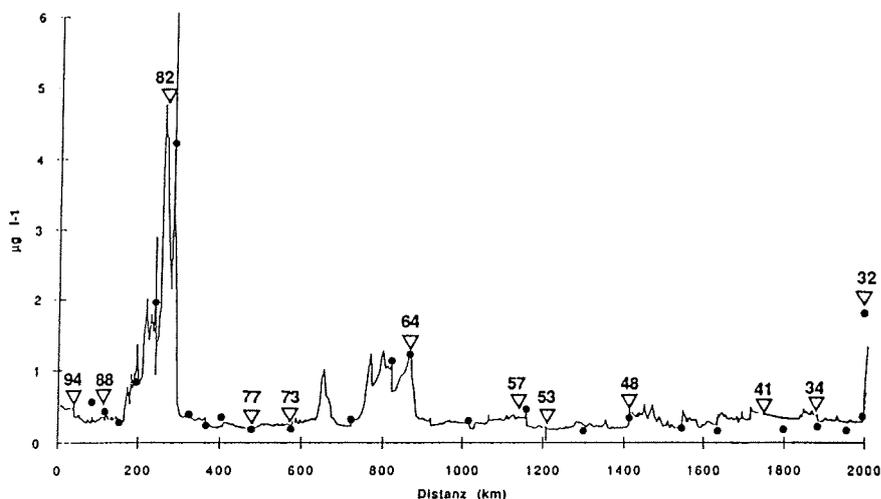


Abbildung 44: Chlorophyll-a-Konzentration im Oberflächenwasser des Weddellmeeres, die Linie zeigt die Messungen eines Turner-Durchflußfluorometers an, die Punkte zusätzliche, diskrete Chlorophyllmessungen. Proben zur Sterolbestimmung im Oberflächenwasser wurden an den mit Dreiecken und der Probennummer gekennzeichneten Punkten genommen.

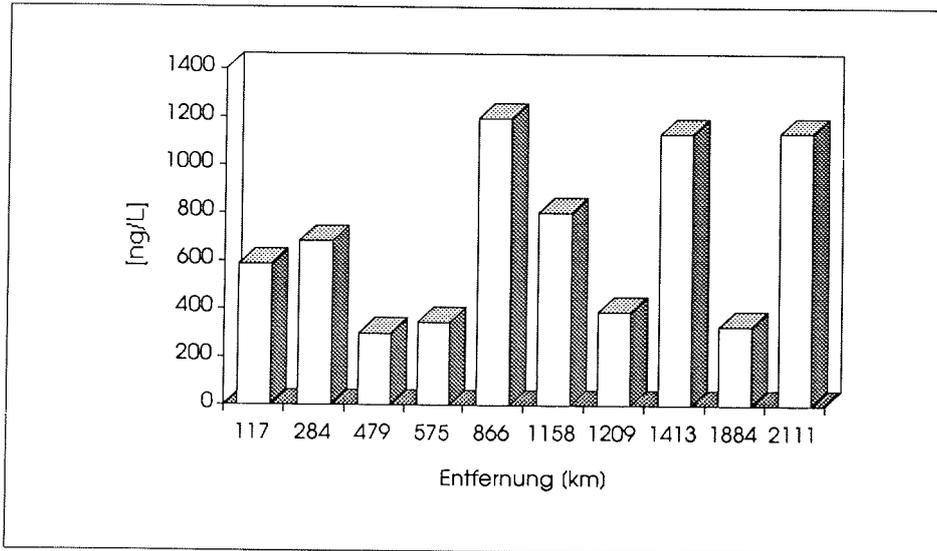


Abbildung 45: Gesamtsterolkonzentration in gelöster Phase des Oberflächenwassers (5 m Tiefe) des Weddellmeeres.

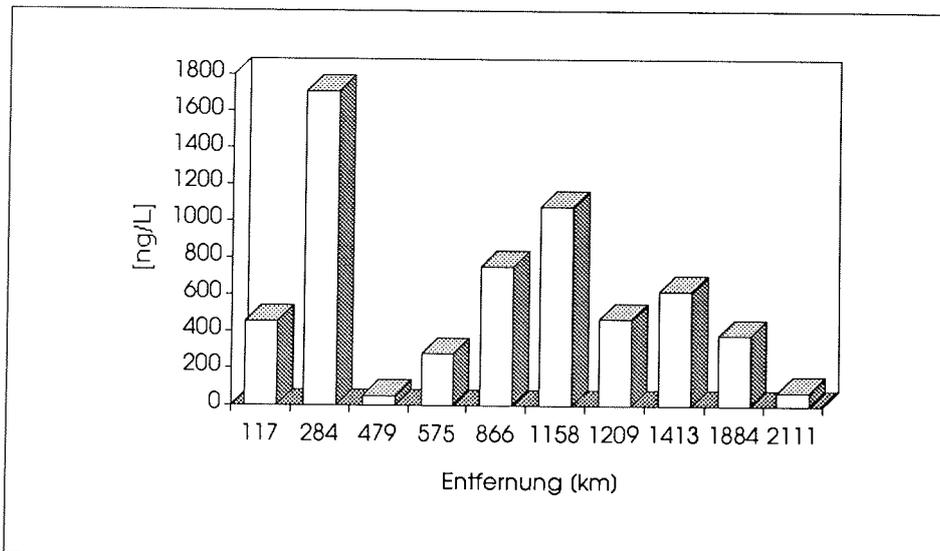


Abbildung 46: Gesamtsterolkonzentration in Partikeln des Oberflächenwassers (5 m Tiefe) zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

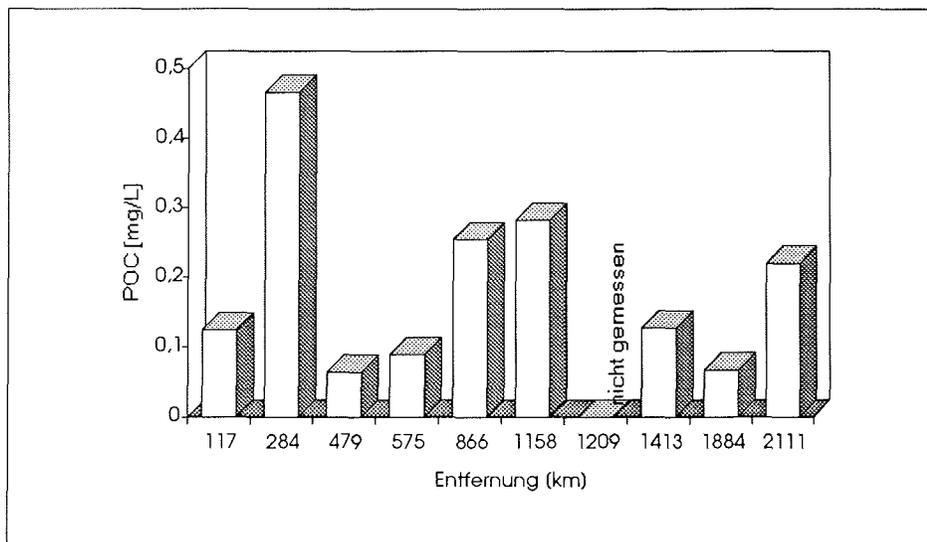


Abbildung 47: Die Konzentration partikulären organischen Materials (Particulate Organic Carbon, POC) im Oberflächenwasser des Weddellmeeres (5 m Tiefe).

4.2.1 Gelöste und partikuläre Sterole im Oberflächenwasser

Die gefundenen Sterolkonzentrationen betragen ca. 0,15-0,8 $\mu\text{g/L}$ Seewasser in Nordsee und Atlantik, 0,4-2,4 $\mu\text{g/L}$ gelöst und 0,06-1,7 $\mu\text{g/L}$ partikulär im Oberflächenwasser des Weddellmeeres. Die Größenordnung entspricht somit den von anderen Autoren gefundenen Werten. So wurden im östlichen Nordatlantik gelöst 0,4-7,7 $\mu\text{g/L}$ und partikulär 0,2-0,8 $\mu\text{g/L}$ gefunden (Barbier *et al.*, 1981). Durch Gagosian *et al.* (1975, 1976, 1979) wurden im nordwestlichen Atlantik, bzw. im Sargassomeer Konzentrationen zwischen 0,2 und 1,3 $\mu\text{g/L}$ ermittelt. Saliot *et al.* (1973) geben 2-14 $\mu\text{g/L}$ gelöste Sterole im Oberflächenwasser des östlichen Atlantik an.

Bei Bewertung der von Barbier, Gagosian und Saliot ermittelten Konzentrationen ist zu beachten, daß in diesen Untersuchungen 5α -Cholestan als interner Standard erst unmittelbar vor der Injektion zugegeben wurde. Dies bedeutet, daß sämtliche Verluste durch unvollständige Extraktion während der durchgeführten Vortrennung oder der Derivatisierung nicht korrigiert werden konnten. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen im Weddellmeer gewährleisten durch einen vor der Extraktion zugesetzten isotonenmarkierten Standard die Vergleichbarkeit in einer großen Probenserie mit meist geringen Sterolgehalten.

Zunächst sollen nun die Beziehungen zwischen Chlorophyllgehalt, partikulärem Kohlenstoff und den Gesamtsterolgehalten in Partikel und im Wasser untersucht werden. Abb.48 zeigt die Korrelationen zwischen den verschiedenen Parametern.

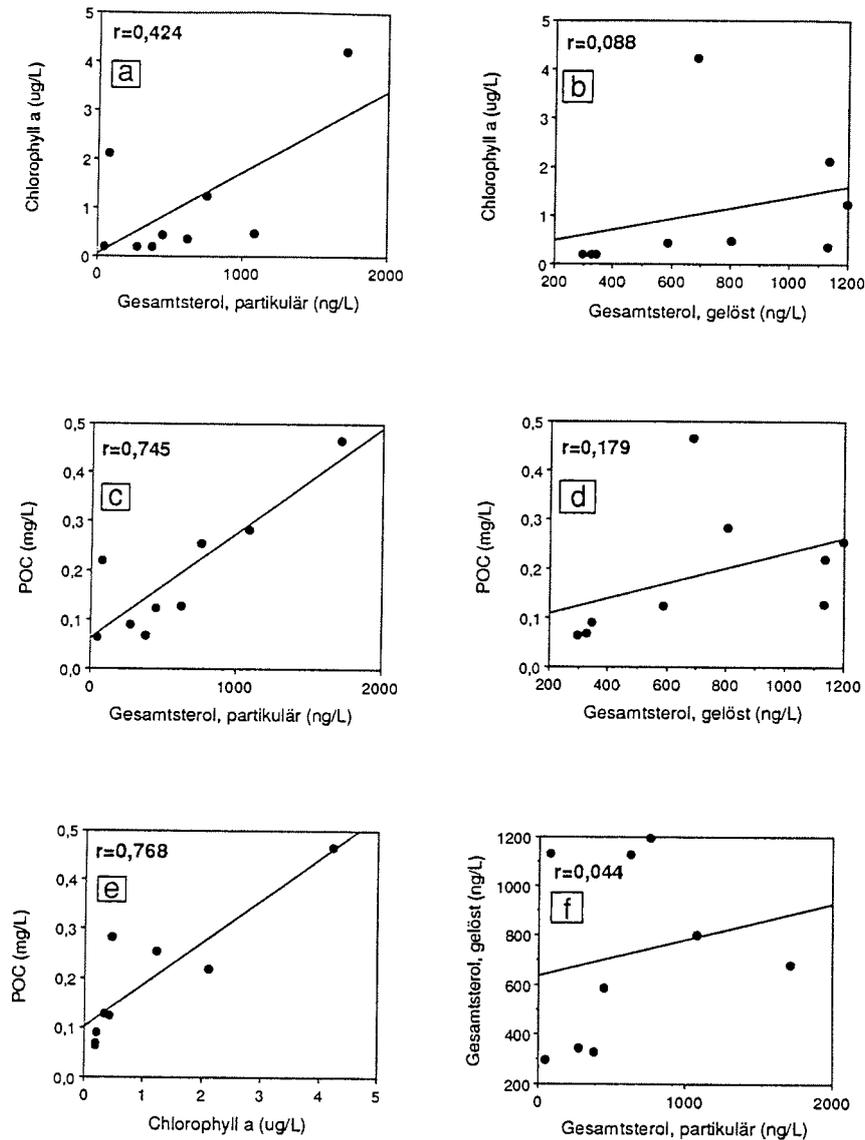


Abbildung 48: Korrelationen zwischen Chlorophyll-a Konzentration, partikulärem Kohlenstoff (POC) und den Sterolkonzentrationen im Oberflächenwasser des Weddellmeeres zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

Als signifikant kann hierbei nur die Korrelation zwischen POC und Chlorophyll a (Abb.48e) mit einem Koeffizienten $r=0,768$ und die Korrelation zwischen partikulärem Sterol und POC (Abb.48c) mit $r=0,745$ angesehen werden. Die Korrelation zwischen dem partikulären Gesamtsterol und Chlorophyll ist mit einem Korrelationskoeffizienten

von 0,424 nur wenig signifikant (Abb. 48a). Keine Korrelation besteht zwischen Chlorophyll a, POC oder partikulärem Sterol und gelöstem Sterol (Abb. 48b,d,f).

Von Barbier *et al.* (1981) wird keine statistische Beziehung zwischen Gesamtsterolgehalt und Chlorophyll a Gehalt in Oberflächenwasserproben berichtet. Die Autoren erwähnen eine maximale Sterolkonzentration die während des Maximums der Zooplankton-Biomasse auftritt. Gagosian und Nigrelli (1979a) hingegen fanden an drei Stationen im westlichen Nordatlantik Übereinstimmungen zwischen der Verteilung von freien gelösten Sterolen (unfiltrierte Proben) und Chlorophyll a. Die in eigenen Messungen gezeigte Korrelation zwischen partikulären Sterolen, POC und Chlorophyll a bestätigt die Herkunft der Sterole aus Phytoplankton. Die geringe Korrelation gelöster Sterole mit POC und Chlorophyll-a Daten unterstützt die Vorstellung, daß keine wesentlichen Sterolmengen von intakten Zellen abgegeben werden. Erst nach mechanischer Zerstörung ist daher die Freisetzung der Sterole aus der partikulären in die gelöste Phase anzunehmen. Diese kann durch "sloppy-feeding" (die Zellzerstörung durch Zooplankton ohne Aufnahme der Zelle), Plasmolyse durch stark veränderte Umweltbedingungen oder nach dem Absterben der Algen durch Nährstoffmangel direkt erfolgen. Indirekt können die Phytosterole durch die Auflösung unverdauter Anteile aus Zooplankton-Kotballen ins Wasser gelangen.

Bestätigt wird dies durch Parrish (1987). Er erhielt bei Messungen der partikulär gebundenen Gesamtsterole im Verlauf einer Algenblüte ein Maximum zur Zeit des Chlorophyllmaximums. Gelöste Lipide zeigten niedrige Konzentrationen im Chlorophyllmaximum und die höchsten ca. 10-20 Tage später während des Abnehmens der Chlorophyllkonzentration. Die Ursache hierfür wird in der unspezifischen Abgabe der Lipidstoffe durch Zellyse oder mechanische Zellzerstörung gesehen. Dieses deutet darauf hin, daß die Sterole innerhalb einiger Tage aus der partikulären Phase in die gelöste Phase übergehen, bzw. aus der euphotischen Zone absinken. Auch Kattner *et al.* (1983 a+b) gehen von einer Lipidfreisetzung hauptsächlich durch zerstörte Algen aus.

An *Chaetoceros calcitrans* wurden hingegen Experimente durchgeführt, mit denen gezeigt werden konnte, daß auch intakte Algen Sterole an das Kulturmedium abgeben können. Dabei wurde der Sterolgehalt des Kulturmediums vor und nach 12 Tagen des Algenwachstums, sowie der Sterolgehalt der Algenzellen untersucht. Hierbei zeigte sich eine Zunahme des Gesamtsterolgehaltes im Kulturmedium um ca. 20 %. Insbesondere die Konzentration von 24-Methylcholesta-5,24(28)-3 β -ol, es stellt 42 % der Algensterole dar, wurde von 4,3 $\mu\text{g/L}$ auf 64,5 $\mu\text{g/L}$ erhöht (Boutry und Barbier, 1981a). Der Einfluß dieser Effekte scheint unter natürlichen Bedingungen gering zu sein, sonst wäre eine stärkere Korrelation zwischen der Konzentration gelöster Sterole und der Algenbiomasse (als Chlorophyll a) zu erwarten. Die gefundene Korrelation von partikulärem Sterol mit Chlorophyll a Konzentrationen weist auf die alleinige Herkunft der Sterole aus Phytoplankton hin. Diese Korrelation ist jedoch deutlich geringer als die von partikulärem Gesamtsterol mit partikulärem organischen Material oder von partikulärem organischen Material mit dem Chlorophyllgehalt. Dies kann durch unterschiedlichen Sterolgehalt des Algenmaterials oder den Cholesterolgehalt von z.B. Kotballen zurückzuführen sein.

4.2.2 Verhältnis zwischen gelösten und partikulären Sterolen

Vergleichende Untersuchungen der Sterolkonzentration in gelöster und partikulärer Phase des Meerwassers sind kaum bekannt. Fast immer wurde entweder nur die gelöste oder die partikuläre Phase quantitativ auf Sterole untersucht. Parrish (1987) gibt in der Untersuchung einer Planktonblüte während drei Monaten eine durchschnittlich gegenüber der partikulären Phase doppelt so hohe Konzentration in der gelösten Phase an. Untersuchungen einzelner Sterole wurden nicht vorgenommen. Barbier *et al.* (1981) haben eine wesentlich detailliertere Untersuchung an 5 Stationen im nordöstlichen Atlantik durchgeführt. Sie finden deutliche Unterschiede im Verhältnis gelöster zu partikulärer Sterole und deutliche Sterolmusterunterschiede. Das Verhältnis gelöster Sterole zu partikulären Sterolen variiert dabei zwischen 2,0 und 22,6.

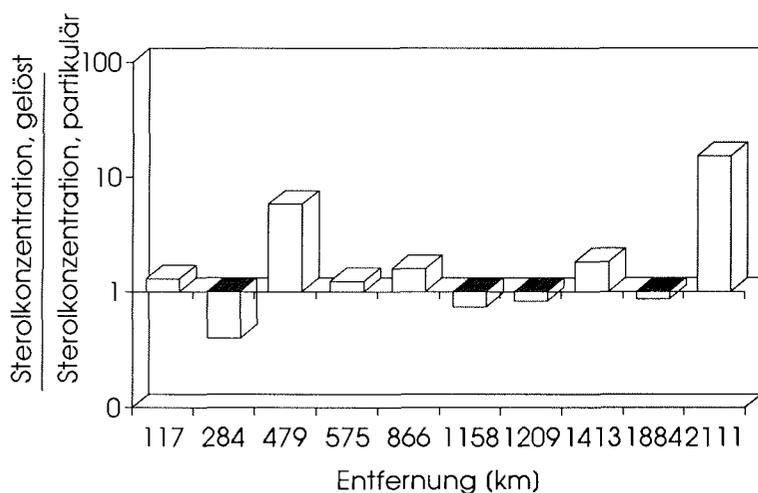


Abbildung 49: Das Verhältnis der Gesamtsterolkonzentration in gelöster Phase (Abb.45) zu der in partikulärer Phase (Abb.46). Logarithmische Auftragung.

Barbier *et al.* vermuten daraufhin, daß ein Großteil der gelösten Sterole terrigenen Ursprunges ist oder von anderen marinen Quellen, außer Phytoplankton, stammt. Im Gegensatz dazu weisen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, zumindest für das Weddellmeer, eher auf Abbau- und Transportprozesse hin, die zu Unterschieden zwischen den Sterolkonzentrationen in gelöster und partikulärer Phase führen. Andere marine Sterolquellen neben Phytoplankton sind nicht zu erwarten (Abschnitt 5.5) und die kleinräumigen Unterschiede zwischen den Stationen lassen nicht auf einen Einfluß durch terrestrischen Eintrag von anderen Kontinenten schließen.

Trägt man die Konzentrationsverhältnisse logarithmisch auf (Abb.49), lassen sich deutlich Stationen an denen die Sterole in gelöster Phase überwiegen (Verhältnis > 1) von denen mit höherer Sterolkonzentration in partikulärer Phase unterscheiden (Verhältnis < 1). Da die partikulären Sterole hauptsächlich in intakten Algen vorliegen, kann das Verhältnis zwischen gelösten und partikelgebundenen Sterolen als ein Maß für die stattgefundene Zellzerstörung angesehen werden. Durch die relative Stabilität der

Sterole im Gegensatz zu anderen Algenexsudaten (z.B. freien Aminosäuren) und die Annahme des Transports von Phytoplankton mit den umgebenden Wassermassen läßt sich somit eine Aussage über die stattgefundenen Prozesse der Algenzerstörung im Verlauf der Algenblüte machen.

Der Anteil gelöster Sterole ist an den Stationen bei 479 km und 2111 km besonders hoch. Die Sterolkonzentrationen im partikulären Material beider Proben sind die niedrigsten der im Oberflächenwasser ermittelten. Die Sterolmuster beider Stationen weisen keinen erhöhten Cholesterolgehalt als Anzeichen einer starken Zooplanktonaktivität auf. Die Biomasse, bestimmt durch die ATP(Adenosin-triphosphat)-Konzentration im Wasser und die Aktivität des Elektronentransport-systems, als Maß für die Respirationsaktivität, zeigten bei 2111 km die höchsten Werte. Bei 479 km traten jedoch, im Vergleich aller Stationen, eher niedrige Werte auf (Vosjan, 1994). Dies bedeutet, daß der Abbau gelöster Sterole durch Bakterien nicht alleine das Mengenverhältnis zwischen gelösten und partikulären Sterolen bestimmt.

4.2.3 Sterolmuster im Oberflächenwasser des Weddellmeeres

Abb. 50 zeigt, daß nur wenige Sterole den größten Anteil des Gesamtsteroles darstellen. Häufigstes Sterol im partikulären Material des Oberflächenwassers ist 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5). Gemeinsam mit diesem stellen Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3), Cholest-5-en-3 β -ol (S4) und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) in allen Oberflächenproben mehr als ca. 80 % des Gesamtsterols in Partikeln dar. Die Anteile der anderen Sterole betragen im partikulären Material immer unter 15 %. Die Muster im Wasser gelöster Sterole haben meist Ähnlichkeiten mit den partikulären Sterolmustern, wenn auch die Sterolanteile etwas unterschiedlich sind und einige Sterole mit einem Anteil unter 10 % nur in einer der beiden Phasen nachgewiesen werden. Insgesamt erscheint das Muster gelöster Sterole zwischen den Stationen ähnlicher als das der partikelgebundenen Substanzen.

Es lassen sich zwei Sterolmustertypen unterscheiden. Stationen mit einer eindeutigen Dominanz von S5 in partikulärer und gelöster Phase (2111 km, 1413 km, 284 km und 117 km) und die anderen Stationen mit einer Dominanz von S5 im gelösten Anteil und einem deutlich stärkeren Anteil von S3 und S4 in der partikulären Phase. Sterol S10 (24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol) liegt in sechs Proben (Proben bei 1998 km, 1884 km, 1158 km, 866 km, 575 km und 479 km) mit über 10 % der gelösten Sterole vor. Die Konzentration von S10 im partikulären Material ist immer deutlich geringer.

Während zuvor die unterschiedlich starke Korrelation von gelösten und partikulären Sterolen mit Chlorophyll ein Hinweis auf den Freisetzungsmechanismus war, so zeigen die Sterolmuster aufgrund der Ähnlichkeit zwischen gelöstem und partikulärem Anteil die Herkunft der gelösten Sterole aus den Partikeln der gleichen Proben. Dies läßt darauf schließen, daß die Sterolfreisetzung in die gelöste Phase nicht vor langer Zeit erfolgte, da sonst die Sterolmuster durch mikrobiellen Abbau, das Auftreten anderer Algenarten und andere Effekte deutlich unterschiedlich wären. Da die beobachteten Algenblüten sich, speziell im zentralen Weddellmeer, erst mit Einsetzen der Eisschmelze entwickeln konnten, können die Sterole erst seit einigen Wochen an das Wasser abgegeben worden sein. Die Sterole S3 und S4 treten an fast allen Stationen mit deutlich höherem Anteil in der partikulären Phase auf. Andere Sterole, haben meist in der gelösten Phase einen größeren Anteil am Gesamtsterolgehalt der Probe. Dieser Befund ist in Abb. 51 durch das Verhältnis der Konzentrationen einzelner Sterole (Abb.51). Werte unter 1 zeigen hierbei ein Überwiegen der partikelgebundenen Sterolkonzentration, über 1 ist die Konzentration gelösten Steroles höher.

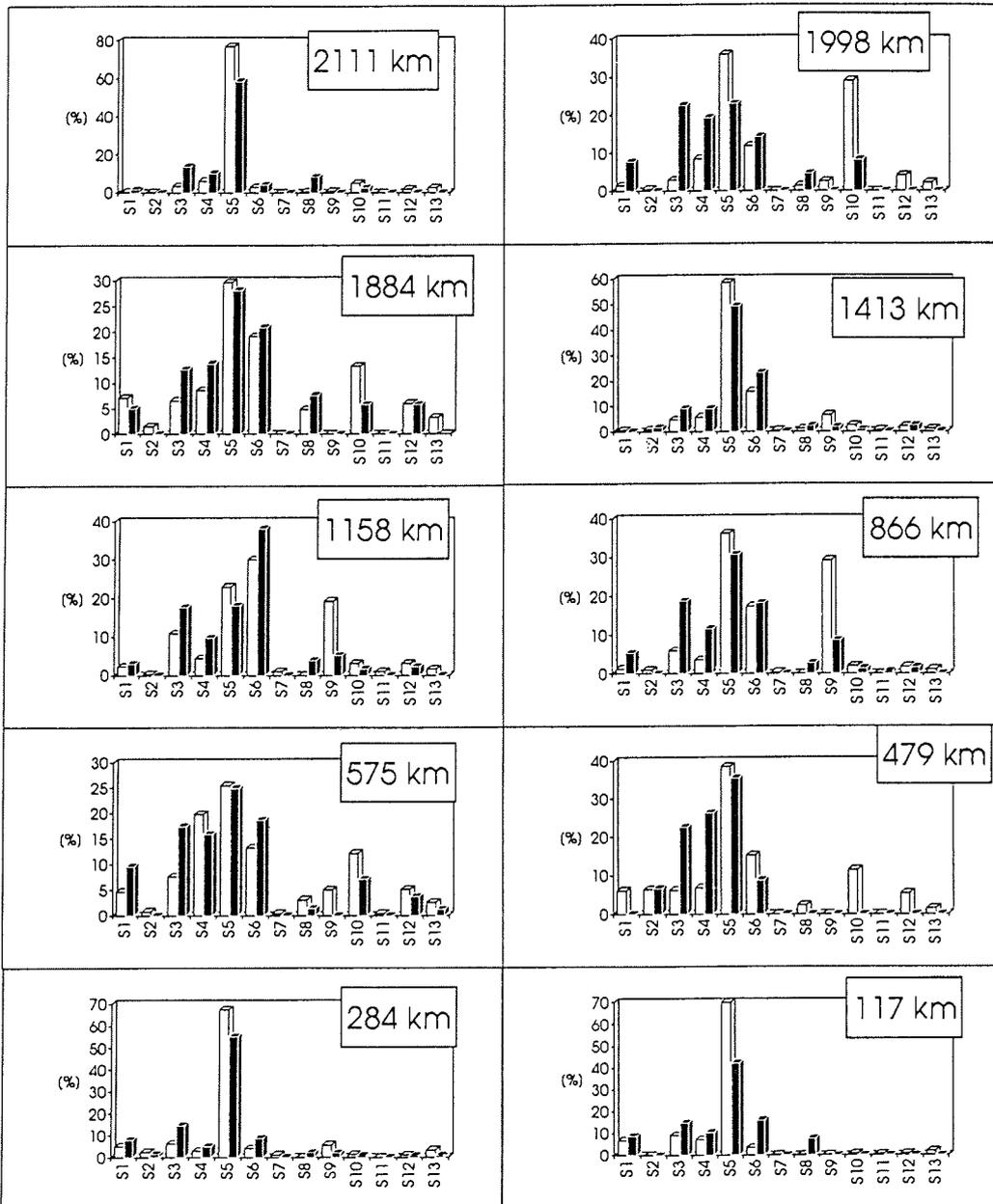


Abbildung 50: Sterolmuster im Oberflächenwasser an 10 Stationen im Weddellmeer. Die hellen Balken zeigen den Anteil der Sterole am Gesamtsterolgehalt in der gelösten Phase, die dunklen Balken den Anteil im partikulären Material.

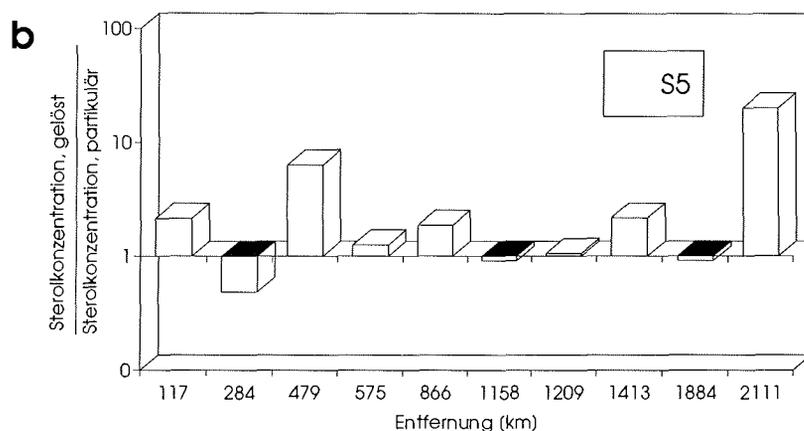
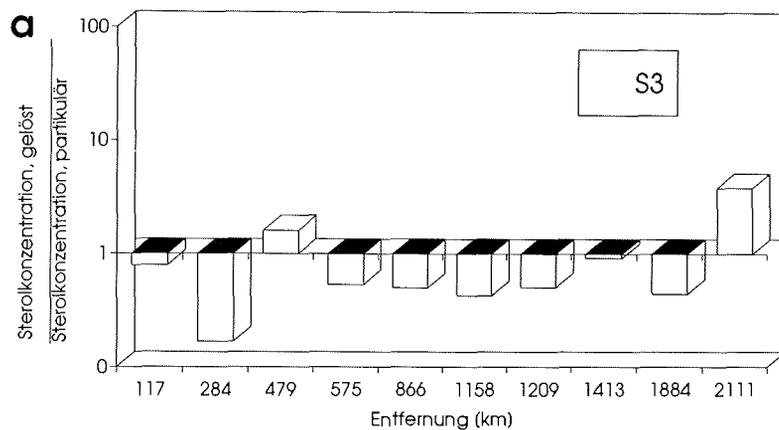


Abbildung 51: Verhältnisse zwischen gelösten und partikulären Sterolen S3 (a) und S5 (b) im Oberflächenwasser des Weddellmeeres in logarithmischer Auftragung

4.2.4 Sterolverteilung im Oberflächenwasser des Weddellmeeres

Die über 2000 km lange Fahrtstrecke von Kap Norvegia zur Spitze der Antarktischen Halbinsel weist eine große Variabilität in den Sterolmustern auf. Um die Variabilität der Sterole unter den unterschiedlichen biologischen Bedingungen genauer zu untersuchen, soll nun die Konzentration einzelner Sterole in der partikulären Phase betrachtet werden. Die Abbildung 52 zeigt die Sterolkonzentrationen in Partikeln an Stationen von Kap Norvegia (2111 km Entfernung) bis Joinville Island. Sterol S7 (24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) konnte in Partikelproben nicht nachgewiesen werden.

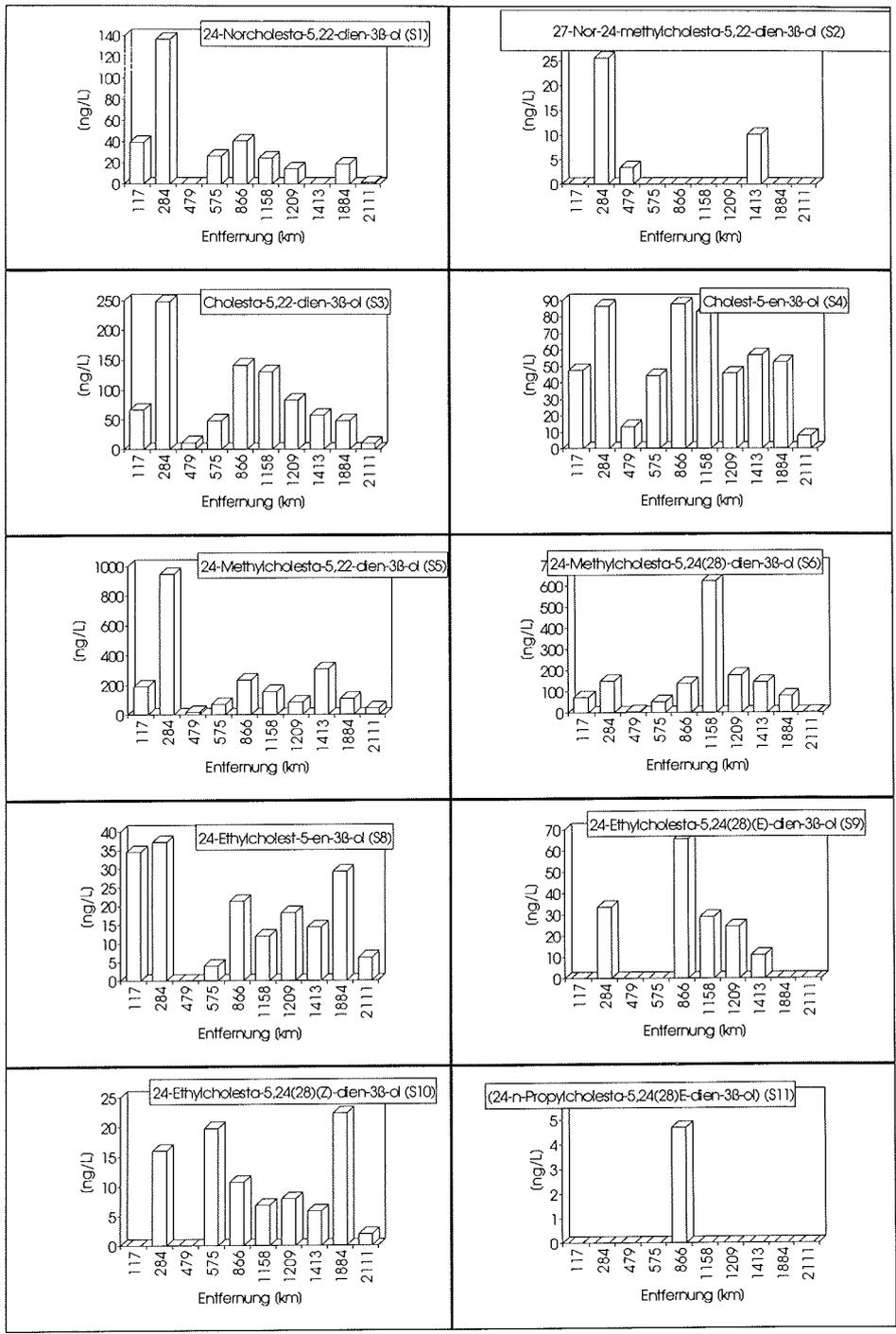


Abbildung 52a

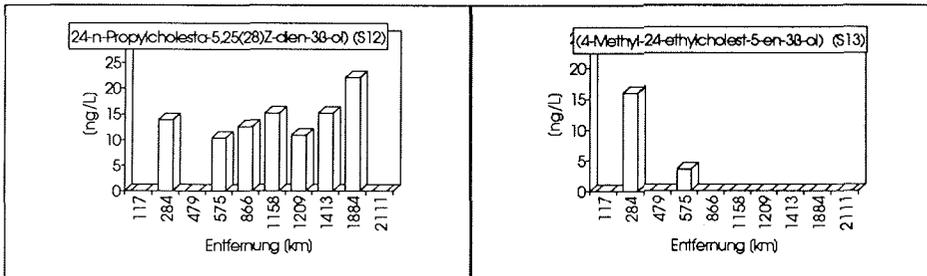


Abbildung 52b: Die Konzentrationsverteilung der Sterole (S1-S13) in Partikeln des Oberflächenwassers an 10 Stationen zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

Im Gebiet starker Eisbedeckung, bei 479 km und 575 km, sind die geringsten Sterolmengen zu finden. Insbesondere die Probe bei 284 km Abstand zu Joinville Island zeigt für einige Sterole (S1, S2, S3, S4, S5, S8, S13) die maximale Konzentration in partikulärem Material. Daneben treten meist größere Konzentrationen zwischen 575 km und 1884 km auf. Außergewöhnliche Sterolverteilungen ergeben sich für Sterol S6 mit einem sehr intensiven Maximum bei 1158 km und S9 mit dem Maximum bei 866 km. Sterol S11 tritt nur bei 866 km auf.

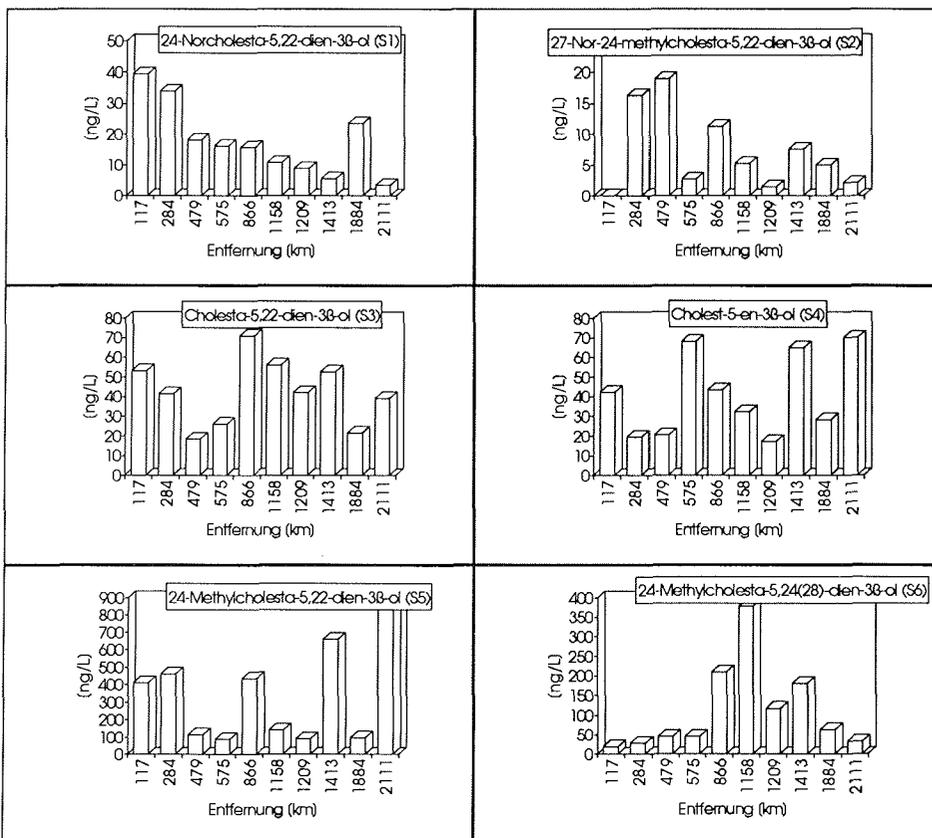


Abbildung 53a

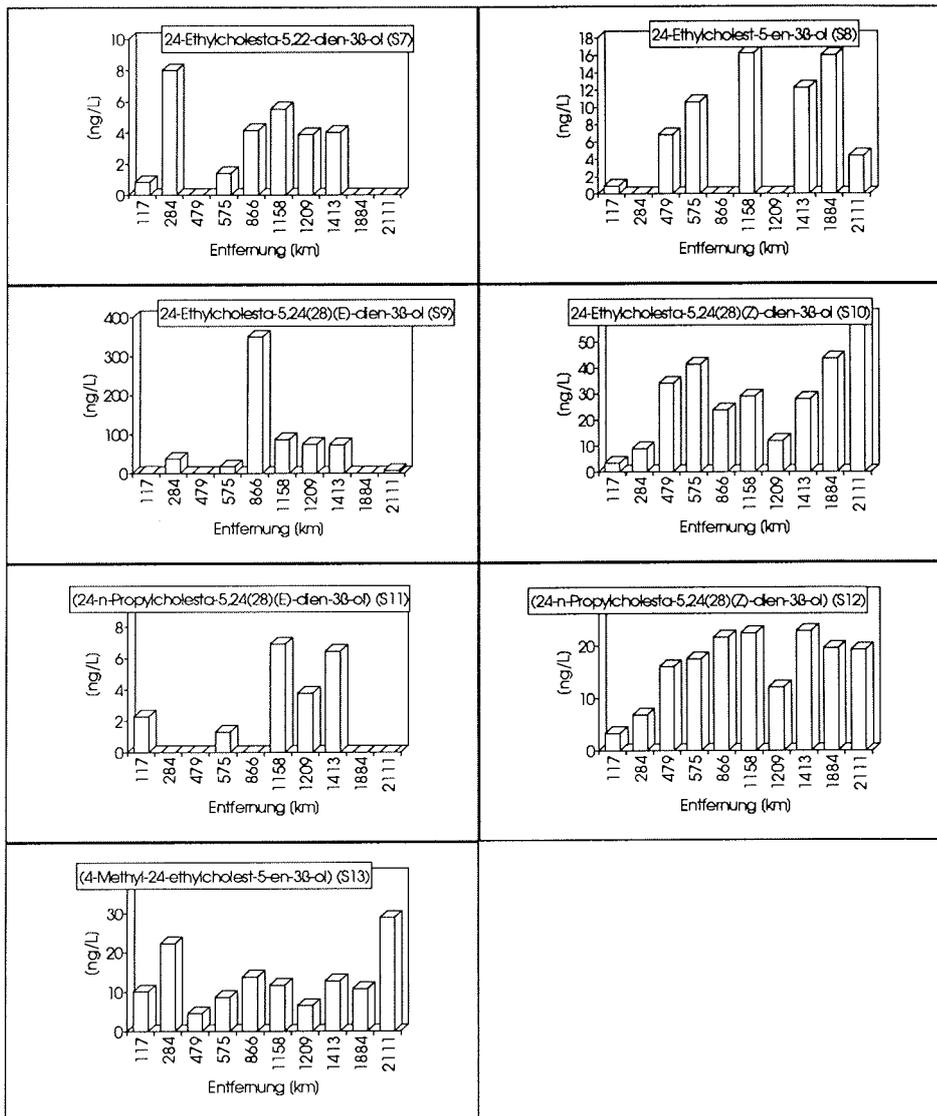


Abbildung 53b: Die Konzentrationsverteilung der gelösten Sterole (S1-S13) im Oberflächenwasser an 10 Stationen zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

Die besonderen Verteilungen der partikulären Sterole S6 und S9 werden durch die Analyse der gelösten Sterole in der gleichen Probe bestätigt. Andere Sterole sind hingegen in partikulärer und gelöster Phase unterschiedlich verteilt. Häufig, z.B. bei den Sterolen S1, S3, S5 und S13, sind ausgeprägte Maxima in den partikulären Sterolen in der gelösten Phase nicht nachzuweisen. Sterol S5 zeigt bei Kap Norvegia eine extrem hohe Konzentration in der gelösten Phase, in der partikulären Phase (Abb.52) wurde hier der zweitniedrigste Wert auf dem gesamten Schnitt gemessen.

4.3 Multivariate Statistik

Mögliche Beziehungen zwischen den verschiedenen Sterolen in gelöster und partikulärer Phase sollen nun mit statistischen Methoden untersucht werden.

Ein häufig bei der Auswertung analytischer Daten auftretendes Problem ist die Identifizierung von Beziehungen zwischen unterschiedlichen Variablen durch Erkennung der zugrundeliegenden Muster und deren Veränderung (Meglen, 1992). Die hierzu verwendeten Methoden der multivariaten Statistik sind seit den fünfziger Jahren bekannt, konnten jedoch aufgrund des großen Rechenaufwandes erst mit der Entwicklung moderner Computertechnik weitverbreitet zum Einsatz kommen (Flury, 1983).

4.3.1 Hauptkomponentenanalyse

Das Verfahren der Hauptkomponentenanalyse dient dazu, aus einem Datensatz mit vielen Variablen reduzierte graphische Darstellungen zu zeigen, in denen ein Maximum der in den Daten enthaltenen Varianz und damit Information gezeigt wird. Wurden p Variablen gemessen, so ist zur Aufklärung von Beziehungen zwischen den Variablen die Berechnung von $p \times (p-1)/2$ Korrelationskoeffizienten notwendig. Bei der hier beschriebenen Anwendung auf dreizehn Sterole sind das 78 Abbildungen. Durch die Hauptkomponentenanalyse genügen in den meisten chemischen Systemen sechs graphische Darstellungen um 80 - 90 % der Information darzustellen.

4.3.1.1 Statistische Analyse

Die Auswertung durch Methoden der multivariaten Statistik erfolgte mit dem Programm Systat der Firma Systat Inc., Evanstone, IL (Wilkinson, 1989). Es wurden jeweils die Sterolkonzentrationen im Oberflächenwasser des Weddellmeeres in gelöster bzw. partikulärer Phase berücksichtigt. Zur Hauptkomponentenanalyse wurde eine Korrelationsmatrix erstellt. Die Clusteranalyse wurde als Abstand der Pearson-Korrelationskoeffizienten im "single linkage" Modus (Wahl des Abstandes zwischen Clustern als Abstand der nächsten Mitglieder der Cluster) berechnet.

Das Prinzip der Hauptkomponentenanalyse besteht aus der Berechnung einer Korrelationsmatrix und deren Zerlegung durch Eigenanalyse in zwei Matrices. Dies entspricht der Erzeugung neuer Achsen entlang der größten Varianz im Datensatz. Nur wenige dieser Achsen (Hauptkomponenten, Faktoren) genügen, um den Großteil der Information in den Daten darzustellen. Für die einzelnen Variablen (hier Sterole) wird dann die Korrelation mit der Hauptkomponente berechnet. Die Eigenwerte der einzelnen Sterole für die Hauptkomponenten (Faktoren) entsprechen einem Korrelationsfaktor zwischen der betrachteten Variable und der Hauptkomponente. Die erhaltenen Faktoren werden dann gegeneinander aufgetragen. Eine räumliche Nähe von Variablen in der Graphik entspricht gleichen Faktoren und damit einem ähnlichen Verhalten der Variablen im untersuchten Datensatz. Je größer der Korrelationsfaktor, desto signifikanter ist dieses Verhalten. Die exakte mathematische Darstellung dieser Methode findet sich bei Flury und Riedwyl (1983) oder Überla (1977).

Zunächst wurde die Methode auf die Sterole im partikulären Material des Oberflächenwassers angewandt (Abb.54). Die Auftragung der ersten beiden Hauptkomponenten (A) enthält hierbei 72 % der gesamten Varianz im Datensatz. Es lassen sich zwei Sterolgruppen identifizieren. Eine Gruppe aus den Sterolen S2 und S13 (a), die andere Gruppe aus S1, S3, S4, S8, und S10 (b). S5, S6 und S11 können nicht direkt einer Gruppe zugeordnet werden, sind also unabhängig von den anderen Variablen. Die Auftragung des ersten gegen den dritten Faktor (B) zeigt 66 % der Gesamtvarianz. Gruppieren sind die Sterole S9 und S11 (c) sowie S1, S3, S4, S5, S8, und S10 (d). Das bedeutet, daß auch diese Sterole, wenn auch in geringerem Maße als in der ersten Abbildung 54 (A), miteinander vergesellschaftet sind. Die Überprüfung der gewonnenen Ergebnisse zeigt eine nur geringe Verwandtschaft unter den Sterolen der Gruppe (a) in der ersten Abbildung (A). Dies ist mit dem geringen Wert für den aussagekräftigen Faktor 1 zu erklären.

Die engen Beziehungen innerhalb der Gruppe (b) mit einem hohen Wert für Faktor 1 lassen sich an der Darstellung der Konzentrationsverteilungen partikulärer Sterole (Abb.52) bestätigen. Die Sterole zeigen hierbei alle hohe Konzentrationen nahe der Antarktischen Halbinsel und im Bereich zwischen 866 km und 1884 km. Zu beachten ist jedoch, daß die Sterole S5 und S12 trotz ihres vergleichbaren Verhaltens nicht in diese Gruppe gelangten. Die Erklärung hierfür kann in der wesentlich größeren Konzentrationsdynamik beim Sterol S5 liegen. S12 zeigt im Gegensatz zu den anderen Gruppenmitgliedern einen deutlichen Anstieg im Ostteil des Weddellmeeres.

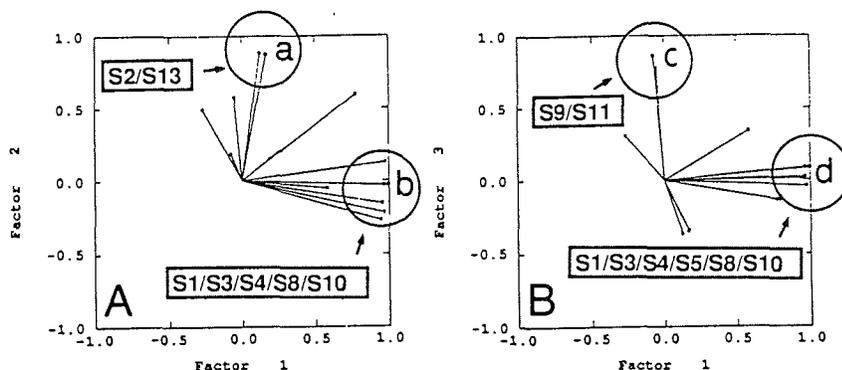


Abbildung 54: Hauptkomponentendarstellung der Sterole in partikulärem Material aus Oberflächenwasserproben zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

Zum Vergleich wurde nun der Datensatz gelöster Sterole in der Oberflächenwasserschicht nach dem gleichen Verfahren untersucht (Abb.55). Die Auftragung der ersten beiden Faktoren (A) enthält 48 % der Gesamtvarianz. Auch hier lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden. Die Sterole S5, S12, S13 (a) sind gruppiert, ebenso S6, S7, S9 und S11 (b). Die Sterole S2, S3, S4, S8, S10 sind nicht gruppiert. Abbildung 55 (B) zeigt keine eng beieinander liegenden Sterole hoher Signifikanz.

Während die Gruppierung (a) beim Vergleich mit den Sterolverteilungen in Abb. 53 nicht direkt erkannt werden kann, zeigen die Sterole der Gruppe b gemeinsam die höchsten Konzentrationen auf der Schnittfahrt zwischen 866 km und 1413 km.

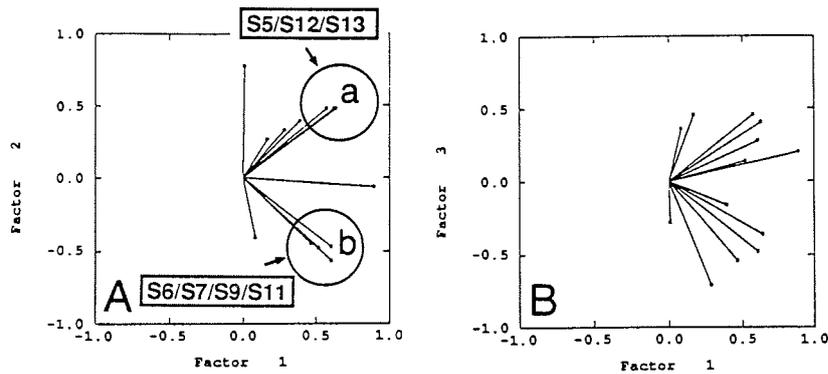


Abbildung 55: Hauptkomponentendarstellung der im Oberflächenwasser zwischen Kap Norvegia und Joinville Island gelösten Sterole.

Das Verfahren der Hauptkomponentenanalyse zeigt also eine durchaus nachvollziehbare Gruppierung der Sterole nach ihrer Konzentrationsverteilung in der partikulären Phase an. Hauptnachteil erscheint die hier vorhandene, geringe Anzahl von 10 Meßpunkten zu sein. Die Gruppierungen in gelöster und partikulärer Phase sind, wie aus vorherigen Überlegungen zu erwarten, nicht ähnlich.

4.3.2 Clusteranalyse

Ein weiteres Verfahren zur statistischen Datenbearbeitung ist die hierarchische Clusteranalyse. Hierbei werden die Variablen in einer Baumdarstellung (Dendrogramm) gezeigt. Dabei liegen miteinander stark korrelierte Variablen nebeneinander und sind durch kurze Äste verbunden. Gruppen korrelierter Variablen (Cluster) liegen eng verzweigt vor. Wenig korrelierte Variablen sind durch lange Äste verbunden. In der gewählten Darstellungsart entspricht die Länge der Äste (X-Richtung in einem Koordinatensystem) dem Unterschied im Korrelationskoeffizienten der Sterole und wird als Abstand zwischen diesen bezeichnet.

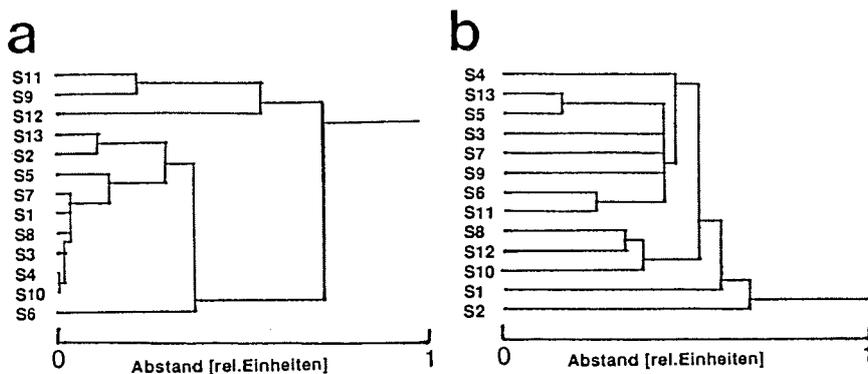


Abbildung 56: Dendrogramme der Sterole in partikulärem Material (a) und gelöst (b) im Oberflächenwasser des Weddellmeeres zwischen Kap Norvegia und Joinville Island. S1 bis S13 sind die in Tabelle 1 (Seite 6) gezeigten Sterole.

Die Dendrogramme zeigen deutliche Unterschiede zwischen gelöstem und partikulärem Anteil. So tritt in den Filterproben eine starke Gruppierung der Sterole S1, S3, S4, S8 und S10 auf (Abb.56). Die Unterschiede in den Korrelationskoeffizienten betragen hierbei weniger als 0,1. Ein derartig ähnliches Korrelationsverhalten kann bei den gelösten Sterolen nicht beobachtet werden. Insgesamt korrelieren die gelösten Sterole deutlich weniger miteinander. Wählt man als Maß für eine Gruppierung einen maximalen Abstand von 0,15 zwischen den Korrelationskoeffizienten, so lassen sich in den gelösten Sterolen keine Gruppen (Cluster) erkennen. Untersuchte Filter der gleichen Proben zeigen bei gleicher Abstandsgrenze bereits sechs Cluster die aus vier nicht korrelierenden Sterolen (S11, S9, S12 und S6) und zwei Gruppen mit zwei (S13 und S2) bzw. 7 Sterolen (S5, S7, S1, S8, S3, S4, S10) bestehen. Die Sterole S5, S12, S13 sowie S6, S7, S9, S11 zeigen in der Hauptkomponentenanalyse gelöster Sterole eine Gruppierung, die jedoch im Dendrogramm nicht bestätigt werden kann. Auch die anderen Gruppierungen sind zwischen gelöster und partikulärer Phase stark unterschiedlich.

4.3.3 Ergebnisse der statistischen Analyse

Zusammenfassend lassen sich aus den multivariaten Untersuchungsmethoden folgende Erkenntnisse gewinnen: Die partikulären Sterole S1, S3, S4, S8, S10 sind stark miteinander assoziiert und haben eine, wenn auch schwächere Beziehung zum Sterol S5. Dieses Verhalten läßt sich im Dendrogramm und durch Hauptkomponentenanalyse zeigen. Die ähnliche Konzentrationsverteilung dieser Sterole weist auf eine gemeinsame Herkunft aus gleichen oder miteinander vergesellschafteten Algenarten hin. Die Sterole S2, S6, S9, S11 und S13 zeigen nur geringe Beziehungen untereinander und mit anderen Sterolen. Diese Sterole zeigen damit spezifische Quellen, die als von der Oberfläche ausgehende Sterolsignale benutzt werden könnten. Bei Verwendung der Sterole als Biomarker kann somit aus den aufgefundenen Sterolen auf deren Quellen geschlossen werden.

Die gelösten Sterole zeigen deutlich geringere Beziehungen untereinander als die partikulären Sterole. Dies zeigt, ebenso wie die geringere Korrelation der gelösten Sterole mit POC- und Chlorophyllkonzentrationen, daß sich die Verteilung der gelösten Sterole durch Abbau- und Transportphänomene von der Verteilung ihrer Quellen unterscheidet.

Eine besonders enge strukturelle Beziehung der miteinander auftretenden Sterole liegt nicht vor. Zwar können die gruppierten Sterolspezies durch wenige Syntheseschritte in den marinen Organismen ineinander überführt werden, doch gilt dies auch für die nicht gruppierten Sterole.

5. Quellen der Sterole

5.1 Phytoplankton als Sterolquelle

Das Mikrophytoplankton ist die einzige wesentliche Quelle der Phytosterole im Weddellmeer. Da die Sterolmuster in partikulärem Material und gelöst im Wasser zwischen Kap Norvegia und der Spitze der Antarktischen Halbinsel (Joinville Island) deutliche Veränderungen zeigen, spiegelt dies die unterschiedliche Zusammensetzung der Algengemeinschaften wieder. Die Verwendbarkeit der Sterole als Biomarker beruht

darauf, daß einige Sterole bestimmten Algenarten oder Gruppen von Algenarten zuzuordnen sind. Zur Charakterisierung der Sterolquellen wurden daher die Verteilungsmuster der Algenarten mit denen der partikulären Sterole verglichen.

Aufgrund der Bedeutung der Sterole als Biomarker in der organischen Geochemie, sowie als Ansatz zur Chemotaxonomie der marinen Algen, sind zahlreiche Algen auf ihre Sterolzusammensetzung untersucht worden. Eine Darstellung der Sterolzusammensetzung mariner Algen findet sich bei Volkman (1986) und Withers (1983). Hierbei zeigt sich, daß nur wenige Sterole große Anteile an der Sterolzusammensetzung vieler Algen haben. Diese weite Verbreitung macht diese Sterole als spezifische Biomarker bestimmter Arten wenig geeignet und zeigt die Bedeutung von Sterolen, die nur in wenigen Organismen vorkommen.

5.2 Sterolmuster kultivierter Algen

Da nur wenige Sterolmuster antarktischer Algen bekannt sind (Nichols *et al.*, 1986, 1990, 1993 und Gillan *et al.*, 1981, Whitaker und Richardson, 1980), wurde in der vorliegenden Untersuchung die Zusammensetzung freier Sterole in 7 antarktischen Diatomeenarten untersucht.

Die Sterolmessungen von Kulturalgen (Abb.57) bestätigen die in der Literatur beschriebene Dominanz von 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5), Cholest-5-en-3 β -ol (S4) und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) in marinen Algen. In den meisten hier untersuchten Algen dominiert 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol im Sterolmuster. In *Porosira pseudodenticula* und *Thalassiosira tumida* beträgt sein Anteil über 90 %. Ebenfalls den größten Anteil besitzt es in *Chaetoceros cf. neogracile*, *Stellarima microtrias* und *Proboscia inermis*. Hierbei beträgt sein Anteil zwischen 50 % und 80 %, während Cholesterol (S4) 20 % bis 40 % zur Gesamtsterolmenge beiträgt. Daneben tritt in den beiden letzteren Algenarten Sterol S17 (Cholesta-5,24-dien-3 β -ol) mit je ca. 20 % Anteil auf. *Phaeocystis globosa* enthält fast nur 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5), dies ist ein ebenfalls in marinen Diatomeen häufig vorkommendes Sterol. Die untersuchte Alge *Phaeocystis globosa* wurde aus der Nordsee isoliert, doch zeigte die Untersuchung einer antarktischen *Phaeocystis*art, aus einem Schmelzwassertümpel auf einer Eisscholle während ANT X/1b genommen, das gleiche Hauptsterol. *Scripsiella sp.*, eine Dinoflagellatenart, weist zusätzlich hohe Anteile an 4-Methylsterolen auf. Diese Nordseealge wurde untersucht, um authentische Massenspektren dieser für Dinoflagellaten typischen Verbindungen zu erhalten. Die Besonderheit in der Sterolzusammensetzung von *Nitzschia cf. linearis* wird in Abschnitt 5.4.2 besprochen. Die untersuchten Algen stellen nur einen extrem kleinen Ausschnitt aus der Vielzahl der während dieser Expedition im Weddellmeer angetroffenen Algen dar, jedoch liegen nur wenige Untersuchungen zum Sterolgehalt antarktischer Algen vor, die in dieser Arbeit wesentlich ergänzt werden.

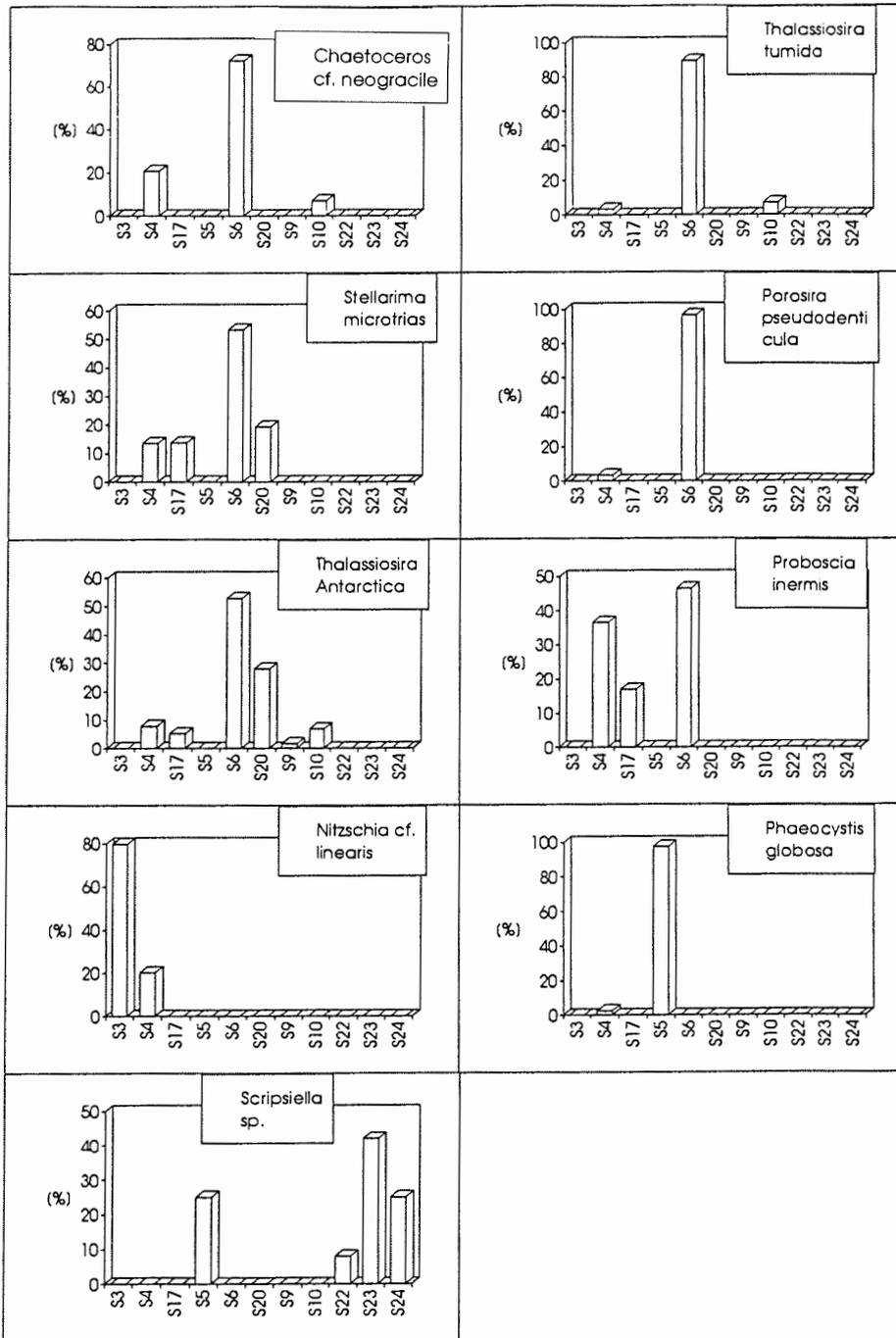


Abbildung 57: Sterolmuster verschiedener Algenarten. S24 stellt hierbei die Summe anderer 4,4-Dimethylsterole, außer S22 und S23 dar. Die untersuchten Algen stammen aus der Algensammlung des Alfred-Wegener-Institutes (Sektion Biologie II) und wurden gegen Ende der logarithmischen Wachstumsphase geerntet.

5.2.1 Diskussion der Sterolmuster kultivierter Algen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen maximal fünf verschiedene Sterole in einer Diatomeenart. Auch andere Untersuchungen einzelner Algenarten zeigen häufig ein Sterolmuster, das auf nur wenigen Sterolen basiert (Volkman, 1986). Demgegenüber ist die Sterolviefalt im Seewasser und besonders in Sedimentproben wesentlich größer. Es ist daher möglich, daß in natürlichen Umgebungen wachsende Algengesellschaften, zusätzlich zu den der in Kultur gehaltenen Alge, noch andere Sterole in geringerer Konzentration enthalten.

Weitere Untersuchungen von in Kultur gewachsenen Algen sind daher notwendig um zu klären, ob die im Meerwasser gefundenen Sterole durch die außergewöhnliche Sterolzusammensetzung einiger Algen zu erklären ist, oder ob Freilandalgen zusätzliche Sterole synthetisieren. Algen könnten auch, je nach Wachstumsstadium, Nährstoffversorgung, Temperatur oder Licht ihre Sterolzusammensetzung ändern, doch geben bisherige Untersuchungen nur wenige Hinweise hierauf. So änderte sich die Sterolzusammensetzung der marinen Alge *Phaeodactylum tricornutum* nicht signifikant mit dem Wachstumsstadium (Ballantine *et al.* 1979). Der Sterolgehalt von *Chaetoceros gracilis* variierte unter verschiedenen Kulturbedingungen von 6% bis 13% des Gesamtlipidgehaltes (Parrish *et al.*, 1990). Das Sterolmuster wurde hierbei nicht untersucht. Unterschiedliche Beleuchtung führte zu einer Veränderung des Cholesterolgehaltes in *Dunaliella minuta* von 8% auf 36% (Ballantine *et al.*, 1979) und Untersuchungen von Gillan *et al.* (1981) an der antarktischen Diatomee *Stauroneis amphioxys* zeigten keine unterschiedlichen Sterolzusammensetzungen bei 3°C oder 20°C Wachstumstemperatur.

5.3 Korrelation von partikelgebundenen Sterolen mit Algenarten

Es wurde versucht, die Quellen der Sterole, durch Vergleich der Sterolverteilung mit der Algenartenverteilung zu bestimmen. Die Korrelation der Algenzellzahl mit dem Sterolgehalt ist dabei nicht zu erwarten, da die Algen aufgrund ihrer verschiedenen Zellbiomasse unterschiedlich starke Sterolquellen darstellen. Daher können nur die Zellkonzentrationen einer Art verglichen werden. Die Zellzahlverteilung der Algenarten während der Fahrt von Kap Norvegia zur Antarktischen Halbinsel wurde von M.E.M.Baumann (AWI-Biologie II) ermittelt. Die freundlicherweise überlassenen Daten befinden sich im Anhang, Abschnitt 12.3. In der östlichen Küstenpolynia des Weddellmeeres, die seit Anfang Dezember geöffnet war, hatte sich eine intensive Blüte aus *Phaeocystis*-Algen und verschiedenen Diatomeenarten gebildet. In 900 km bis 700 km Entfernung von Joinville Island befand sich eine Algenblüte aus Diatomeen und dem Silicoflagellaten *Distephanus speculum*. Von *Phaeocystis* dominiert wurde die dritte Algenblüte, vor Joinville Island. Hier waren daneben nur geringere Anteile Diatomeen vorhanden. Die unterschiedlichen Gebiete waren durch Regionen höherer Eisbedeckung voneinander getrennt. Vor dem Larsen Schelfeis wurden mit 2 °C sehr hohe Wassertemperaturen angetroffen, hier war *Corethron criophyllum* dominant vorhanden (Bathmann *et al.*, 1994).

Die hohe Konzentration von 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) bei 1158 km Entfernung zur Antarktischen Halbinsel stimmt mit der großen Häufigkeit von *Proboscia sp.* überein. Dies ist eine als Reinkultur untersuchte Algenart, die S6 als Hauptsterol enthält. Auch nicht näher identifizierte pennate Diatomeen und *Actinocyclus actinocylus* treten nur an dieser Station auf. Eine, wie das Sterol S2 (27-

Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) bei 284 km und in geringerer Menge bei 1413 km vorkommende Alge wurde nicht gefunden. Die Verteilung von Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3), Hauptsterol in den Algen *Nitzschia linearis*, *N. cylindus*, *N. curta* läßt auf weitere Quellen dieses Steroles schließen, da bei 284 km nur vergleichsweise geringe Zellzahlen dieser Gattungen vorkommen, Sterol S3 jedoch mit 250 ng/L die höchste Konzentration der gesamten Probenserie aufweist.

S1, S3, S4, S8, S10, die Sterole, deren ähnliche Verteilung durch hohe Konzentration bei 284 km und 575-1413 km beschrieben werden kann und durch Methoden der multivariaten Statistik als Gruppe identifiziert wurden (Abschnitt 4.3), lassen sich nicht durch eine ähnliche Algenverteilung ihrer Quelle zuordnen. Hier ist anzunehmen, daß die Sterolmuster durch die Überlagerung verschiedener Quellen entstanden sind. Sterol S13 kommt, ebenso wie die Algen *Rhizosolenia* und Choanoflagellaten nur an einer Station in nennenswerten Mengen vor, dies kann ein Hinweis auf die Sterolherkunft sein, jedoch ist auch hier keine Sterolquelle identifizierbar. Die geringe Menge Dinosterol (S22), es war trotz hoher Dinoflagellatenzellzahl in den Wasserproben der Oberfläche nicht nachweisbar, kann mit der geringen Biomasse der kleinen Algen erklärt werden. Die Herkunft der quantifizierten Sterole aus Diatomeen kann daher angenommen werden, weil bei einem deutlichen Dinoflagellatenanteil auch Dinosterol (S22) nachgewiesen worden wäre.

Obwohl einige Sterole nur an bestimmten Stationen nachgewiesen werden konnten oder außergewöhnliche Verteilungsmuster zeigen, war es nur in wenigen Fällen möglich die Sterole den Algenarten zuzuordnen. Die meisten Sterole kommen, wenn auch in unterschiedlichen Mengenanteilen, in verschiedenen Algensorten vor, so daß die Konzentrationsverteilung eines Steroles aus der Überlagerung zahlreicher verschiedener Quellen entsteht. Erst nach einer Untersuchung weiterer Kulturalgen könnten hier Zuordnungen der Sterole zu ihren Quellen getroffen werden.

5.4 Sterole im Meereis

Das antarktische Meereis stellt ein hochaktives Biotop dar. Die in ihm wachsenden Mikroalgen können in bestimmten Regionen bis zu 50 % Anteil an der Primärproduktion haben (Nichols *et al.*, 1993) und haben daher auch Bedeutung für den Sterolhaushalt des Südpolarmeeres. Das Meereis besteht zu 80 % aus einjährigem Eis, das im Sommer vollständig wegschmilzt. Seine Ausdehnung erreicht mit $20 \times 10^6 \text{ km}^2$ im September das Maximum und im Februar mit $4 \times 10^6 \text{ km}^2$ das Minimum.

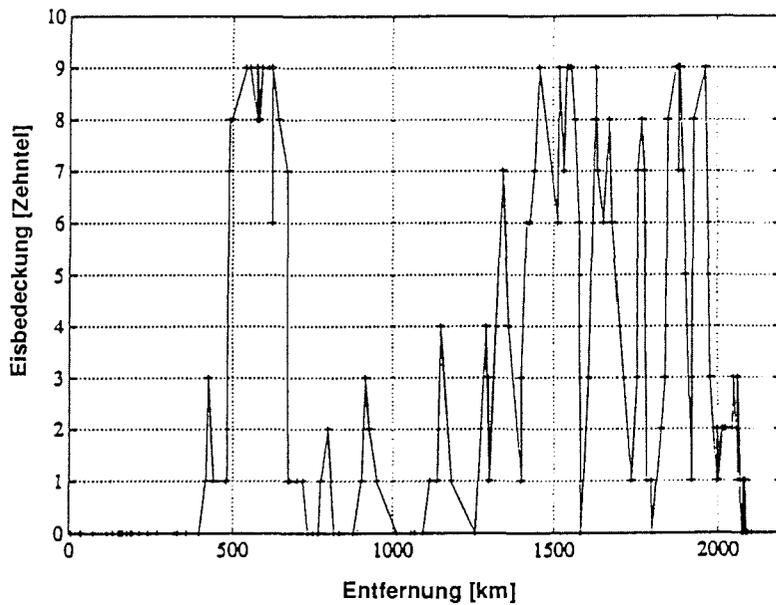


Abbildung 58a: Eisbedeckung zwischen Kap Norvegia und Joinville Island (Bathmann *et al.*, 1994)

Beim Eisbildungsvorgang werden zunächst kleine nadel- oder plättchenförmige Eiskristalle gebildet. Diese frieren dann zu größeren Aggregaten zusammen und schließen dabei salzreiches Meerwasser zum Teil mit ein. Dabei werden Mikroalgen in die Salzlaugekanäle eingeschlossen oder sie lagern sich an der Eisunterseite an, bzw. wachsen auf der Eisoberseite in seewassergefüllten Vertiefungen. Durch weitere Eisbildung oder das Übereinanderschleichen von Eisschollen können auch die letzteren Algenpopulationen im Meereis eingeschlossen werden.

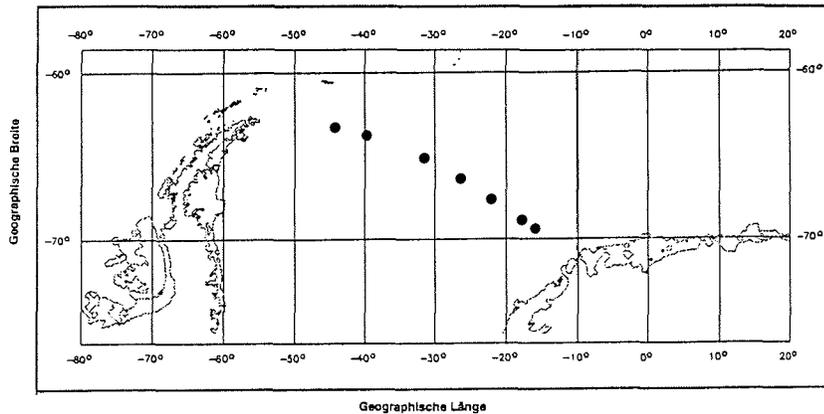


Abbildung 58b: Orte der Meereisprobenahme im Weddellmeer zwischen Kap Norvegia und Joinville Island.

Eisalgen überwintern aktiv im Eis (Bartsch, 1989) und können bei entsprechenden Lichtbedingungen auch im Eis wachsen. Die eingeschlossenen Algenpopulationen sind in weiten Bereichen des antarktischen Meereises als stark braune Verfärbungen unterschiedlicher Schichtdicke im Eis zu erkennen ("Brauneis"). Bei einsetzender Eisschmelze werden die Algen dann freigesetzt. Simulierte Eisschmelze (Bartsch, 1989) zeigte hierbei eine kurzfristige Erhöhung des Anteiles leerer Diatomeenschalen, doch blieb der Anteil mit wenigen Ausnahmen unter 20 % der Gesamtschalen.

An sieben Stationen im Weddellmeer wurden Proben sichtbar gefärbten Meereises gesammelt (Abb.58b). Die Aufarbeitung der Meereisproben ist im methodischen Teil, Abschnitt 2.1.1.3, beschrieben. Die Meereisprobe 6 (F70) war ein massiver Block mehrjährigen Eises der durchgehend hellbraun gefärbt war. Meereisprobe 7 (F78) wurde an der westlichen Meereisgrenze gefischt, der Eisblock war nur kaum sichtbar gefärbt. Die anderen Eisproben enthielten braune Bänder unterschiedlicher Dicke und Farbintensität.

5.4.1 Partikuläre Sterole im Meeris

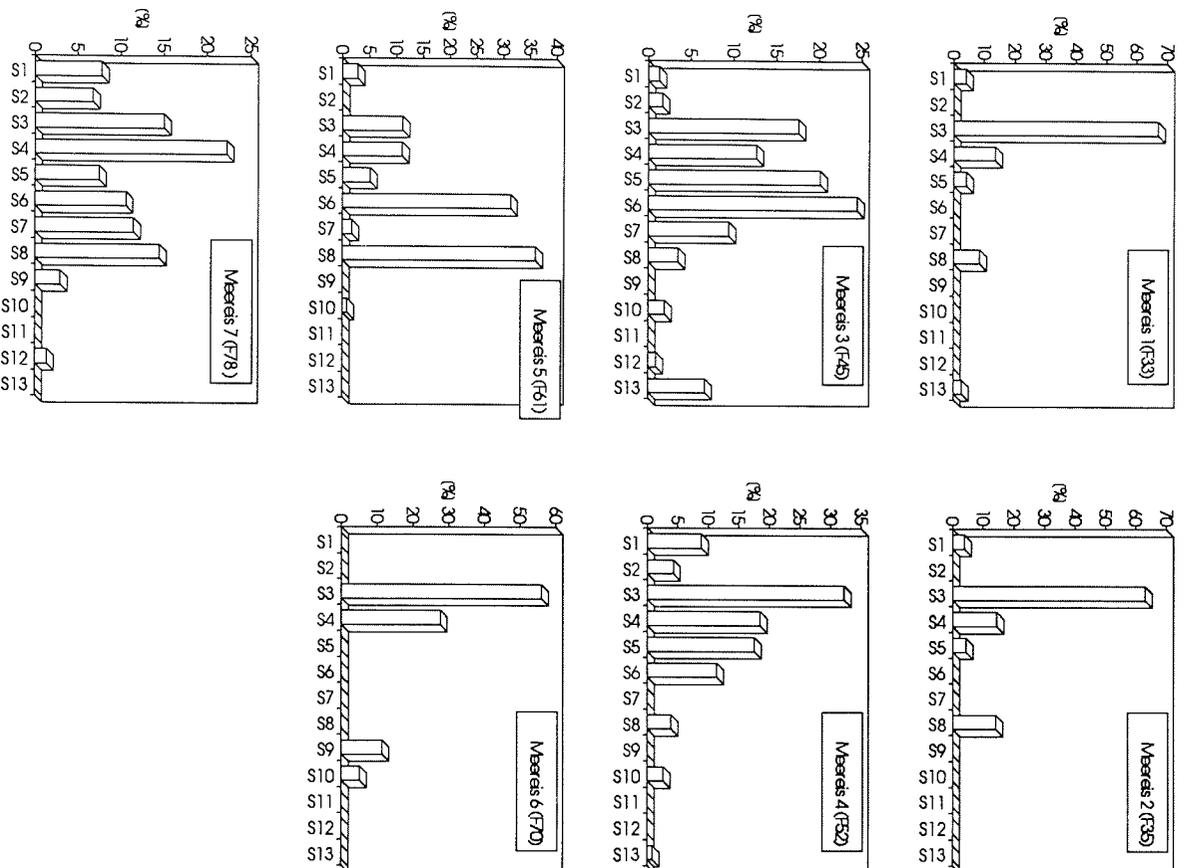


Abbildung 59: Muster partikulärer Sterole im Meeris des Weddellmeeres.

Die untersuchten Sterolmuster der Meerisalgen lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen: Die Meerisproben 1, 2, 6 bei denen S3 (Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol) dominiert und daneben Cholesterol als zweithäufigstes Sterol auftritt und, als zweite Gruppe die Meerisproben 3, 4, 5 und 7 bei denen daneben S5 und S6 in ähnlichen Anteilen vorhanden sind. Sterol S8 (24-Ethylcholesta-5-en-3 β -ol) besitzt einige

Bedeutung in Meereisproben. Es hat in der Meereisprobe 5 den größten Anteil am Gesamtsterol und trägt in den Proben 1, 2 als dritthäufigstes Sterol wesentlich zum Sterolmuster bei. Der Anteil anderer Sterole, S1, S2 und S7 ist nur in der Meereisprobe 7 signifikant. S9 hat in Probe 6, S13 in der Meereisprobe 3 einen deutlichen Anteil am Gesamtsterol. Die anderen Sterole liegen immer mit weniger als 5 % Anteil vor (Abb.59).

Die Zusammensetzung der Algenpopulation in den Meereisproben 2, 3 und 5 wurde durch M.E.M.Baumann (AWI-Biologie II) bestimmt. Die Meereisprobe 2 (F35) enthielt zu ca. 99% Diatomeen des genus *Nitzschia cf. curta*. Daneben waren nur wenige Zellen *Amphipora sp.*, *Nitzschia cf. linearis*, *Thalassiosira sp.* und *Proboscia alata* vorhanden. Die dritte Meereisprobe (F45) enthielt als Hauptbestandteil der Algenpopulation *Nitzschia prolongatoides* und in sehr hoher Konzentration *Fragilariopsis curta*. *Fragilariopsis cylindrus*, *Nitzschia heimii/turgitoloides* und *Tropidoneis cf. rigida*, sowie *Phaeocystis* Kolonien waren nur in geringen Anteilen vorhanden. Die Meereisprobe 5 (F61) enthielt ebenfalls *Nitzschia prolongatoides* als häufigste Alge, doch war hier *Nitzschia heimii/turgitoloides* mit ca. der Hälfte der Zellzahl als zweithäufigste Art vorhanden. Die Gesamtkonzentration der Algen in Meereisprobe 5 war wesentlich geringer als in Probe 3.

Die Eisalgen sind meist pennate Diatomeen (Bartsch, 1989). Das sind benthische Algen, die im Gegensatz zu den zentrischen Diatomeen bodenangepaßt sind und Mechanismen zur Fortbewegung auf festem Untergrund entwickelt haben. Das Schicksal dieser Algen nach der Eisschmelze ist noch wenig untersucht, die Plasmolyse großer Anteile der unter dem schneebedeckten Eis dunkelangepaßten Diatomeen möglich.

Die Gesamtsterolkonzentration partikelgebundener Sterole erreichte in den untersuchten Meereisproben extrem hohe Werte. In der Meereisprobe 3 (F45) wurde ein Maximalwert von 20000 ng/L Sterol festgestellt. Dies ist der Wert für die gesamte, geschmolzene Probe, so daß die Konzentration in den Salzlaugekanälen noch um ein Vielfaches höher liegt. Ausgehend von der anzunehmenden Salzkonzentration in den Kanälen (abhängig von der Eistemperatur ca. 50-80 (PSS, practical salinity scale), Bartsch, 1989) und in der geschmolzenen Probe, kann von einem um den Faktor 10 höheren Wert ausgegangen werden. Die Chlorophyllkonzentrationen in den Meereisproben erreichten ebenfalls extreme Werte, der direkte Vergleich mit den Sterolkonzentrationen erscheint jedoch durch die Inhomogenität der Eisproben nur begrenzt sinnvoll. Spitzenwerte der Chlorophyllkonzentration betragen 19,3 µg/L (Meereis 3), bzw. 45 µg/L (Meereis 6). Die Gesamtsterolkonzentrationen im partikulären Material dieser Proben betrug 21,0 µg/L (Meereis 3) bzw. 14,8 µg/L (Meereis 6). Zum Vergleich seien die Maximalwerte in den Wasserproben genannt: 280 km von der Antarktischen Halbinsel entfernt betrug die Chlorophyllkonzentration ca. 4 µg/L bei einer Gesamtsterolkonzentration von ca. 1,8 µg/L in Partikeln. Bei 866 km und einer Chlorophyllkonzentration von ca. 1 µg/L sind 0,8 µg/L partikuläres Gesamtsterol vorhanden. Die Größenordnung der Sterolkonzentration entspricht damit der Chlorophyllkonzentrationsgrößenordnung.

Die extremen Umweltbedingungen, denen antarktische Algen ausgesetzt sind, könnten die Sterolmuster beeinflussen, da die Sterole Strukturbestandteile der Zellmembranen sind und diese den niedrigen Temperaturen angepaßt werden müssen. Derartige Einflüsse sollten sich am deutlichsten bei Eisalgen zeigen, deren Lebensraum im Winter Temperaturen von -5°C erreichen kann (Bartsch, 1989). Die Untersuchung von Eisalgengemeinschaften im McMurdo Sound zeigte in einer zu 99% von *Nitzschia stellata* dominierten Gesellschaft 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3β-ol (S5) als stark dominierendes Sterol, eine Eisprobe aus einer anderen Region (Cape Armitage) enthielt

nur die zentrische Diatomee *Porosira pseudodenticulata* und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) mit 80-90 % Anteil als Hauptsterol (Nichols, 1993). Dies ist eine der im Alfred-Wegener-Institut untersuchten Kulturalgen, hier ergab sich der Anteil von Sterol S6 mit 96 %, mit ca. 4 % Anteil wurde Cholest-5-en-3 β -ol gefunden. Diese Sterolmuster entsprechen den auch in wärmeren Gebieten auftretenden (Volkman, 1986).

Während C₃₀-Sterole in Dinoflagellaten häufig anzutreffen sind (Withers, 1983), stellen sie in Diatomeen Ausnahmen dar. Nichols *et al.* (1990) konnten in antarktischen Gewässern neben Dinosterol (S22) jedoch auch andere C₃₀-Sterole nachweisen. Ein Sterol, dessen Massenspektrum einem Sterol aus *Pavlova lutheri* ähnlich war (4-Methyl-24-ethylcholest-22-en-3 β -ol), jedoch eine andere Retentionszeit hatte, könnte sich hierbei von diesem durch die Stellung eines Substituenten in der Seitenkette unterscheiden. Auch das gesättigte Analogon dieses Steroles wurde gefunden. Da das Vorkommen von C₃₀-Sterolen in Diatomeengesellschaften zuvor nicht berichtet wurde, könnte es sich hier um eine Anpassung des Sterol-Biosyntheseweges an die niedrigen antarktischen Temperaturen handeln.

5.4.2 Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol in Eisalgen

In drei der insgesamt 7 genommenen Meereisproben tritt Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3) als Hauptsterol mit ca. 60 % Anteil auf (Abb.59). Eine dieser drei Proben enthielt Algen der Art *Nitzschia cf. curta* in hoher Artenreinheit. Ein ähnliches Sterolmuster liegt bei der als Kulturalge untersuchten pennaten Diatomee *Nitzschia cf. linearis* vor. Hier stellt Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3) mit 80 % den Hauptanteil, begleitet von 20 % Cholesterol (S4). Auch die antarktische, pennate Diatomee *Nitzschia cylindrus* enthält 66 % Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol und 34 % Cholest-5-en-3 β -ol (Nichols 1986). Damit ist die dritte antarktische Art der Gattung *Nitzschia* bekannt, die das Sterol Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Hauptsterol enthält. Es sind andere Algen der Gattung *Nitzschia* (*N. ovalis*, *N. frustulum*, *N. closterium*) bekannt, die 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol als Hauptsterol enthalten. *Nitzschia longissima* enthält hauptsächlich Cholest-5-en-3 β -ol, daneben 24-Methylcholesta-5-en-3 β -ol und 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol in kleinen Mengen (Orcutt und Patterson, 1975). Dies sind jedoch keine antarktischen Arten. Dies ist eine Bestätigung, daß taxonomisch eng verwandte Algen teilweise stark unterschiedliche Sterolmuster besitzen (Ballantine und Morris, 1979). Auch eine Art einer anderen Gattung, die Diatomee *Biddulphia sinsensis* enthält über 70 % Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol und ca. 10 % 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (Volkman, 1980), diese wurde hier nicht im Weddellmeer nachgewiesen. Ein physiologischer Grund für das Auftreten von Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol in drei Eisalgenarten der Gattung *Nitzschia* kann hier nicht angegeben werden, ein Zusammenhang mit den extremen Umweltbedingungen im Lebensraum dieser Algen ist jedoch nicht auszuschließen. Die starke Dominanz eines in Wasserproben nur gering konzentrierten Steroles in Meereisproben ermöglicht die Funktion dieses Moleküles als Eisalgenmarker (Abb.60). Durch die große Artenreinheit in den Meereisproben und das Vorhandensein von Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3) als einzigem Phytosterol ergibt sich die Möglichkeit Vorgänge während der Eisschmelze zu verfolgen und durch Beprobung von Wasser, Schwebestoffen und Sinkstoffen ein Budget des Algenschicksales während der Eisschmelze aufzustellen.

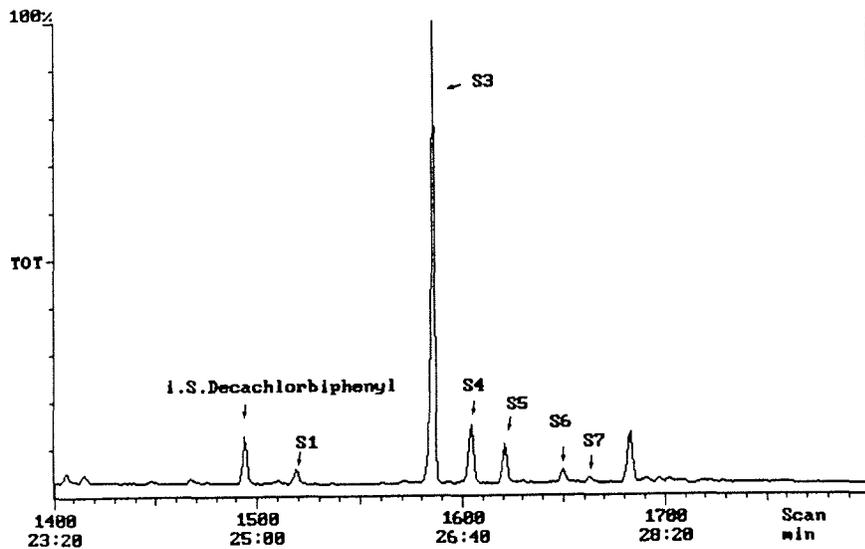


Abbildung 60: Ausschnitt aus dem Gesamtionenchromatogramm der Meereisprobe 2 (Probennummer 35), die chromatographischen Bedingungen sind auf Seite 29 angegeben. Bei Scan 1681 eluiert ein Wachsester.

5.4.3 Gelöste Sterole im Meereis

In den quantitativ untersuchten Proben (Probe 33, 45, 52) betrug die Gesamtsterolmenge in der gelösten Phase nur 3 % des partikulären Steroles wie in Abbildung 61a dargestellt ist. Dies zeigt, daß durch den Filtrationsvorgang, bei dem die Algen unter Druck gegen den Glasfaserfilter gepresst werden, kein wesentlicher Anteil der Zellen zerstört wird. Auch der osmotische Schock beim Übergang der Algen aus den Salzlaugekanälen mit Salzgehalten bis zu 150 in das geschmolzene Meereis mit Salzgehalten unter 10 kann also im Höchstfall 3 % der Algen betroffen haben. Zu beachten ist hierbei, daß die mechanische Zellerstörung nicht notwendigerweise die sofortige Freisetzung der Membranlipide bedeutet. Diese kann unter Umständen erst nach einer vorangegangenen weiteren Desintegration der Zellhülle erfolgen.

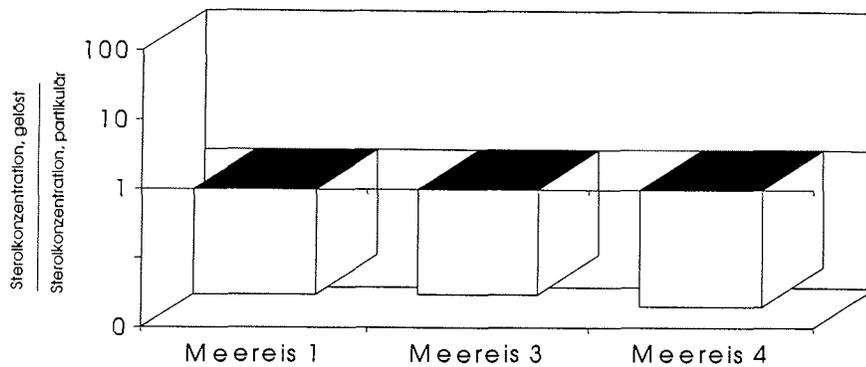


Abbildung 61a: Verhältnis der Gesamtsterolkonzentration in gelöster Phase zu der in partikulärer Phase in Meereisproben des Weddellmeeres.

Der im Vergleich zu Meerwasserproben (Abb.49 und 51) sehr geringe Anteil gelöster Sterole im Meereis kann mit der hohen bakteriellen Aktivität im Meereis erklärt werden. Die bakterielle Gesamtproduktion in älterem Eis kann die der Algen nach einer anfänglichen Selektionsphase übertreffen (Helmke *et al.*, 1994, Marine ecology progress series, eingereicht). Dies könnte die geringe Konzentration gelöster Sterole erklären, da Bakterien Sterole als Energiequelle nutzen können. Der bakterielle Sterolabbau nach der Probenahme während des Schmelzvorganges ist nicht zu erwarten, da die marinen Bakterien in dem salzarmen Schmelzwasser nur eine sehr geringe Aktivität zeigen (E.Helmke, AWI-Mikrobiologie, persönl.Mitteilung).

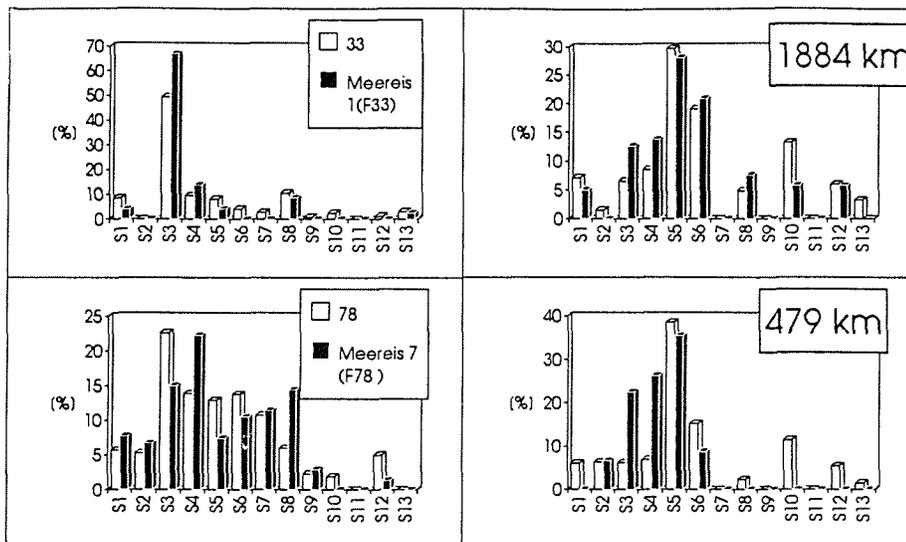


Abbildung 61b: Vergleich der Sterolmuster gelöster und partikulärer Phase zwischen Eisproben und parallel entnommenen Wasserproben. Die dunklen Balken entsprechen den partikulären Sterolen, die hellen den gelösten Sterolen.

5.4.4 Vergleich zwischen Meereisproben und Wasserproben

Der Vergleich zwischen den Sterolmustern in gelöster und partikulärer Phase von Meereisproben und Wasserproben der gleichen Station zeigt deutliche Unterschiede (Abb.61b). Hierzu kann die Meereisprobe 1 (F33) mit der Wasserprobe 34 (1884 km) und die Meereisprobe 7 (F78) mit Wasserprobe 77 (479 km) verglichen werden. Die unterschiedlichen Sterolmuster in Wasser- und Eisproben zeigen, daß die Eisschollen entweder aus einer anderen Region stammen und im Untersuchungsgebiet kaum abgeschmolzen sind, oder daß der Vorgang der Eisschmelze zu einer starken selektiven Abreicherung der vorwiegend pennaten Diatomeen beim Übergang von Eis in Meerwasser führt. In den Wasserproben zeigt sich jedoch ein deutlich größerer Anteil S3 und S4 in der partikulären Phase gegenüber der gelösten Phase. Dies kann mit einem Eintrag von Eisalgen und damit deren spezifischem Sterol (S3) in partikulärer Phase ins Meerwasser erklärt werden (Siehe Abschnitt 5.4.2).

5.5 Andere Sterolquellen

Nur wenige Bakterien besitzen Möglichkeiten zur Sterolsynthese (Schubert *et al.*, 1968), sie sind jedoch zum Abbau dieser Stoffgruppe befähigt und haben daher einige Bedeutung für den Sterolumsatz (Eyssen, 1973). Statt der Sterole enthalten die Bakterien Hopanoide, pentacyclische Triterpene, welche die Funktion der Sterole übernehmen. Zu den wenigen Bakterien, die Sterole enthalten und synthetisieren können, gehören *Nannocystis exedens*, *Staphylococcus aureus* und *Methylococcus capsulatus*, wobei letztere daneben auch Hopanoide enthalten (Poralla, 1987).

Marine Pilze synthetisieren Ergosterol als Hauptsterolkomponente, wodurch ein eventueller Sterolbeitrag durch Pilze erkannt werden könnte (Weete, 1973). Versuche zum Abbau von Seegrass *Spartina alterniflora* unter natürlichen Bedingungen zeigten daher das Auftreten von Ergosterol, welches in lebendem Seegrass nicht vorkommt (Lee, 1980). Makroalgen sind, bedingt durch meist weit hinabreichendes Schelfeis, im Weddellmeer nur wenig vorhanden. Ihr Beitrag in der Bransfieldstraße kann jedoch als Quelle organischen Materials von Bedeutung sein (Liebezeit und v. Bodungen, 1987). Braunalgen (*Phaeophyta*) enthalten 24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol als Hauptsterol, gemeinsam mit geringeren Mengen 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (Kayama, 1983). Die Antarktis liegt weitab von anderen Kontinenten mit stärkerer Vegetation und ist durch die ozeanographischen (Antarktische Konvergenz) und meteorologischen Gegebenheiten von diesen isoliert. Der terrestrische Bewuchs auf dem Antarktischen Kontinent ist gering. Benthische Organismen enthalten eine Vielzahl mehrfach ungesättigter Sterole (Popov, 1976), die sich jedoch aufgrund ihrer geringen Konzentration im Meerwasser nicht nachweisen lassen und daher für diese Untersuchungen nur von geringer Bedeutung sind. Sie enthalten meist auch Sterole ungewöhnlicher Struktur, deren Herkunft häufig nicht eindeutig der Eigensynthese, der Modifikation eines aufgenommenen Steroles oder der Wechselbeziehung mit Symbionten zuzuordnen ist (Djerassi, 1981). In den Invertebraten stellen mit der Nahrung aufgenommene Sterole meist einen deutlichen Anteil des Sterolmusters dar (Rohmer *et al.*, 1980).

Neben dem im Wasser lebenden Phytoplankton und den Eisalgen hat daher nur das Zooplankton Bedeutung als Sterolquelle im Weddellmeer. Insbesondere durch Ausscheidungen der Tiere kann hierbei *de novo* oder durch den Abbau von Phytosterolen gebildetes Cholesterol freigesetzt werden.

6. Ergebnisse zur Sterolverteilung in der Tiefsee

Wurde in Kapitel 4 die Verteilung gelöster Sterole in nur wenigen Metern Wassertiefe betrachtet, so soll diese nun, von der euphotischen Zone ausgehend, bis in das Tiefenwasser dargestellt werden. Hierzu wird zunächst das Vorkommen von Sterolen in den verschiedenen oberen Wasserschichten untersucht. Dann werden die Konzentrationsverteilungen partikulärer und gelöster Sterole im nordwestlichen Weddellmeer am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel bis zum Meeresboden gezeigt und daran anschließend die ermittelten Konzentrationsverteilungen gelöster Sterole im Tiefseebereich zwischen Kap Norvegia und Joinville Island dargestellt.

6.1 Sterolverteilung bis 500 m Tiefe

Die oberen Wasserschichten des Weddellmeeres sind durch die saisonale Eisbildung und -schmelze stark geschichtet (Abschnitt 1.6.3). Durch Probenahmen in jeweils 100 und 250 m Tiefe wurde sowohl Winterwasser als auch die oberste Schicht des zirkumpolaren warmen Tiefenwassers im Weddellmeer beprobt.

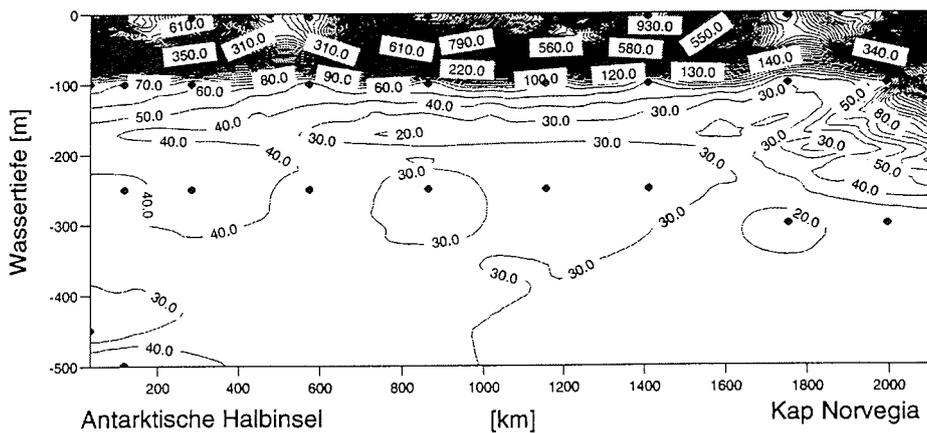


Abbildung 62: Konzentrationsverteilung der Summe gelöster Sterole in den oberen 500m des Weddellmeeres [ng/L]. Die Punkte in dieser und den folgenden Darstellungen geben die Probenahmestellen an.

Wenn die Isolinien darstellungen auch einen guten Eindruck von der räumlichen Konzentrationsverteilung vermitteln, so sollen nun doch die Einzelmessungen der Konzentrationen der Sterole in 100 m und ca. 300 m dargestellt werden (Abb. 65, 66). Die Konzentrationen der Sterole im Oberflächenwasser sind in Abb. 53 gezeigt.

Abbildung 64: Konzentrationsverteilung des gelösten 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) [ng/L].

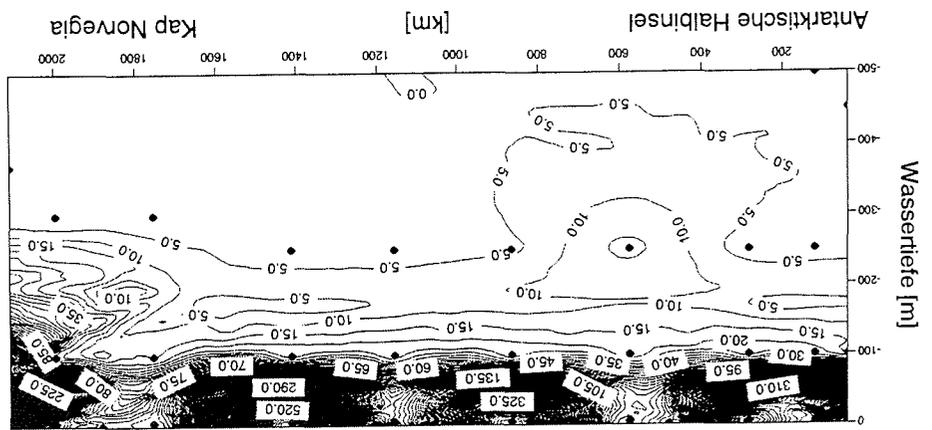
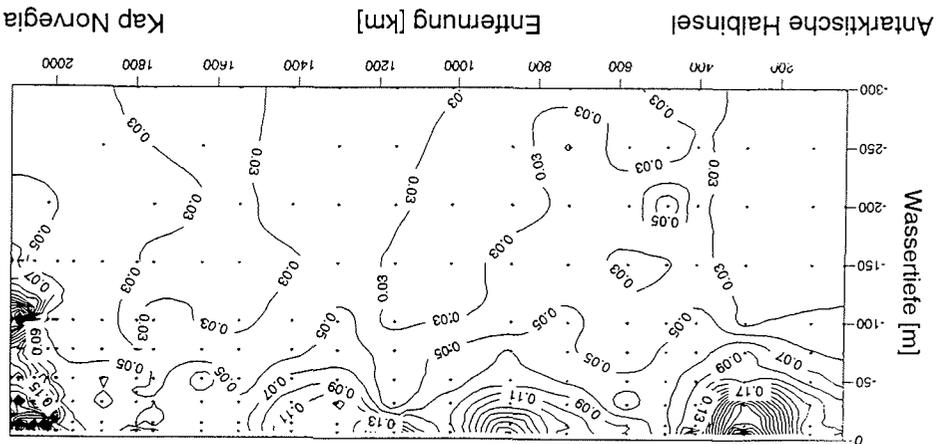


Abbildung 63: Konzentrationsverteilung von partikulärem organischem Kohlenstoff in den oberen 300 m der Wassersäule [mg/L].



100 m Tiefe

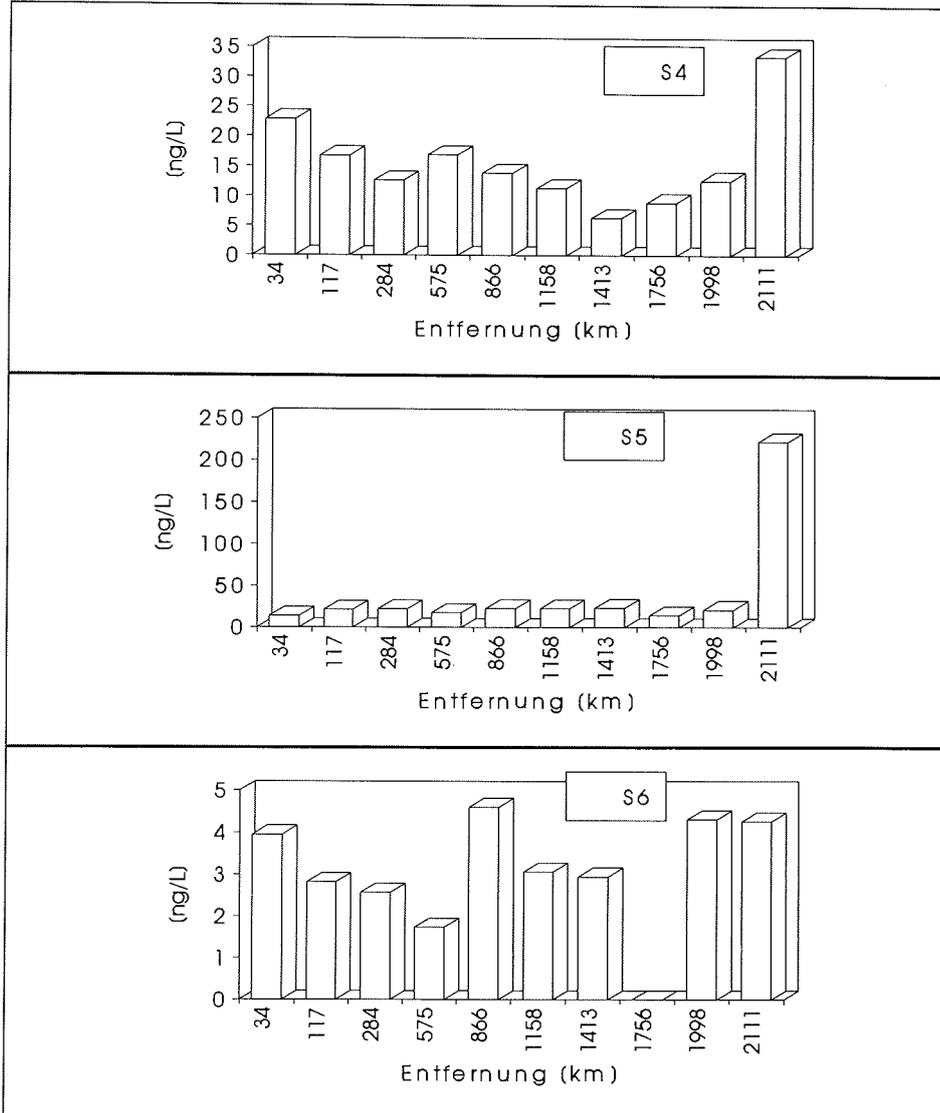


Abbildung 65: Konzentrationsverteilungen der gelösten Sterole Cholest-5-en-3 β -ol (S4), 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) in 100 m Tiefe von Kap Norvegia bis Joinville Island.

250-300 m Tiefe (34 km: 450 m Tiefe)

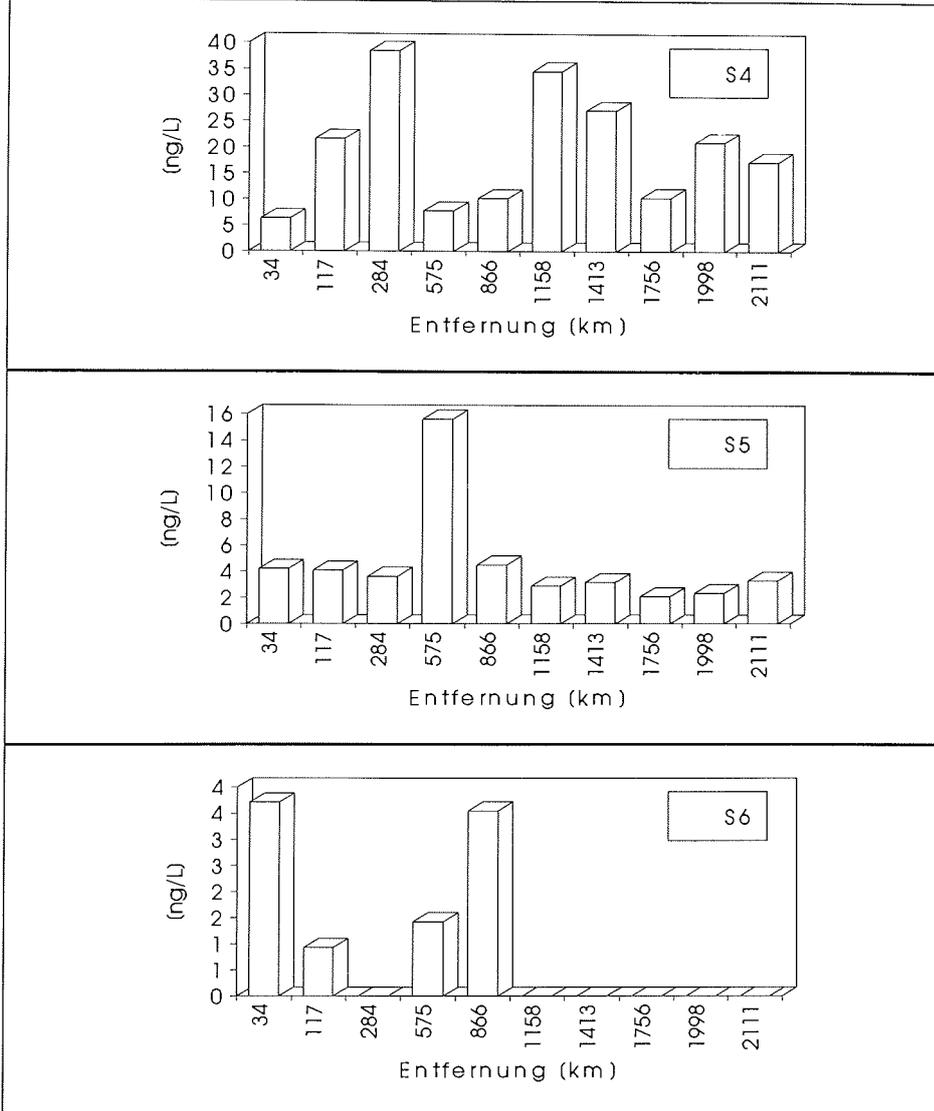


Abbildung 66: Konzentrationsverteilungen der gelösten Sterole Cholest-5-en-3 β -ol (S4), 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) und 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) in 200-300 m Tiefe von Kap Norvegia bis Joinville Island.

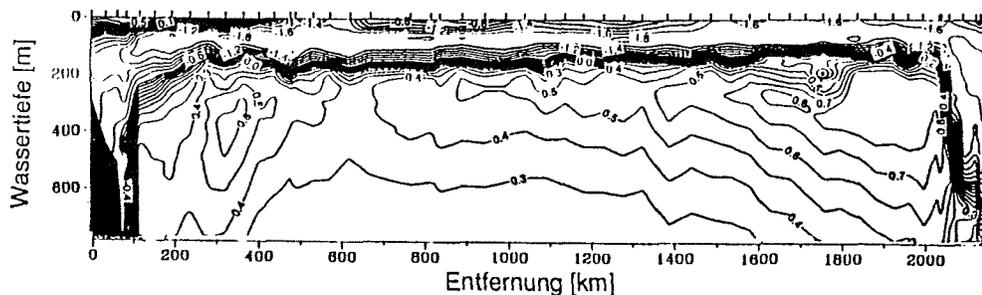


Abbildung 67: Isolinienkarte der Wassertemperatur in den oberen 700 m der Wassersäule zwischen Kap Norvegia und der Antarktischen Halbinsel (Bathmann *et al.*, 1994). Oberhalb 200 m Wassertiefe sind die Temperaturen nur zwischen 0 und 500 km in der Wasserschicht bis 50 m Tiefe über 0°C.

Die starke Schichtung der oberen Wasserschichten des Weddellmeeres (siehe Abschnitt 1.6.3) ist in Abbildung 67 gezeigt. Die Darstellung des Salzgehaltes zeigt die Schichtung in gleicher Weise (Bathmann *et al.*, 1994).

Die größte Dynamik der Sterolkonzentration liegt nahe der Oberfläche vor. Abbildung 65 zeigt, daß die im Oberflächenwasser in 5 m Tiefe (siehe Abb.53 a+b) noch teilweise extrem unterschiedlichen Sterolkonzentrationen von 100-1000 ng/L bereits in 100 m Tiefe an fast allen Stationen den gleichen Wert von ca. 30 ng/L angenommen haben. Die Verteilung des partikulär gebundenen organischen Kohlenstoffes (Abb.63) zeigt, daß die erhöhten Konzentrationen der Sterole S4 und S5 im östlichen Schelfgebiet in 100 m Tiefe mit der Durchmischung der Wassersäule bis ca. 150 m Tiefe zu erklären sind.

6.1.1 Sterolmuster in der Wassersäule

Die Konzentrationsverteilung gelöster Sterole zeigt an drei Stationen vor dem Larsen-Eisschelf eine weitgehende Gleichverteilung bis 250 m Tiefe (Abb.68). Die Sterole S1 und S3 zeigen eine Abnahme der Konzentration von der Schelfstation über die Kontinentalhangstation zur Tiefenstation. Dieser Trend läßt sich in allen drei beprobten Tiefen nachweisen. Die Sterole S2 und S9 haben hingegen an der Kontinentalhangstation ihre niedrigste Konzentration. Auch dieses Verteilungsmuster läßt sich in tieferen Wasserschichten wiederfinden. Diese Sterolverteilung zeigt die deutliche Kopplung zwischen Sterolkonzentrationen in der euphotischen Zone, wo sie synthetisiert werden, und darunterliegenden Wasserkörpern. Die Wassertemperatur im beprobten Gebiet ist in Abb.69 gezeigt. Die Lage der Probenahme an der Tiefseestation bei 250 m Tiefe ist hierbei von Bedeutung. Diese liegt bereits deutlich im Bereich des zirkumpolaren Tiefenwassers. Die anderen Proben in 100 und 250 m Tiefe wurden aus dem Bereich des kalten Winterwassers genommen.

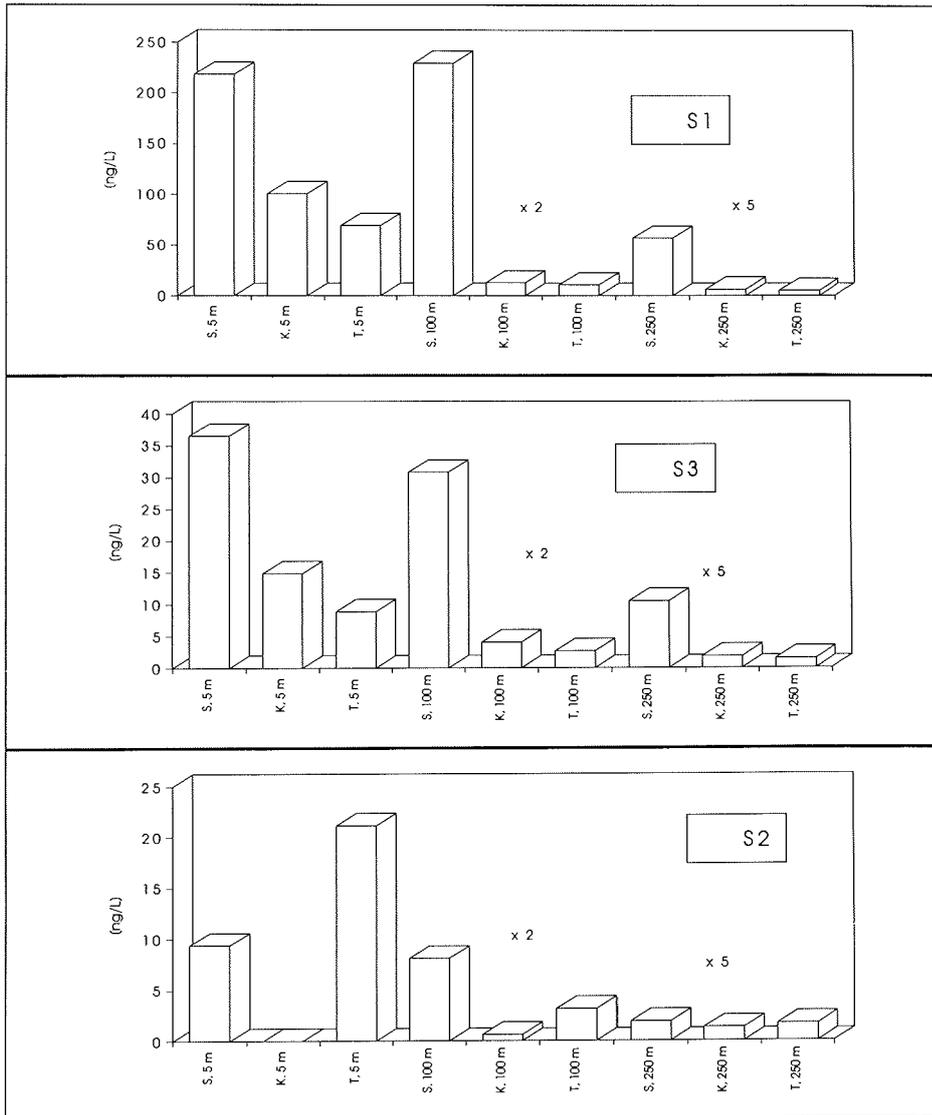


Abbildung 68: Sterolverteilung ausgewählter Sterole an drei Stationen vor dem Larsen-Schelfeis (Abb.70). Nebeneinander sind hier jeweils die Konzentrationen gelöster Sterole in 5, 100 und 250 m Tiefe an Schelfstation (S), Kontinentalhangstation (K) und Tiefseestation (T) aufgetragen. Zum Mustervergleich wurden die Konzentrationen aus 100 m Tiefe zweifach, die aus 250 m Tiefe fünfmal überhöht dargestellt. Die Sterolzuordnungen der Sterole S1, S2, S3 und S9 sind in Tabelle 1 auf Seite 4 gezeigt.

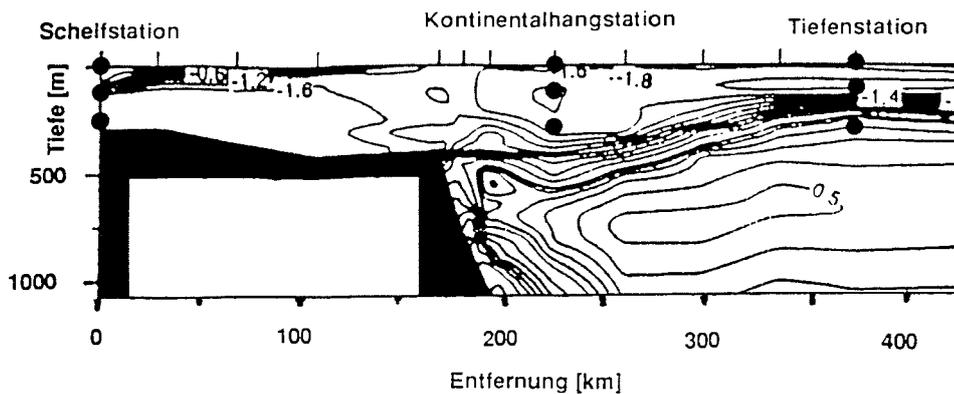


Abbildung 69: Wassertemperatur vor dem Larsen Schelfeis [°C]. Die Probenahmen bis 250 m Tiefe sind durch Punkte dargestellt.

6.2 Konzentrationsverteilung am Kontinentalabhang

Ausgehend von der Antarktischen Halbinsel wurde die Sterolverteilung in zwei Probenreihen vor Joinville Island und dem Larsen-Schelfeis jeweils auf dem Schelf, am Kontinentalabhang und in der Tiefsee in gelöster und partikulärer Phase untersucht. Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 73 und 74 dargestellt. Abb.70 zeigt die geographische Lage der Stationen. Die Abb.71 a+b und 72 zeigen die hydrographische Situation mit eingezeichneten Probenahmen anhand von Isolinien darstellungen der Meerwassertemperatur.

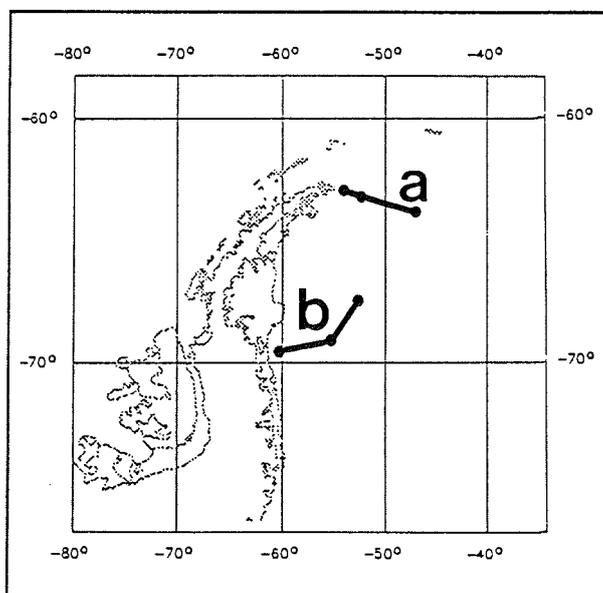


Abbildung 70: Probenreihen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel, Joinville-Schnitt (a), Larsen-Schnitt (b)

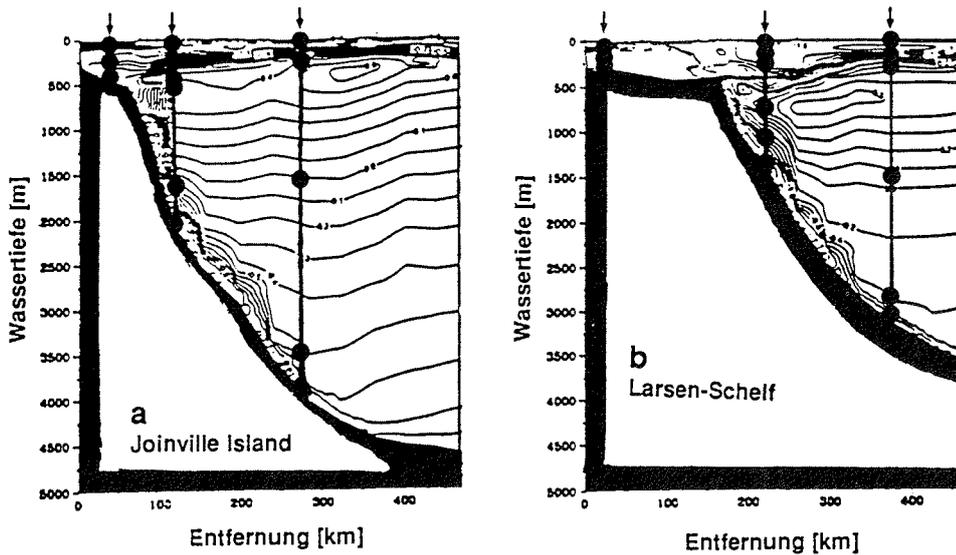


Abbildung 71: Hydrographische Bedingungen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel. Gezeigt sind die Wassertemperaturen an zwei Schnitten von der Halbinsel ins Weddellmeer, Joinville Island (a), Larsen-Schelf (b). Die Stationen sind mit Pfeilen gekennzeichnet, die Probenahmen mit Punkten.

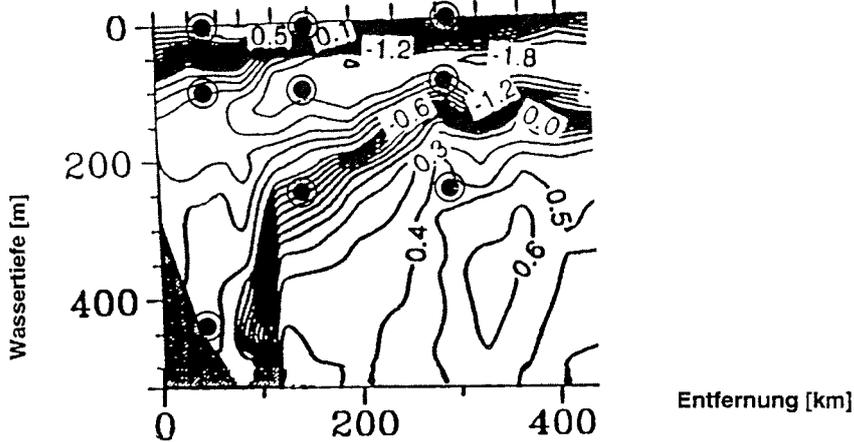
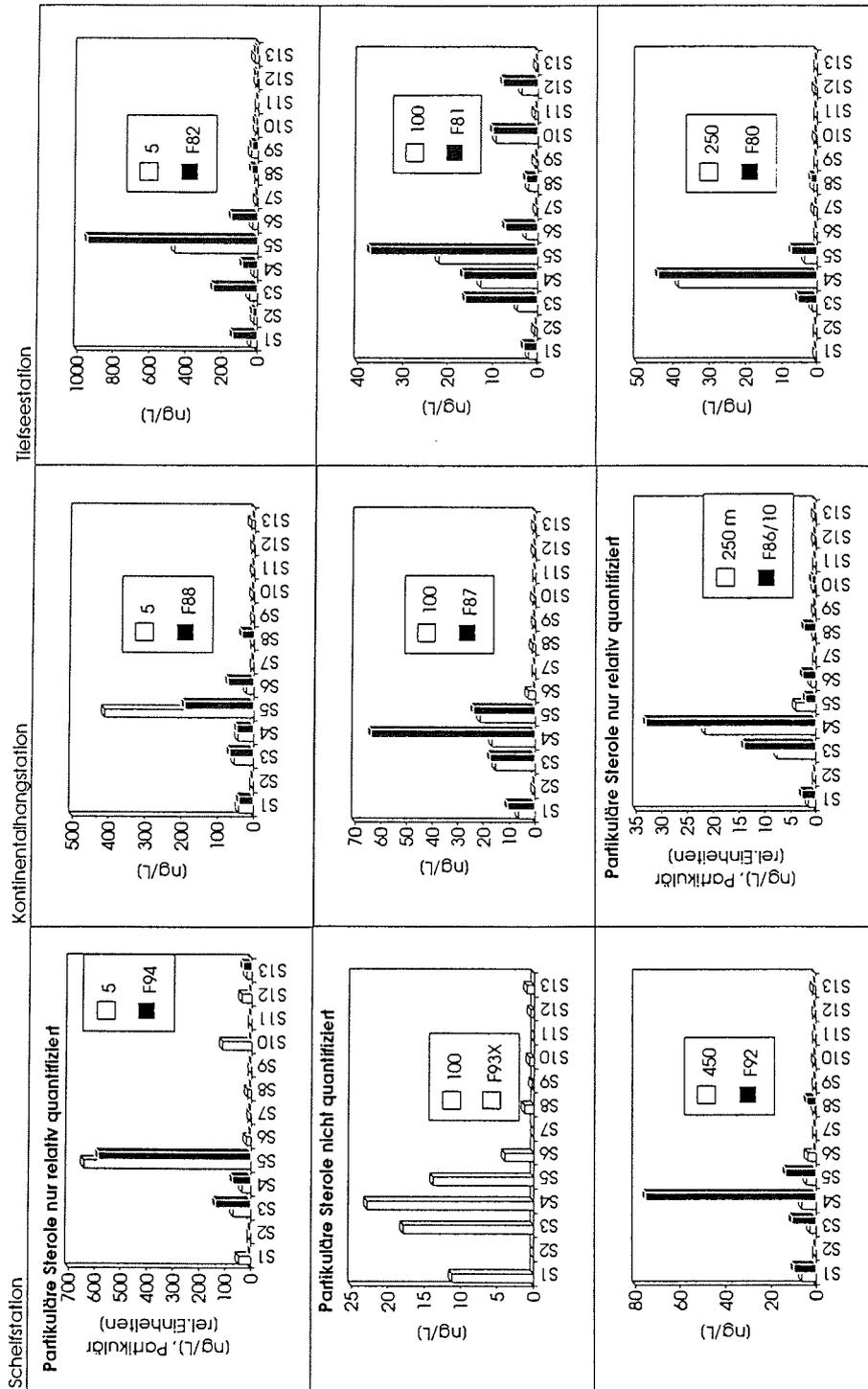


Abbildung 72: Vergrößerter Ausschnitt aus dem Temperaturprofil von Joinville Island ins Weddellmeer. Die Probenahmen bis 450 m Tiefe sind an den drei Stationen eingezeichnet.

Die oberste Probe am Schelfrand wurde im 0,5 °C warmen Wasser der Deckschicht genommen. Die drei Proben in 100 m Tiefe jeweils im kalten Winterwasser. Die Probe am Kontinentalhang in 250 m Tiefe wurde im Gradienten zwischen Winterwasser und warmem Tiefenwasser bei -0,3 °C Wassertemperatur genommen. Die Probe der Tiefenstation aus gleicher Tiefe stammt aus dem warmem atlantischen Tiefenwasser mit einer Temperatur von 0,3 °C. Die bodennahe Probe der Schelfstation wurde im am Kontinentalhang absinkenden, kalten Wasser genommen. Ebenso wie in Abb.68 sind auch in Abb.72 die Sterolkonzentrationen in unterschiedlichen Wasserkörpern ähnlich.



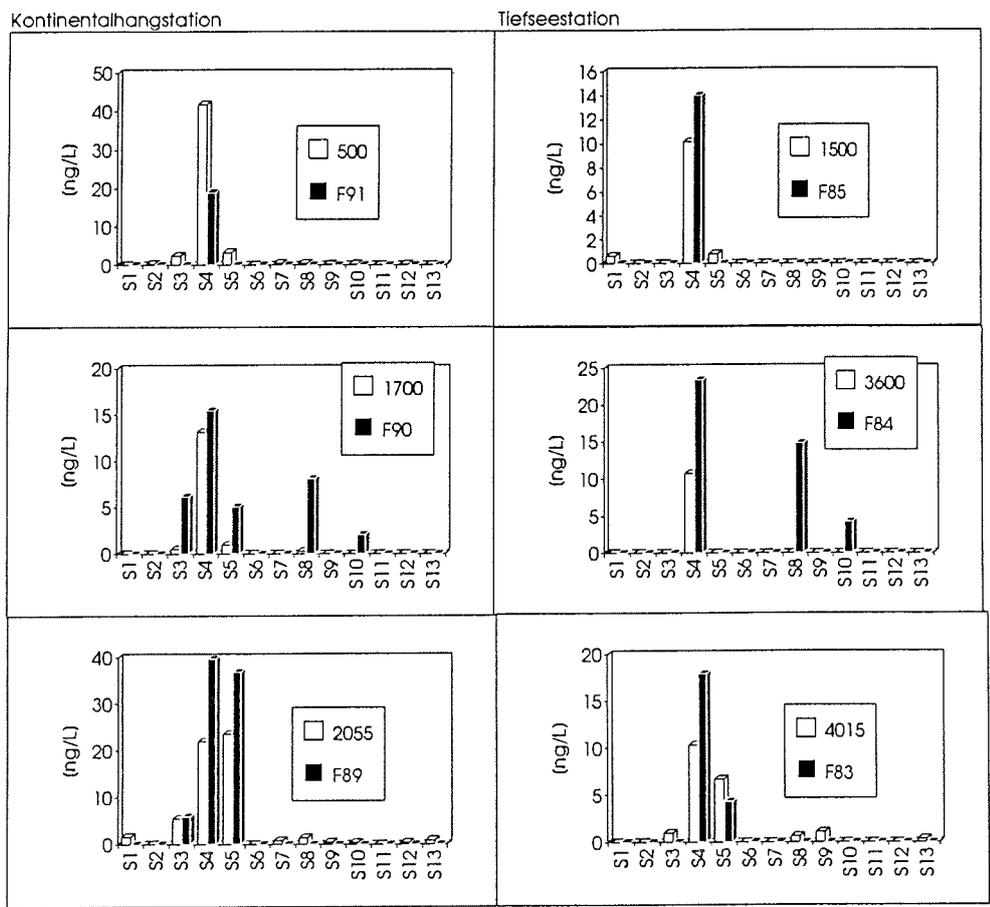
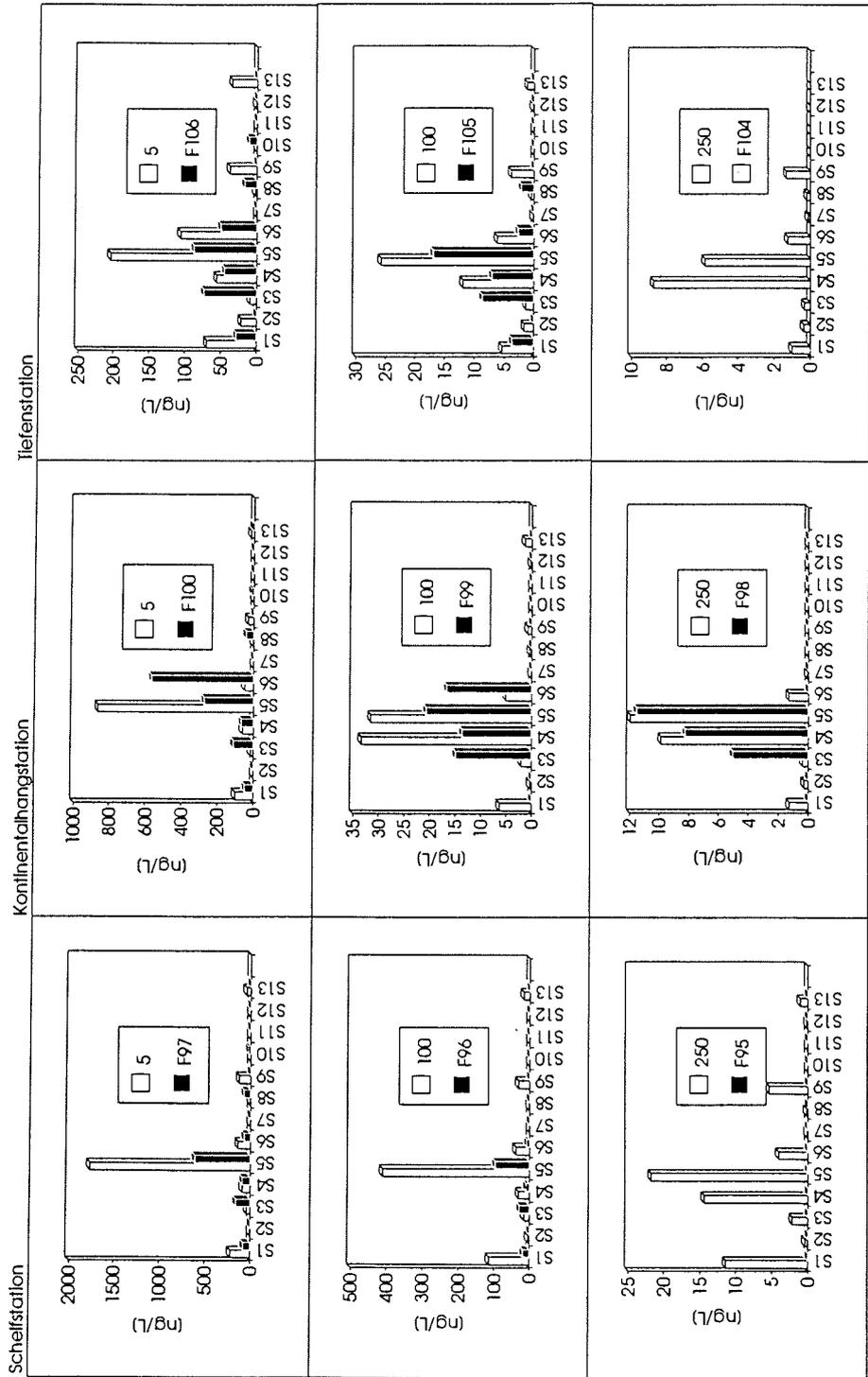


Abbildung 73: Muster der Konzentrationen von 13 Sterolen in gelöster (helle Balken) und partikulärer Phase (dunkle Balken) auf dem Schelf, 34 km, über dem Kontinentalabhang, 117 km und in der Tiefsee, 284 km von Joinville Island an der Spitze der antarktischen Halbinsel entfernt. Die geographische Lage ist in Abb.70(a) gezeigt. In den Abbildungen ist jeweils die Wassertiefe und darunter die Probennummer angegeben.



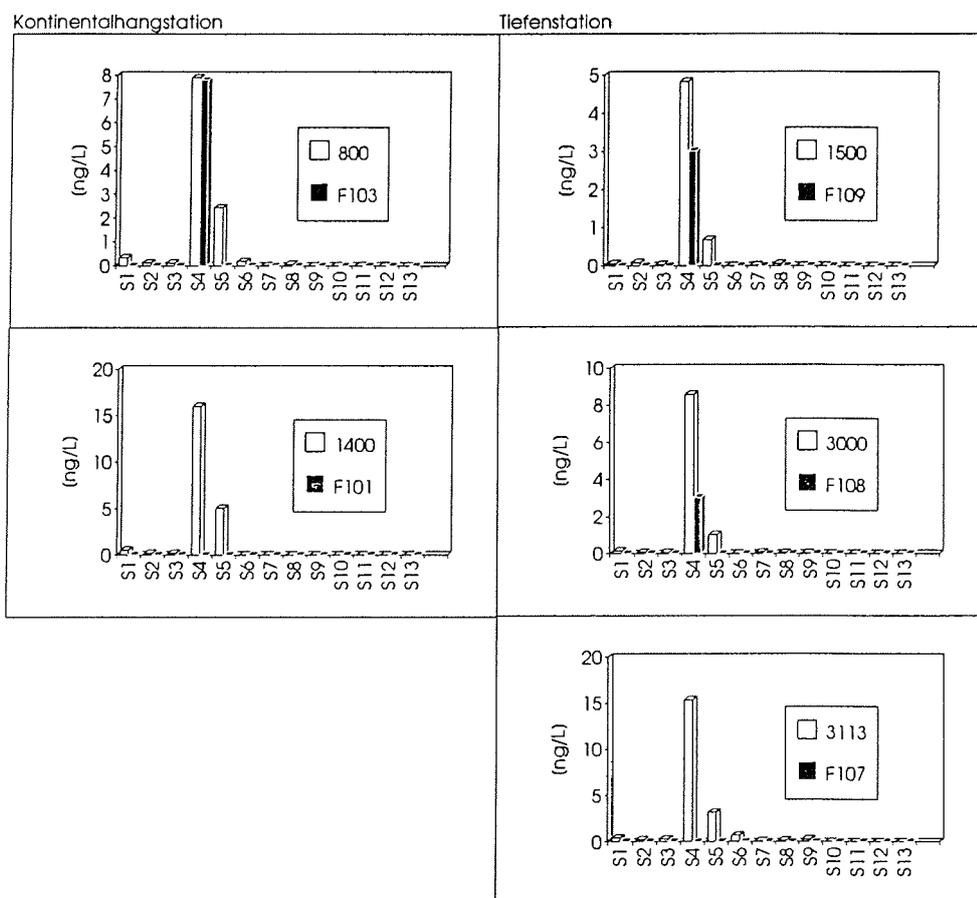


Abbildung 74: Konzentrationen von 13 Sterolen in gelöster (helle Balken) und partikulärer Phase (dunkle Balken) auf dem Schelf, 12 km, über dem Kontinentalabhang, 237 km und in der Tiefsee, 386 km vom Larsen-Schelf entfernt. Die geographische Lage ist in Abb.70 dargestellt. In den Abbildungen ist jeweils die Wassertiefe [m] und darunter die Probennummer der Filterprobe angegeben.

6.2.1 Gelöste Sterole am Kontinentalhang

Während der Anteil des gelösten Cholesterols (S4) häufig bereits in 100 m Wassertiefe gegenüber der Oberfläche zugenommen hat, überwiegt seine Konzentration in 250 m Tiefe meist. Dies ist besonders an den drei Stationen vor Joinville Island deutlich. Vor dem Larsen-Eisschelf ist diese Dominanz weitaus geringer. An der Kontinentalhangstation vor dem Larsen-Eisschelf stellt Sterol S5 (24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol) auch in 250 m Tiefe das in der höchsten Konzentration vorliegende Sterol dar. Auch im Bereich über 250 m Tiefe zeigen sich Unterschiede in der Sterolverteilung zwischen beiden Probenserien. Die extrem hohen Sterolkonzentrationen in 100 m Tiefe an der Larsen-Schelfstation sind durch die in Schelfregionen häufig anzutreffende, tiefe Durchmischung der Wassersäule zu erklären. Vergleicht man die gelösten Sterole in 250 m Tiefe von Kontinentalhang- und Tiefenstation, findet man ebenfalls Unterschiede zwischen beiden Regionen. Die Konzentration gelösten Cholesterols im Larsen-Schelfeisgebiet ist deutlich geringer als vor Joinville Island. In mittleren Tiefen, bei 800 m bzw. 500 m an der Kontinentalhangstation und jeweils 1500 m Tiefe bei der Tiefenstation sind die Konzentrationen gelöster Sterole vor dem Larsen-Eisschelf ebenfalls um ca. den Faktor 2 kleiner als vor Joinville Island.

In Bodennähe ist gelöstes Cholesterol in Konzentrationen von maximal ca. 20 ng/L festzustellen. Hierbei läßt sich ein Anstieg um ca. 1-7 ng/L gegenüber der höhergelegenen Vergleichsstation zum Meeresboden hin feststellen. Auch die gelösten Phytosterole nehmen in der ca. 10 m vom Meeresboden entfernt gelegenen Probe gegenüber der Wassersäule in der Konzentration zu: Vor dem Larsen-Eisschelf auf ca. die doppelte Konzentration und vor Joinville Island deutlich stärker. Gelöstes 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) kann an der Kontinentalhangstation vor Joinville Island in Bodennähe sogar mit 22 ng/L Seewasser nachgewiesen werden. Die erhöhten Konzentrationen in Bodennähe vor Joinville Island treten gemeinsam mit den in Kapitel 6.2.2 beschriebenen erhöhten Werten dieser Sterole im partikulären Material auf.

6.2.2 Partikuläre Sterole am Kontinentalhang

Die Proben von 500 bis 4015 m Tiefe vor Joinville Island enthalten deutliche Mengen partikulärer Sterole. Vor dem Larsen-Schelfeis sind hingegen keine partikulären Phytosterole und nur geringe Mengen partikuläres Cholesterol nachzuweisen.

Auffällig ist das Auftreten der Sterole S8 (24-Ethylcholesta-5-en-3 β -ol) und S10 (24-Ethylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol) in deutlichen Konzentrationen, partikelgebunden, in der Tiefsee vor Joinville Island, jeweils ca. 400 m über dem Meeresboden (Abb.72). Hier wurden von S8 am Kontinentalhang ca. 8 ng/L und an der Tiefseestation 15 ng/L gefunden. S10 trat mit ca. 2 ng/L bzw. ca. 5 ng/L auf. Die Proben wurden vollständig unabhängig voneinander genommen, aufgearbeitet und gemessen. Beispielhaft zeigt Abb.75 die Massenchromatogramme der jeweils verwendeten Quantifizierungsmassen einer Probe. Die Identifizierung von Sterol S8 ist in Abb.76 gezeigt. Nahezu identische relative Retention und ein in den intensivsten Signalen identisches Massenspektrum bestätigen hierbei die Identität des Sterols.

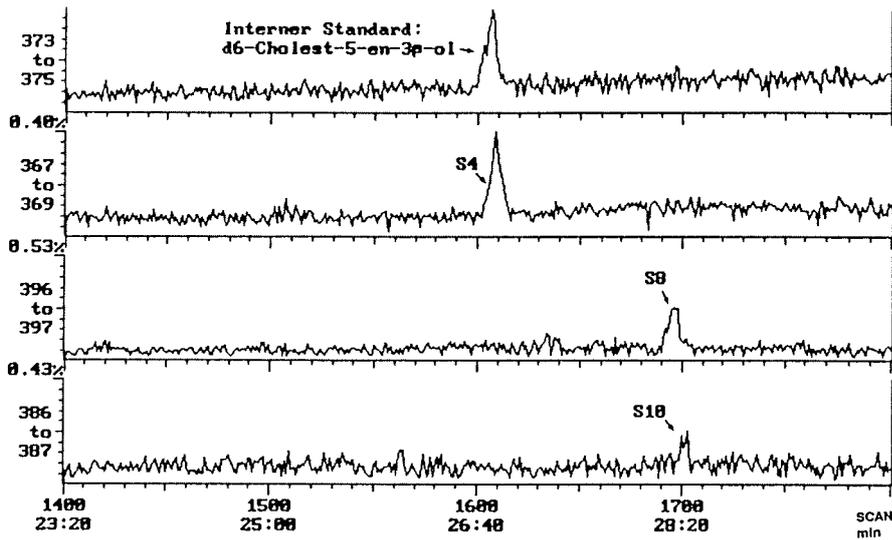


Abbildung 75: Ausschnitt aus den Ionenchromatogrammen der Sterole S4, S8, S10 und des internen Standards d₆-Cholest-5-en-3 β -ol der Probe F84 (Partikuläres Material, Kontinentalhangstation 117 km von Joinville Island entfernt, 1700 m Tiefe).

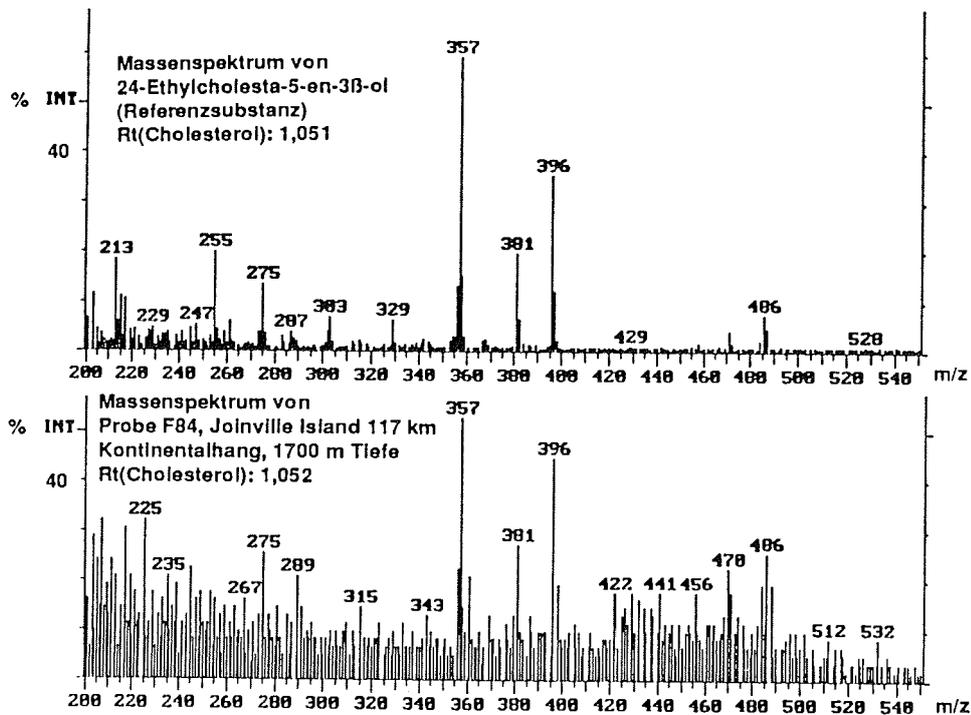


Abbildung 76: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der zu identifizierenden Substanz (unten) und der Referenzsubstanz 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (S8).

Eine Quelle dieser Sterole kann hier nicht angegeben werden. Ihre Nachweisbarkeit nur ca. 400 m über dem Meeressboden läßt sich möglicherweise durch die hydrographische Situation in diesem Gebiet erklären. Das am Kontinentalabhang zum Boden absinkende Wasser hat eine größere Dichte als das darüberliegende zirkumpolare Tiefenwasser. Daher können absinkende Partikel an dieser Grenzschicht gefangen, oder zumindest gebremst werden. Ein derartiger Einfluß einer Grenzschicht zwischen Wassermassen auf die Sterolkonzentration im Wasser wurde von Gagosian (1976) im Sargassomeer beschrieben. Selektiv könnten nun Partikel einer bestimmten Dichte, z.B. absinkendes Algenmaterial einer bestimmten Art, in dieser Grenzschicht angereichert werden und dadurch zum Nachweis dieser eher seltenen Sterolspezies in der Tiefsee führen. Wie beim partikulären Material im Oberflächenwasser verspricht auch hier eine Untersuchung möglichst zahlreicher Kulturen den ehesten Hinweis auf die Herkunft dieser Sterole. Dieses Beispiel zeigt, daß vergleichsweise selten vorkommende Sterole sich besonders gut als Biomarker eignen, da ein sehr spezifisches Signal entsteht.

6.3 Gelöste Sterole in der Tiefsee

Als Tiefsee wird im allgemeinen der Bereich der Ozeane unterhalb der Thermokline, die je nach Region unterschiedlich, bei maximal 1000 m Tiefe liegt, bezeichnet. In dieser kalten und dunklen Zone, die durch hohe hydrostatische Drücke, meist geringe Wasserbewegung und geringes Nahrungsangebot gekennzeichnet ist, stellt das Absinken von organischem Material aus der euphotischen Zone die wesentliche Versorgung mit Nahrung dar (Ott, 1988). Über das Vorkommen gelöster, biogener organischer Spurenstoffe im abyssalen Bereich der Ozeane liegen nur wenig Informationen vor (Gagosian, 1975, 1979). Horizontale Konzentrationsverteilungen derartiger gelöster Substanzen im Tiefseebereich wurden noch nicht beschrieben. Problematisch ist, insbesondere bei vergleichenden Untersuchungen dieser Spurenstoffe in der Tiefsee, ihre geringe Konzentration, die meist im unteren ng/L-Bereich liegt. Angewandte Methoden müssen also auch im Konzentrationsbereich unter 10 ng/L genau genug sein, um Unterschiede in verschiedenen Gebieten festzustellen.

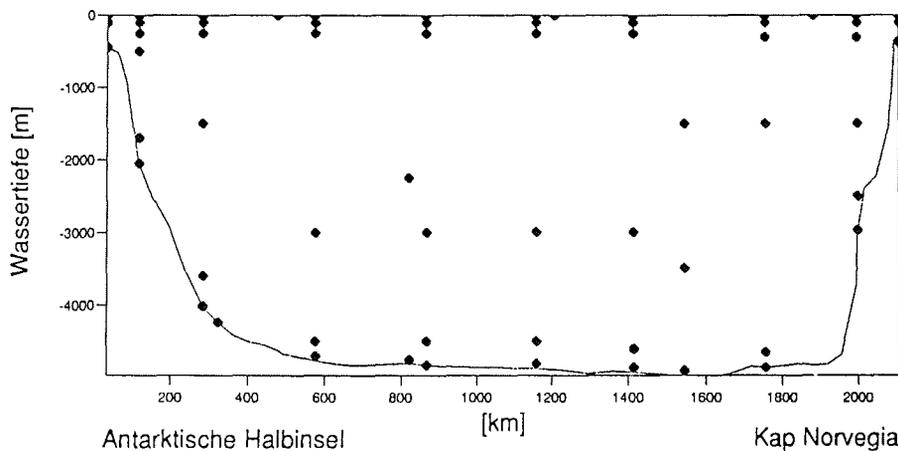


Abbildung 77: Probenahmeorte in einem Profil von Kap Norvegia zur Antarktischen Halbinsel bei Joinville Island. Die Geographische Lage der Stationen ist Abb. 43 zu entnehmen.

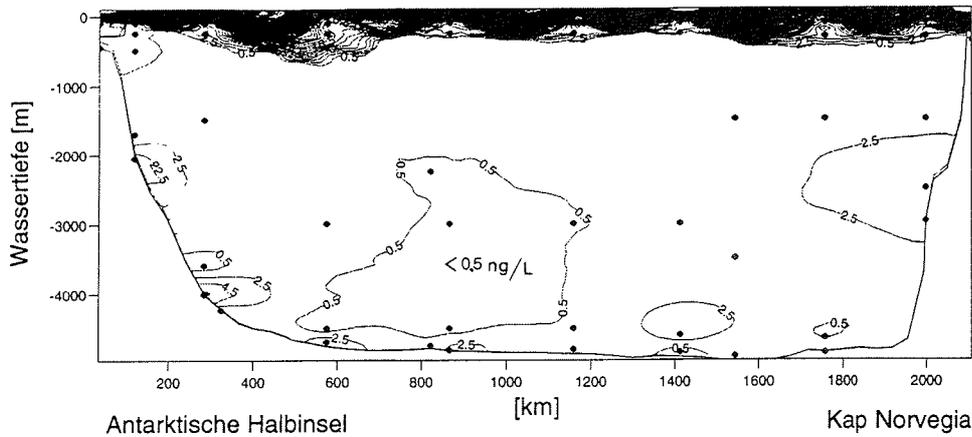


Abbildung 78: Isolinien­darstellung der Konzentration von gelöstem 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) im Weddellmeer. Wellenförmige Strukturen in den Bereichen hoher Sterolgradienten nahe der Oberfläche stellen Artefakte durch das Interpolationsprogrammes dar. Die Beschriftungen der Isolinien sind Konzentrationsangaben in ng/L Seewasser.

Nur die Sterole mit den höchsten Konzentrationen im Oberflächenwasser können in der Tiefsee nachgewiesen werden. 24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S5) stellt in fast allen Oberflächenwasserproben das Hauptsterol in gelöster und partikulärer Phase dar. Nur in zwei Proben am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel kann es gelöst in einer Konzentration von über 4,5 ng/L in der Tiefe nachgewiesen werden. Unterhalb 1000 m Wassertiefe wird die Konzentration von 2,5 ng/L nur in einer Probe (bei 1413 km) im freien Wasser überschritten. Alle anderen Proben in denen eine Konzentration zwischen 2,5 und 3,5 ng/L gemessen wurde liegen in unmittelbarer Bodennähe (Abb.78). Die meisten Tiefseewasserproben enthalten Sterol S5 in einer Konzentration zwischen 0,5 und 2,5 ng/L. Nur in einem fünf Proben umfassenden Gebiet zwischen ca. 600 km und 1200 km Entfernung von Joinville Island im zentralen Weddellmeer sinken die Konzentrationen unter die Nachweisgrenze.

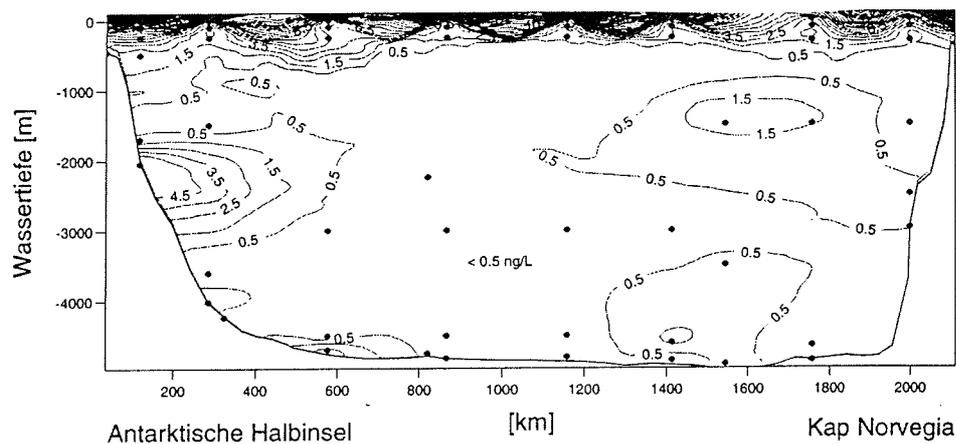


Abbildung 79: Isolinien­darstellung der Konzentration von Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3) im Weddellmeer. Der Isolinienabstand beträgt 1 ng/L.

Die Konzentration von Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (S3) liegt in den meisten Tiefseeproben unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 ng/L (Abb.79). In einem durch vier Proben erfaßten Bereich des östlichen Weddellmeeres, von 1400 km bis ca. 2000 km, treten in der Wassersäule jedoch Konzentrationen zwischen 0,5 und 2,5 ng/L Seewasser auf. In Bodennähe treten ebenfalls teilweise etwas höhere Konzentrationen auf (117 km, 2883 km, 575 km, 1544 km, 1998 km). Die anderen Phytosterole zeigen nur in einigen bodennahen Proben geringe Konzentrationen und wurden daher nicht dargestellt.

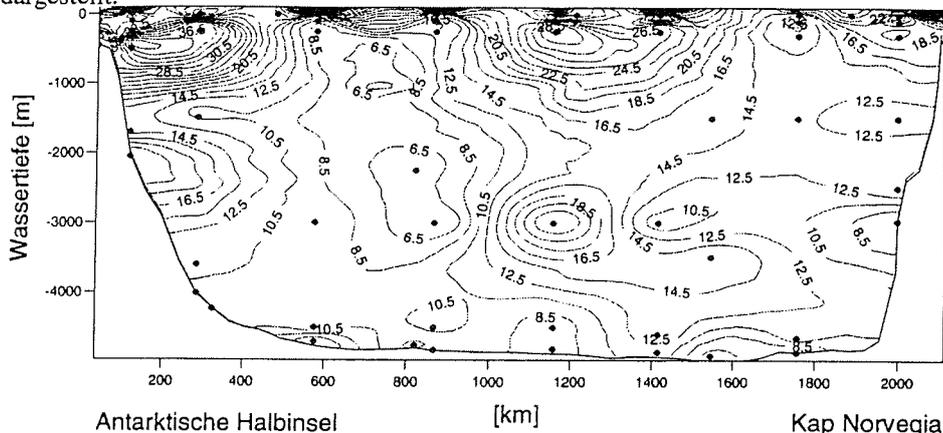


Abbildung 80: Isoliniendarstellung der Konzentration von gelöstem Cholest-5-en-3 β -ol (S4) im Weddellmeer. Der Isolinienabstand beträgt 2 ng/L.

Eine deutlich unterschiedliche Situation stellt sich bei der Konzentrationsverteilung von Cholest-5-en-3 β -ol (S4) in der Tiefsee dar (Abb.80). Die Konzentration gelösten Cholesterols sinkt in keiner Probe unter 4,5 ng/L. Die Konzentrationen nahe der Wasseroberfläche sind im Vergleich zu denen der Phytosterole meist gering, so daß sich für die Cholesterolverteilung eine wesentlich geringere Dynamik in der Wassersäule ergibt. Während jedoch der Tiefseebereich zwischen ca. 400 km und 1000 km Abstand zur Halbinsel durch Konzentrationen zwischen 4,5 und 10,5 ng/L gekennzeichnet ist, herrschen im östlichen Bereich des Weddellmeeres Konzentrationen zwischen 10,5 und 20,5 ng/L vor. Eine Verfälschung der wesentlichen Aussagen durch eine Kontamination mit Cholesterol ist unwahrscheinlich, da Blindwertmessungen der Aufarbeitungsprozedur kein Cholesterol zeigten und sich jeweils mehrere Proben in den wesentlichen Aussagen bestätigen (siehe z.B. 600-900 km). Eine geringe Cholesterol-Hintergrundkonzentration kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

6.4 Referenzstation im Zirkumpolarstromgebiet

Als Referenzprobe außerhalb des Weddellmeeres wurden während der Fahrt von Kapstadt nach Kap Norvegia im Bereich der Polarfrontzone bei ca. 50° Süd (Abb. 38) an einer Station Proben aus sechs Tiefen genommen.

Das bodennahe Wasser an dieser Station ist nur wenig vom Antarktischen Bodenwasser beeinflusst (Whithworth und Nowlin, 1987), da die Probe im Bereich des mittelatlantischen Rückens genommen wurde. Die Meerestiefe betrug an der Probenahmestelle 3800 m, das Antarktische Bodenwasser breitet sich hingegen durch

Tiefseekanäle wie den Süd-Sandwich-Graben in über 6000 m Wassertiefe aus. Dies zeigt sich auch an den ozeanographischen Parametern. Die Temperatur in der untersten Wasserprobe betrug 0,55 °C, der Salzgehalt 34,69. Das nordwärts strömende Antarktische Bodenwasser ist hingegen durch Temperaturen unter -0,8°C und einen Salzgehalt von 34,65 charakterisiert und somit deutlich vom zirkumpolaren Tiefenwasser beeinflusst.

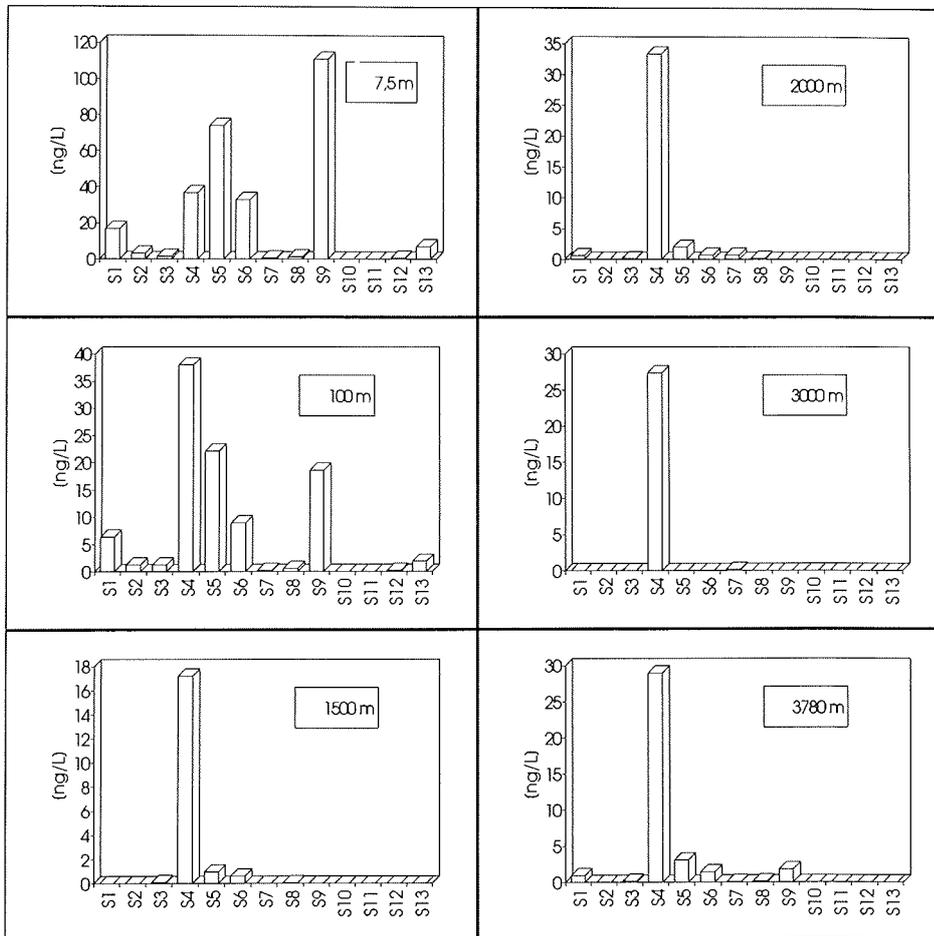


Abbildung 81: Konzentrationen gelöster Sterole in verschiedenen Tiefen an einer Station im Zirkumpolarstrom bei 50° Süd.

Bemerkenswert an dem Probensatz ist die ungewöhnlich starke Dominanz von 24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol (S9) im Oberflächenwasser. Bereits in 100 m Tiefe hat jedoch Cholesterol (S4) den größten Anteil am Gesamtsterol. Die Phytosterolkonzentrationen in der Tiefsee, bei 1500 m, 2000 m und 3000 m sind extrem gering (Abb.81). In 3000 m Tiefe kann kein Phytosterol nachgewiesen werden. In unmittelbarer Bodennähe läßt sich dann ein Muster gelöster Sterole nachweisen, das dem in 100 m Wassertiefe, wenn auch mit einem wesentlich höheren Cholesterolanteil, entspricht.

6.5 Bransfieldstraße

In der Bransfieldstraße wurden während ANT X/1b zur Vorbereitung der Probenahme während ANT X/7 und als Referenzproben zum Weddellmeer zwei Tiefseestationen beprobt (Abb.82). Die Quantifizierung der Sterole erfolgte hierbei durch Integration der Gesamtionschromatogramme mit Benz[a]anthracen-d₁₂ als internem Standard. Daher ist der direkte Vergleich mit den im Weddellmeer bestimmten Konzentrationen nur eingeschränkt möglich. Die experimentelle Methode ist in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben.

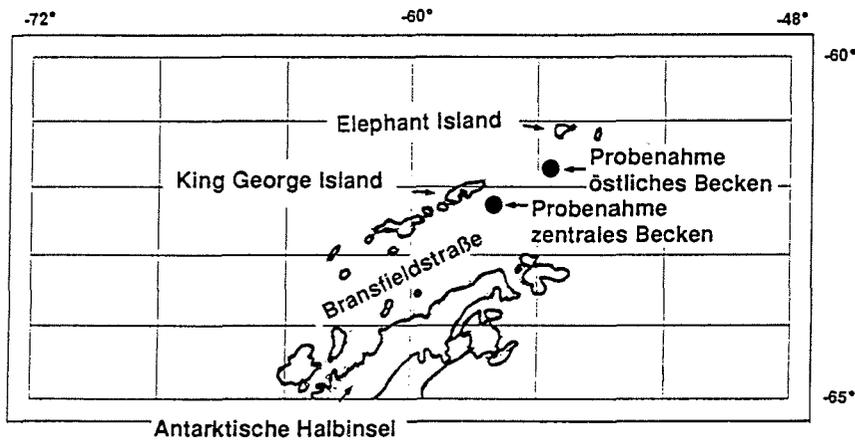


Abbildung 82 : Position der Probenahmen von jeweils drei Wasserproben und drei Sedimentproben an zwei Stationen im östlichen und im zentralen Becken der Bransfieldstraße.

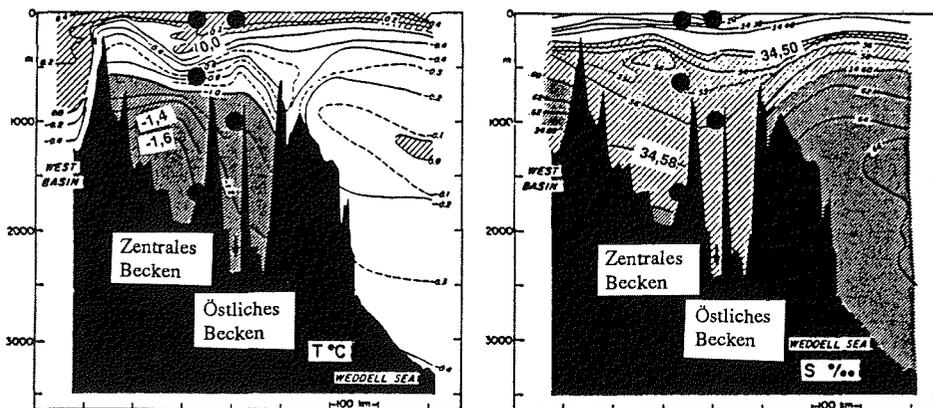


Abbildung 83: Potentielle Temperatur (links) und Salzgehalt (rechts) im zentralen und östlichen Becken der Bransfieldstraße in einem Schnitt längs der Achse der Becken. Die Probenahmestellen sind durch Punkte gekennzeichnet (Gordon und Nowlin, 1978).

Die oberen Wasserschichten in der nördlichen Bransfieldstraße werden durch das nordostwärts strömende Wasser der Westwinddrift ausgetauscht. Hierbei können Strömungsgeschwindigkeiten von 50-100 cm/s auftreten. Dieses Wasser entstammt dem Zirkumpolarstrom und trifft im Bereich der Spitze der Antarktischen Halbinsel auf Oberflächenwasser aus dem Weddellmeer. In 200 m Tiefe strömt das Wasser mit 15-30 cm/s ebenfalls nordostwärts (Nowlin und Gordon, 1978, Schlosser, 1987, Huntley, 1991). Während diese oberen Wassermassen die Eigenschaften des warmen, salzarmen Wassers aus der Bellingshausen See zeigen, stammen Anteile des Tiefenwassers der Bransfieldstraße aus dem Weddellmeer (Withworth *et al.*, 1994). Dies zeigt sich in der tieferen Temperatur und dem höheren Salzgehalt des Bodenwassers in beiden Becken gegenüber der oberen Wasserschicht (Abb. 83). Die Wassermassen in Höhe der Abgrenzungen zwischen den Tiefseebecken bei ca. 600 bzw. 900 m Wassertiefe zeigen den Einfluß wärmeren Wassers, so daß von einer deutlich unterschiedlichen Austauschzeit für das Bodenwasser in 1600 bzw. 2665 m Tiefe und der Wasserschicht in 600 bzw. 900 m Tiefe ausgegangen werden kann.

6.5.1 Wasserproben

Die beiden Wasserprobenserien an Stationen im zentralen (Proben W263/4/5) und östlichen Becken (Proben W255/6/7) der Bransfieldstraße zeigen ähnliche Gesamtsterolverteilungen, aber charakteristische Unterschiede in den Sterolmustern.

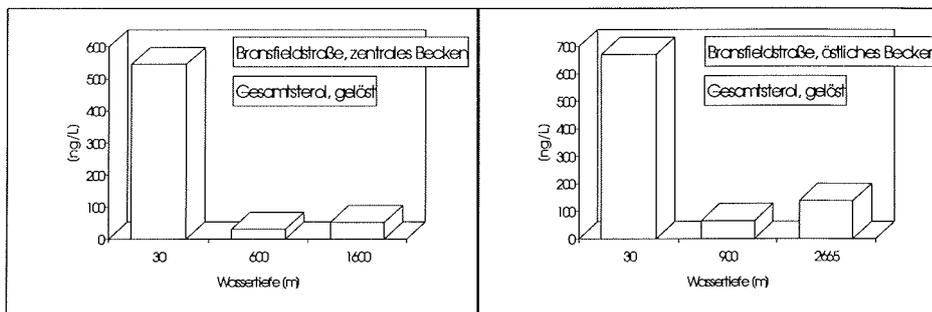


Abbildung 84: Gesamtgehalt gelöster Sterole in Wasserproben aus je drei verschiedenen Wassertiefen im zentralen und östlichen Becken der Bransfieldstraße.

Zentrales Becken

Östliches Becken

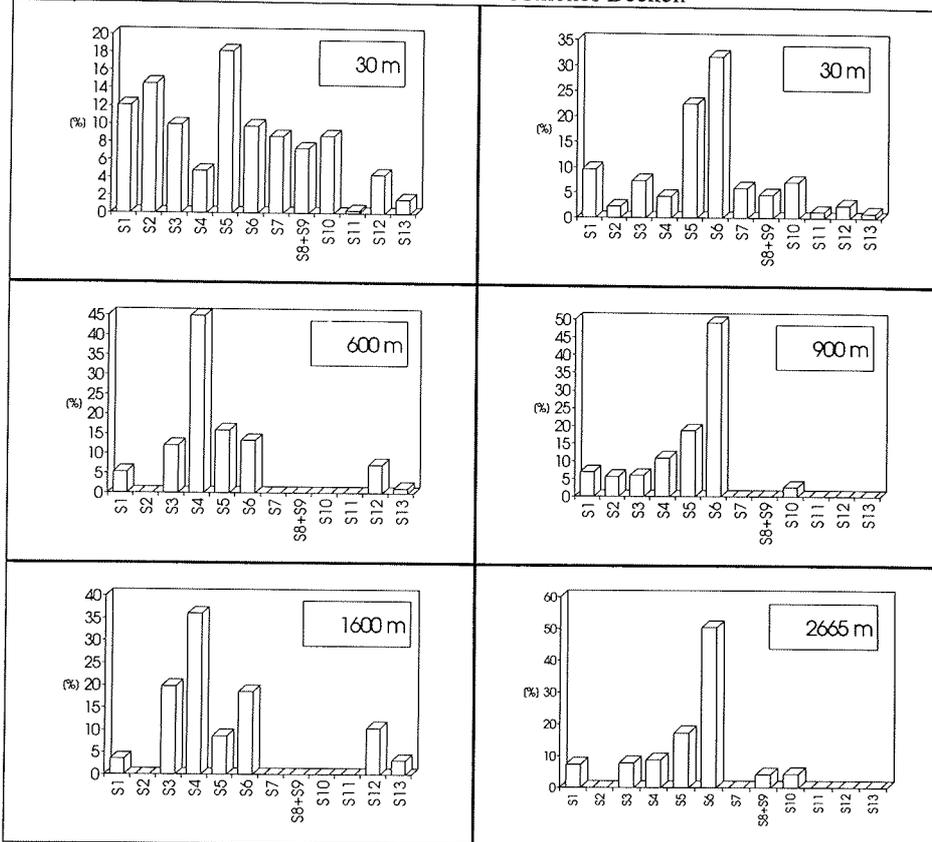


Abbildung 85: Sterolmuster der gelösten Sterole in Wasserproben der Bransfieldstraße. Die tiefsten Proben wurden ca. 50 m über dem Meeresboden genommen.

Im zentralen Becken dominiert Sterol S5 (24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) das Sterolmuster in der Wasseroberfläche. In mittleren Tiefen (600 m) hat bereits Cholest-5-en-3 β -ol die höchste Konzentration. Von 600 m Tiefe bis in 1600 m Tiefe ändert sich das Sterolmuster kaum. Der Anteil der C₃₀-Sterole S12 und S13 ändert sich in der gesamten Wassersäule nur wenig. Im Unterschied hierzu dominiert im Oberflächenwasser des östlichen Beckens 24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (S6) und weist damit auf eine, gegenüber dem zentralen Becken, unterschiedliche Zusammensetzung der Phytoplankton-Artengemeinschaft hin. In 900 m und 2665 m Tiefe hat dieses Phytosterol einen Anteil von 50 % an der Gesamtsterolkonzentration. S12 und S13 sind nur im Oberflächenwasser in geringen Mengen vorhanden. Im östlichen Becken sind die Sterolmuster aller drei Tiefen sehr ähnlich, während im zentralen Becken die Oberflächenprobe einige Sterole (S2, S7, S8/9, S10) enthält die nicht in tieferen Wasserschichten vorkommen.

6.6 Sedimentproben

In der Bransfieldstraße sollte nun die Kopplung der Sterolmuster zwischen Wassersäule und Sediment untersucht werden. Hierzu wurden während der Expedition ANT X/1b zusätzlich zu den Wasserproben Sedimentproben genommen. Die Proben wurden im zentralen Becken bei 1650 m Wassertiefe und im östlichen Becken bei 2700 m Wassertiefe mit einem Röhren-Sedimentgreifer entnommen.

6.6.1 Methoden der Sedimentbearbeitung

6.6.1.1 Sedimentprobenahme

Mit einem 4-Rohr Mini-Corer (AWI-Geologie) wurden jeweils vier ca. 30 cm lange Kerne mit einem Durchmesser von 5 cm genommen. Der Mini-Corer war am 18 mm Draht unterhalb der Gerard-Schöpfer befestigt und wurde mit Pingerunterstützung in Sedimentnähe geführt. Mit einem Gummistopfen wurden die Sedimentkerne nach oben aus den Stechröhren gedrückt. Die obersten Schichtungen des grauen, tonigen Sedimentes wurden dann mit einem Spachtel abgenommen und aus den vier Röhren wurde eine Mischprobe der jeweils drei verschiedenen Schichttiefen (1.-2. cm, 3.-6.(7.) und 7.(8.)-13.cm) hergestellt. Die Proben wurden in Metall Dosen gefüllt und anschließend bei -30°C transportiert und aufbewahrt.

6.6.1.2 Extraktion der Sedimentproben

Die Proben (95-150 g Feuchtgewicht) wurden aufgetaut und in Metallzentrifugenbecher (275 ml Volumen) gefüllt. Nach Zugabe von 100 ml Methanol (dest.) wurde dreimal je 10 min im Ultraschallbad (Sonorex Rk 106, Firma Bandelin) beschallt. 15 min Zentrifugation bei 5000 U/min und 10°C (Varifuge RF, Firma Heraeus, Hamburg). Nach Abdekantieren des Lösungsmittels erfolgte Zugabe von weiteren 150 ml Methanol. Nach Aufrühren, beschallen und zentrifugieren wurden die methanolischen Extrakte vereinigt. Das Sediment wurde anschließend mit je 100 ml Methylenchlorid viermal wie oben extrahiert. Der Methanolextrakt wurde dann mit dem gleichen Volumen vorextrahierten Wassers (bidest.) versetzt und zweimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Hexan und Methylenchlorid Extrakte wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingeengt.

6.6.1.3 Entschwefelung der Sedimentproben

10 g Kupferpulver wurden mit 10 ml 6 molarer Salzsäure versetzt und 10 min geschüttelt, danach 10 min stehengelassen. Nachdem das Pulver mit Wasser (bidest.) neutral gewaschen war erfolgte die Entfernung des Wassers durch Waschen mit Methanol und Isopropanol. Dann wurde mit Hexan nachgewaschen. Je ca. 1 g des gereinigten Kupferpulvers wurde zu ca. 50 ml Probenextrakt gegeben. Nach kräftigem Schütteln und Absinken des Pulvers wurde die entschwefelte Probe abdekantiert.

6.6.1.4 Analyse der Sedimentextrakte

Je ein Volumenprozent des Extraktes wurde nach Überführung in einem 1,5 ml Probengläschen zur Trockne eingeengt und silyliert (siehe 2.3.3.1). 2 von 20 µl wurden injiziert. Die Quantifizierung von Sterolen deren Quantifizierungsfaktor nicht definiert war (Tab.2) erfolgte durch Integration der Gesamtionenchromatogramme. Konzentrationen werden hier nicht angegeben, da die Quantifizierung nur mit Decachlorbiphenyl als internem Standard erfolgte. Abgeschätzt wurden Gesamtsterolkonzentrationen von ca. 1 µg/g Trockensediment.

Zentrales Becken

Östliches Becken

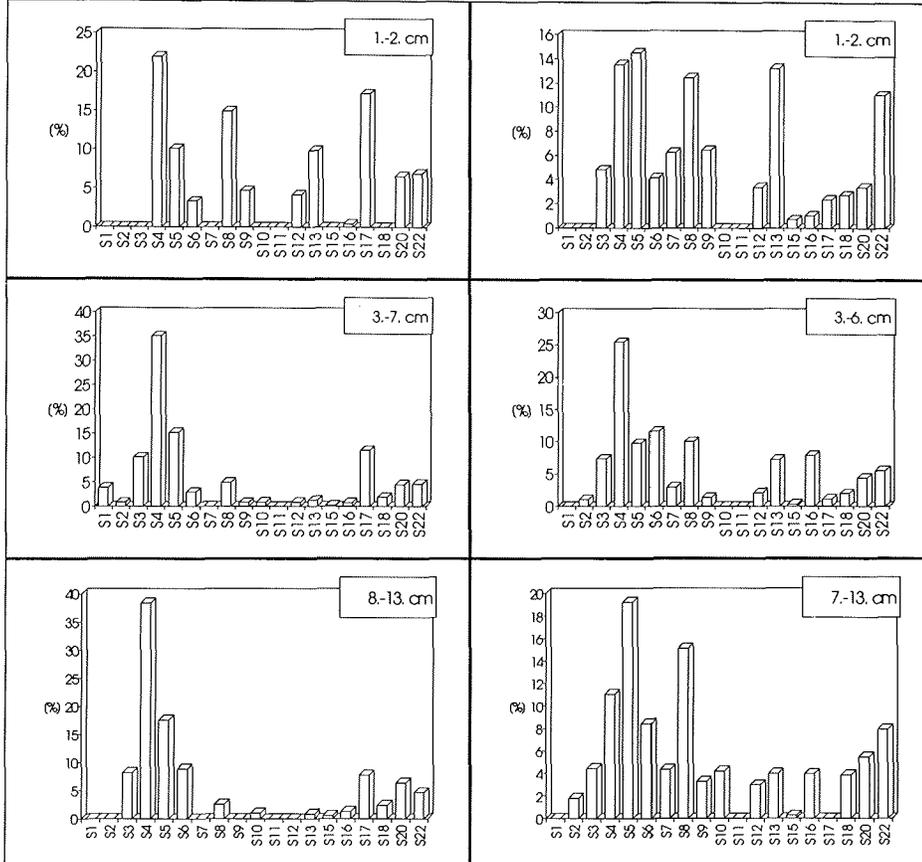


Abbildung 86: Sterolmuster im Oberflächensediment des zentralen und östlichen Beckens der Bransfieldstraße.

Neben den in allen Proben quantifizierten Sterolen S1-S13 konnten Cholesta-5,24-dien-3 β -ol (S17), Cholestan-3 β -ol (S16), 4 α -23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol (S22, Dinosterol) und in geringen Spuren 5 β -Cholestan-3 β -ol (S15, Coprostanol) in den Sedimentproben nachgewiesen werden (Abb.86).

7. Die Sterolverteilung beeinflussende Faktoren

Die Sterolkonzentration im Oberflächenwasser ist durch den Eintrag aus Phytoplankton, sowie den Abbau und Export in die Tiefsee bestimmt. Der Sterolabbau kann chemisch, photochemisch oder mikrobiell erfolgen. Sterole in Algen können in Nahrungsketten eingebracht und dort zu CO₂ umgesetzt werden. Der vertikale Transport der Sterole kann durch Absinken von Partikeln oder gelöst mit den Wasserströmungen stattfinden. Dauerhafte Senken der Sterole stellen, neben dem chemischen und mikrobiellen Abbau, die Sedimentation sowie der Einbau in abbauresistentes, gelöstes organisches Material dar. In Abb.87 sind diese Vorgänge schematisch dargestellt.

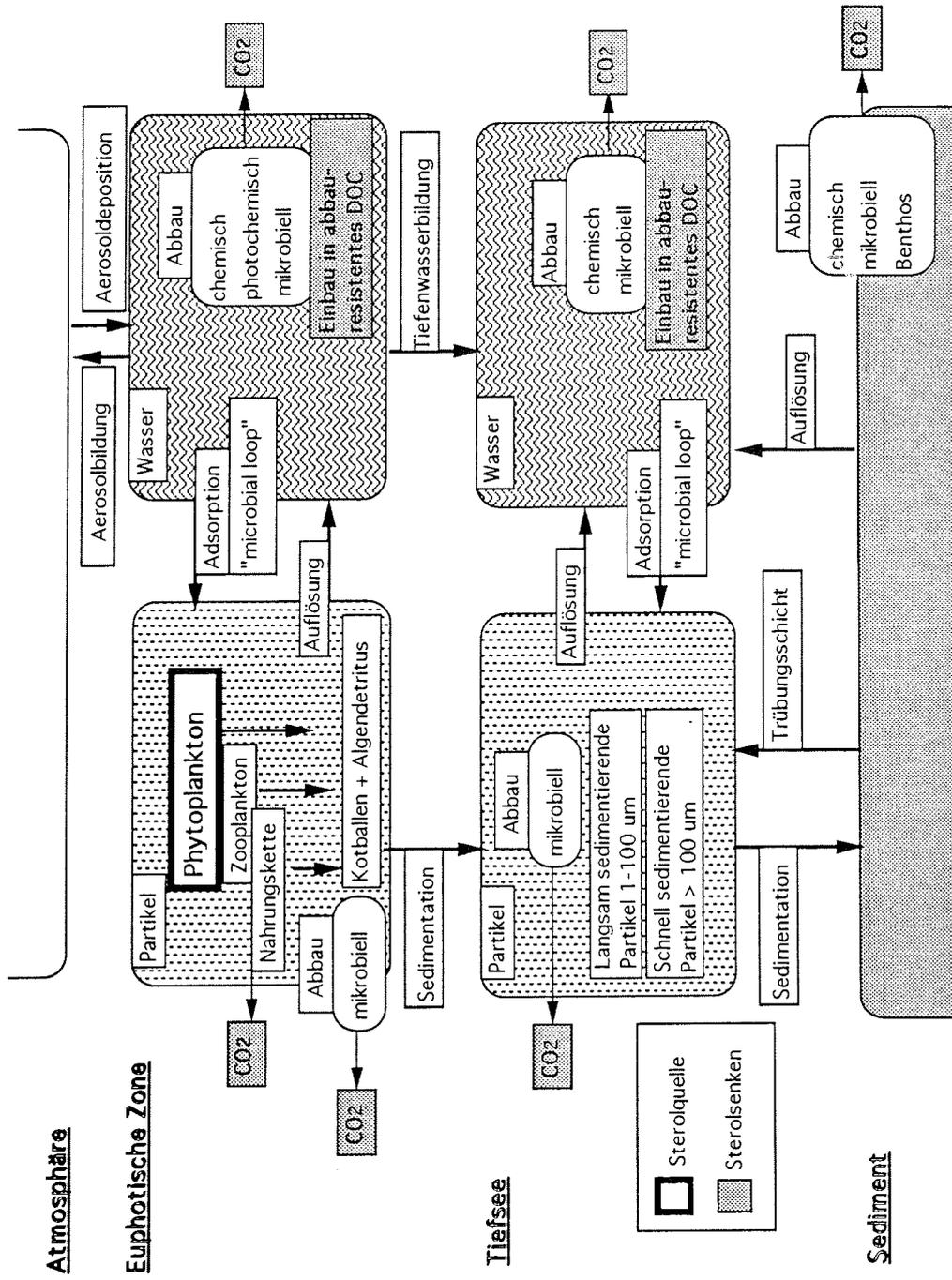


Abbildung 87: Schema der die Sterolkonzentration bestimmenden Vorgänge

7.1 Sterolumsatz in der euphotischen Zone

Zusätzlich zu den auch in der Tiefsee vorkommenden chemischen und mikrobiellen Mechanismen des Sterolumsatzes können die Sterole in der euphotischen Zone unter Lichteinwirkung abgebaut oder in die Atmosphäre überführt werden.

7.1.1 Photochemischer Abbau der Sterole

Durch die Einstrahlung von Sonnenlicht in die oberen Wasserschichten können organische Moleküle direkt photolysieren oder mit durch Photosensibilisierung gebildetem Singulett-Sauerstoff, OH-Radikalen, Ozon, Wasserstoffperoxid und Stickoxiden reagieren (Mopper *et al.*, 1991). In besonderem Maße sind an Aerosolpartikel gebundene organische Substanzen dem Einfluß von Licht und Photooxidantien ausgesetzt.

24-Methylcholest-5,24(28)-dien-3 β -ol und Cholest-5,24-dien-3 β -ol sind in photochemischen Abbauversuchen instabiler als Cholesterol (Boutry und Barbier, 1981a). Experimentelle Bedingungen für den Abbau sind in dieser Quelle allerdings nicht angegeben. Die photochemische Reaktivität von Ergosterol, 24-Methylcholesta-5,7,22-trien-3 β -ol ist bekannt (Sato, 1975). Sie ist durch das konjugierte Doppelbindungssystem zu erklären, welches zu einer langwelligen Verschiebung im Absorptionsverhalten führt. Die selektive Veränderung von Sterolmustern durch photochemischen Abbau kann daher nicht ausgeschlossen werden. Speziell die Bedingungen des antarktischen Sommers mit der ständigen, häufig intensiven Lichteinstrahlung lassen eine Bedeutung für die hier beobachtete Sterolverteilung im Oberflächenwasser annehmen.

7.1.2 Austauschprozesse zwischen Wasser und Atmosphäre

Prinzipiell ist die Überführung von Substanzen höheren Molekulargewichtes aus dem Meer in die Atmosphäre, besonders bei starker Wasserbewegung und hoher Windgeschwindigkeit durch das Platzen von Luftbläschen an der Wasseroberfläche (Dietrich *et al.*, 1975), möglich. Hierbei wird das Oberflächenwasser in der Luft zerstäubt und nach Verdampfen des Wassers bleiben die organischen Substanzen als Aerosolpartikel, je nach Größe, für unterschiedlich lange Zeit in der Schwebel. Partikel unter 2 μm Durchmesser sinken so langsam, daß sie durch die Bewegung der Luftmassen in der Schwebel gehalten werden (Ballschmiter, 1992). Die Überführung in die Atmosphäre wird durch die Anreicherung organischer Substanzen im Oberflächenfilm auf dem Wasser begünstigt. Der Anteil der Sterole von 0,2 % am gesamten organischen Kohlenstoff in Luftproben 8 m über dem Meeresspiegel entspricht deren Anteil in Wasser nahe der Oberfläche. Die Konzentrationen variierten zwischen 2,2 und 0,2 ng/m^3 je nach Windgeschwindigkeit (Barbier *et al.*, 1981).

7.1.3 Untersuchungen zum Sterolabbau

Thoumelin *et al.* (1990) haben in Laborversuchen während der Zersetzung von Algenkulturen einen Anstieg der Sterolkonzentration im Kulturmedium nach einigen Tagen gefunden. Vorherige Entfernung der Algenzellen durch Filtration über 1 μm

Glasfaserfilter ergab das gleiche Ergebnis, d.h. der Anstieg kann nicht durch die Freisetzung aus Algenzellen erklärt werden. Dies scheint auf die Freisetzung von Sterolen aus kolloidalem Material durch chemische oder mikrobiologische Vorgänge hinzuweisen, da die Produktion von Phytosterolen durch Bakterien kaum stattfindet. Eine Freisetzung aus Sterolestern ist ausgeschlossen, da die Proben vor der Analyse verseift wurden. Pilze müßten als Hauptkomponente Ergosterol produzieren, das jedoch nicht nachgewiesen wurde. Bei 19°C Proben temperatur war der Anstieg der Sterolkonzentration nach ca. 10 Tagen beendet, d.h. nach dieser Zeit überwiegt der Sterolabbau die weitere Freisetzung. Der mikrobielle Umsatz der Sterole kann hierbei hohe Geschwindigkeiten erreichen. So wurde die Sterolkonzentration im Laborexperiment von Thoumelin *et al.* (1990) bei 19°C mit einer Halbwertszeit von ca. 2 Tagen von 5 µg/L auf 1 µg/L verringert. Die Geschwindigkeit des Sterolabbaues wird jedoch stark von den jeweiligen Bedingungen, wie z.B. der Bakterienkonzentration abhängen. Daher ist der von Gagosian und Nigrelli (1979) für den Nordatlantik angegebene Wert einer Aufenthaltszeit von Sterolen im Oberflächenwasser im Bereich eines Monats nicht zu verallgemeinern.

Auch die Aufnahme von Cholesterol durch Algen ist prinzipiell möglich. Dies wurde von Boutry *et al.* (1978) an der Diatomee *Chaetoceros simplex calcitrans* gezeigt. Hierbei wurden Algenkulturen mit ¹⁴C-markiertem Cholesterol versetzt. Nach 8 Tagen konnten 11 % des eingesetzten Sterols in den Algen wiedergefunden werden. Weitere 15,5 % der Markierung waren in Fettsäuren, Fettsäureester und Kohlenwasserstoffe eingebaut. Dies bedeutet, daß das Cholesterol nach der Aufnahme durch die Alge zu Acetat abgebaut wurde und zur *de novo* Synthese der Lipide eingesetzt wurde. Die Experimente wurden jedoch mit einer Konzentration von 74,8 µg/L Cholesterol im Kulturmedium durchgeführt. Die Sterolkonzentrationen in der natürlichen Umgebung liegen um den Faktor 100 bis 1000 unter dieser Konzentration, so daß eine Übertragung der Ergebnisse auf natürliche Verhältnisse nicht vorgenommen werden kann.

Der selektive Abbau von Gorgosterol (22,23-Methylen-23,24-Dimethylcholest-5-en-3β-ol) wurde gezeigt. Hierbei wurden Cholesterol und Gorgosterol in gleichen Teilen zu einem Bakteriengemisch gegeben. Die Extraktion der Sterole nach zehntägiger Inkubationszeit zeigte ein Verhältnis von 9:1. Dies ist bemerkenswert, da Theorien bestehen, nach denen die verlängerte Seitenkette der marinen Sterole diese vor mikrobiellem Abbau schützen soll (Boutry und Barbier, 1981a).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Freisetzung von Sterolen aus absterbendem Algenmaterial noch nicht genau verstanden wird und neben der mechanischen Zellzerstörung, der selektive mikrobielle Abbau und eventuell die Freisetzung aus Konjugaten (z.B. Sterolsulfate) konzentrationsbestimmend sind.

7.2 Abbau der Sterole in der Wassersäule

Für die Interpretation der Sterolverteilung in der Tiefsee ist von Bedeutung, ob die Produkte chemischer oder mikrobieller Umsetzung der Sterole auch in der Wassersäule nachgewiesen werden können. Umwandlungsreaktionen der Sterole in der Wassersäule wurden von Wakeham (1989a) und Gagosian (1979) untersucht. Wakeham (1989a) untersuchte hierbei partikuläres Material aus dem Schwarzen Meer und einem anoxischen Tiefseegraben vor der venezolanischen Küste. Dabei vergrößerte sich das Verhältnis zwischen gesättigten und ungesättigten Sterolen beim Übergang von oxischen in anoxische Wassermassen. Dies ist durch die mikrobielle Reduktion der Sterole zu den Stanolen zu erklären (Eyssen *et al.*, 1973). Derartige Reaktionen können

selektiv an Enzymen auf der Zelloberfläche stattfinden, so daß die Sterole nicht von den Bakterien aufgenommen werden (Price und Morel, 1990). Gagosian und Heinzer (1979) konnten einen Unterschied im Verhältnis der beiden Spezies zwischen oxischen und anoxischen Gewässern nicht feststellen. Dies ist jedoch nach Wakeham (1989a) durch die geringere Probenmenge bei diesen Untersuchungen zu erklären.

In mit Sedimentfallen gesammeltem Material konnten ebenfalls Produkte des mikrobiellen Sterolabbaues nachgewiesen werden (Wakeham *et al.*, 1980). Primäre Prozesse sind hierbei die Dehydratation und die Reduktion der Doppelbindungen der Sterole sowie die Oxidation zu den Steroidketonen. Im Wasser wurden keine Umsetzungsprodukte der gelösten Sterole beobachtet, so daß anzunehmen ist, daß der Großteil der mikrobiell abgebauten Sterole durch die Bakterien aufgenommen und vollständig umgesetzt wird.

Von Bedeutung sind die zahlreichen Reaktionsmechanismen des Sterolabbaues in Sedimentproben, wo sie in erdgeschichtlichen Zeiträumen stattfinden. Dabei finden weitergehende Umsetzungen wie die Isomerisierung der chiralen Zentren, die Aromatisierung der Ringstruktur und schließlich der Abbau des Kohlenstoffgerüsts statt. Diese Verbindungen sind in Meeressedimenten nachweisbar und haben in der organischen Geochemie große Bedeutung als Biomarker (Mackenzie *et al.*, 1982, 1984, Gagosian, 1977, 1980, Nakanishi, 1983).

7.3 Mikrobielle Aktivität in der Tiefsee

Neben der Veratmung zu Kohlendioxid wird ein deutlicher Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoff zum Aufbau bakterieller Biomasse genutzt. Der durchschnittliche Anteil des eingebauten Kohlenstoffes beträgt für Bakterien im südlichen Ozean ca. 40 % (Bjornsen und Kuperin, 1991). Die Bakterien können dann als Nahrungsgrundlage von Choanoflagellaten und anderen Organismen dienen. Dieser Vorgang, durch den gelöste organische Substanzen den Nahrungsketten zugeführt werden, wird als "microbial loop" bezeichnet (Azam *et al.*, 1983). In der Tiefsee sind zwar große Mengen gelöster organischer Substanzen (DOC) vorhanden, doch muß man davon ausgehen, daß der größte Teil davon nicht für Bakterien verfügbar ist (Toggweiler, 1988). Tiefseebakterien existieren daher unter Bedingungen sehr niedriger Substratkonzentration und haben daher spezielle Überlebensstrategien entwickelt. Durch Novitsky und Morita (1978) wurden diese Strategien mariner Bakterien untersucht. Hierbei vergrößert sich beim Eintreten des Hungerzustandes die Zellzahl bis zu zweihundertfach und die gebildeten, sehr kleinen Bakterien können über ein Jahr ohne Nahrungszufuhr überleben. Wird dann wieder Nahrung zugeführt, so steigt die Biomasse der Zellen an, während sich die Zellzahl wieder vermindert.

Neuere Ergebnisse zeigen, daß marine Bakterien zum Wachstum eine bestimmte Substratkonzentration benötigen unterhalb der keine, oder nur extrem geringe Veratmung des Substrates eintritt. Diese Schwellenkonzentration ist von der Wassertemperatur abhängig (Pomeroy *et al.*, 1991). Als mögliche Gründe hierfür werden von den Autoren unter anderem Enzyminhibierung bei niedrigen Temperaturen, veränderter Stofftransport durch die Zellmembranen oder Beeinflussung der ribosomalen Aktivität genannt (Wiebe *et al.*, 1992).

7.4 Transport gelöster Substanzen im Meer

Neben dem Transport mit strömenden Wassermassen sind für die Verteilung gelöster Substanzen im Ozean die molekulare Diffusion sowie die horizontale und vertikale, turbulente Diffusion von Bedeutung.

7.4.1 Molekulare Diffusion

Die molekulare Diffusion organischer Stoffe kann nicht für deren Transport über größere Distanzen verantwortlich sein. In kleinen Dimensionen, Bereichen die für die Verteilung zwischen POC und DOC von Bedeutung sein können, stellt sie jedoch einen raschen Transportmechanismus dar (Nobel, 1983).

Kleine organische Moleküle besitzen bei 25°C Diffusionskoeffizienten D von ungefähr $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. So beträgt der Diffusionskoeffizient von Alanin $0,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, der von Ethanol $1,24 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und der von Phenol $0,88 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Größere Moleküle, z.B. globuläre Proteine mit einem Molekulargewicht von 15000 g/mol haben deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten $D=10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei einem Molekulargewicht von 1000000 g/mol beträgt er $D=10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Sehr große Moleküle diffundieren also wesentlich langsamer (D'Ans Lax, 1992, Nobel 1983). Die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Zeit t_e in der sich 37 % der Moleküle um die Strecke S fortbewegen ist durch $S^2 = 4Dt_e$ gegeben. Dies ergibt, daß 37 % der Moleküle mit einem Diffusionskoeffizienten $D=1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ sich in 0,6 Sekunden um 50 μm fortbewegen. Um 1 m Strecke zurückzulegen werden hingegen ca. 8 Jahre benötigt (Nobel, 1983).

7.4.2 Turbulente Diffusion

Neben der molekularen Diffusion ist die turbulente Diffusion für ungerichtete Transportphänomene in der Tiefsee von Bedeutung. Sie ermöglicht den größerskaligen Transport gelöster Substanzen durch turbulente Wasserbewegungen. Diese turbulente Diffusion ("Eddy Diffusivity") hat in Skalengrößen unter ca. 100 μm keine Bedeutung, da sie durch die Viskosität des Wassers gedämpft wird. Der Transport gelöster Stoffe von und zu mikroskopischen Partikeln muß also molekulardiffusiv erfolgen (Lazier und Mann, 1989). Auch für die turbulente Diffusion wird, wie für die molekulare Diffusion, ein Diffusionskoeffizient angegeben. Dieser ist bei der vertikalen Diffusion von den Dichteunterschieden in der Wassersäule abhängig.

Für Helium wurde ein vertikaler Koeffizient der turbulenten Diffusion von $K_z=5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Aus der Verteilung verschiedener Heliumisotope läßt sich damit berechnen, daß das zirkumpolare, warme Tiefenwasser jährlich zwischen 15 und 35 m in die darüberliegende Schicht kalten Winterwassers eingemischt wird (Schlosser, 1987). Hieran zeigt sich, daß der vertikale Transport gelöster Substanzen in die Tiefsee in Gebieten stabiler Stratifikation der Wassersäule vernachlässigt werden kann.

Ein andere Möglichkeit des vertikalen Transportes ist die Durchmischung durch spontane lokale Konvektion in Gebieten einer geringen Stratifikation der Wassersäule. Ein solches Ereignis tiefer Konvektion im offenen Weddellmeer wurde im März 1983 beobachtet. Dabei sank in einem ca. 200 km großen Gebiet im zentralen Weddellmeer sehr kaltes Oberflächenwasser bis ca. 3000 m Tiefe in das zirkumpolare Tiefenwasser ein (Bersch, 1988). Derartige lokale Konvektionsereignisse im Weddellmeer sind sehr

selten. Dies zeigen die niedrigen Tritium-Konzentrationen unterhalb ca. 200 m im Weddellmeer. Tritium wurde Anfang der sechziger Jahre durch die Tests nuklearer Bomben freigesetzt und in das Oberflächenwasser eingetragen. Geringe Werte zeigen daher, daß die beprobte Wassermasse seit mindestens dieser Zeit keinen Austausch mit dem Oberflächenwasser gehabt hat (Bayer und Schlosser, 1991).

Von wesentlich größerer Bedeutung für die Verteilung gelöster Substanzen im Meer ist der isopyknische Transport. Hierbei finden Mischungseffekte entlang der Horizonte gleicher Dichte statt. Deren Diffusionskoeffizienten sind um bis zu 6 Größenordnungen höher als die der vertikalen Diffusion. Dies führt dazu, daß in Schelfregionen auf das bodennahe Wasser einwirkende Effekte in gleicher Tiefe (bei horizontalem Verlauf der Isopyknen) auf küstenferne Gebiete einwirken können. Diese Mischungseffekte über mehrere tausend Kilometer hinweg können dabei deutlich stärker sein als vertikale Effekte in der ca. 5 km tiefen Wassersäule (Tsunogai und Noriki, 1987). Nimmt man einen horizontalen Koeffizienten turbulenter Diffusion von $7 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{s}$ an (Sarmiento *et al.*, 1982), so können sich 37 % der Moleküle an einem Ort in einem Monat um ca. 85 km von diesem durch horizontale, turbulente Diffusion fortbewegen, in einem Jahr um ca. 300 km.

7.4.3 Transport mit Wasserströmungen

Die Wasserströmungen im Weddellmeer werden im wesentlichen vom Weddellwirbel bestimmt. Abb. 88 stellt die Wassermassenbewegungen im Weddellwirbel schematisch dar. Diese vereinfachende Darstellung zeigt die Abgrenzung des zentralen Weddellwirbels von anderen Wassermassen und die teilweise Rückführung des aus dem Weddellmeer ausströmenden Wassers. Abb. 89 zeigt die Strömungsgeschwindigkeiten entlang des Untersuchungsgebietes zwischen Kap Norvegia und Joinville Island. (Fahrbach *et al.*, 1994)

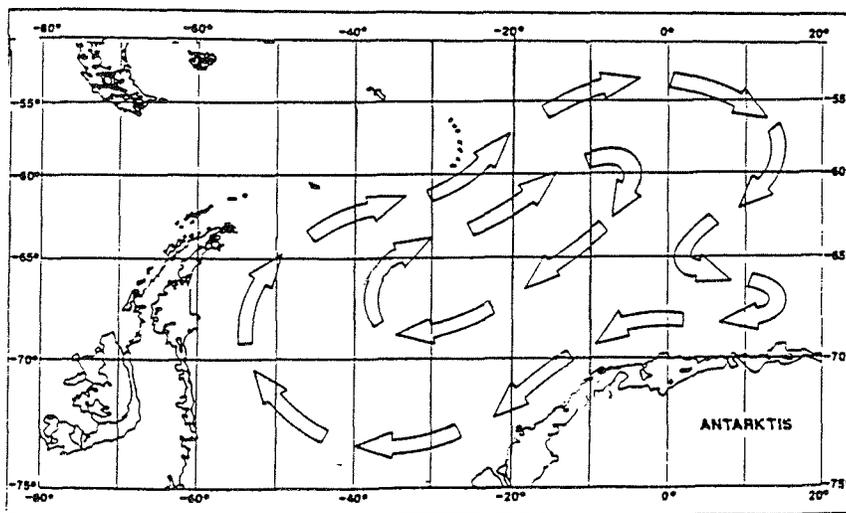


Abbildung 88: Schematische Darstellung des Weddellwirbels (Fahrbach *et al.*, 1991).

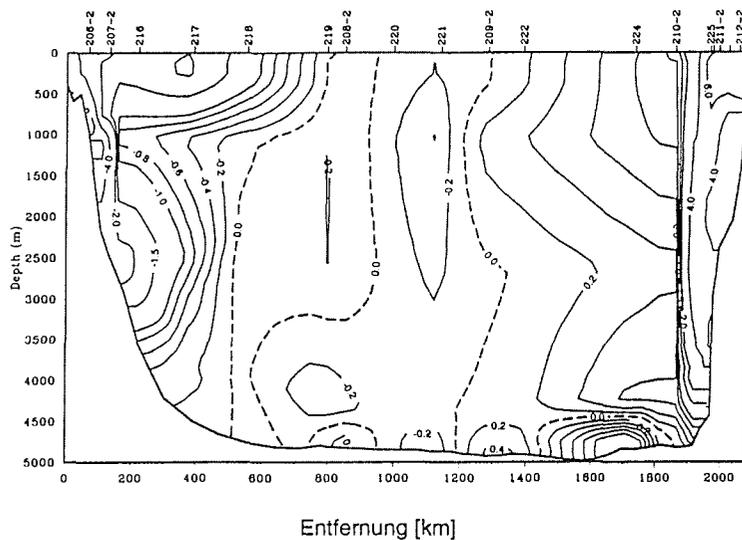


Abbildung 89: Durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeiten in cm/sec zwischen Kap Norvegia und Joinville Island. Negative Vorzeichen entsprechen einer Strömung in Nordrichtung, positive einer südwärts gerichteten Strömung (Fahrbach et al., 1994).

7.5 Transport durch Partikel

Der Transport organischen Materials in die Tiefsee wird wesentlich durch das Absinken partikulären Materials bestimmt (Saliot *et al.*, 1983a, McCave, 1975, Honjo, 1980). Diese Partikel können im wesentlichen Aggregate abgestorbener Algen oder die Kotballen von Zooplankton sein. Die Biomasse des Zooplanktons selbst beträgt nur ca. 2 % der Phytoplanktonbiomasse (Cauwet, 1978) und kann daher, ebenso wie die Biomasse größerer Tiere, hier vernachlässigt werden.

7.5.1 Absinken mit Algen

Einzelne Mikroalgen mit einer Größe von wenigen Mikrometern sinken nur sehr langsam ab und haben daher extrem lange Aufenthaltszeiten in der Wassersäule. Gagosian (1979a) zitiert Sinkgeschwindigkeiten von 1-53 μm Partikeln mit 80-90 m/a. Teilchen von 1-15 μm haben eine Aufenthaltszeit von 70-150 Jahren in einer 5000 m Wassersäule da sie mit 33-70 m/a sinken. Deshalb tragen kleine Partikel von 1-50 μm Größe nur wenig zum vertikalen Transport organischer Substanzen bei. Zellaggregate können wesentlich schneller sinken. Modellberechnungen (Jackson und Lochmann, 1992) ergaben, daß Algen von 2 μm Größe, von denen die Hälfte 350 Tage benötigt um die Oberflächenschicht zu verlassen, als Aggregate hierzu nur 45 Tage benötigen.

Das Absinken von Algenblüten kann durch starke Stürme eingeleitet werden, wobei die Algen unter die euphotische Zone gemischt werden, oder kann nach dem Verbrauch der Nährstoffe in der absterbenden Algenblüte einsetzen. So wurde unter antarktischem Meereis eine Untereisphytoplanktonblüte beobachtet, die nach dem Absterben im Januar in Form großer Eisalgenaggregate absank (Sasaki und Hoshiai, 1986). Der

Fraßdruck durch Zooplankton ist ebenfalls von wesentlicher Bedeutung für den Export von Algenzellen aus der euphotischen Zone.

7.5.2 Absinken mit Kotballen

Zooplanktonorganismen formen nach der Aufnahme kleiner Algen Kotballen, die wesentlich größer sind als die Algen und daher bedeutend schneller absinken können. Diese stellen einen wesentlichen Transportmechanismus in tiefe Wasserschichten dar. Auch im zentralen Weddellmeer waren bei einem Sinkstoffallenexperiment Kotballen wichtige Bestandteile des abgesunkenen Materials. Die gefundenen Kotballen hatten hierbei einen Durchmesser von ca. 0,5 mm. Dies läßt auf einen raschen Transport in die Tiefsee schließen (Fischer et al., 1988). Die Sinkgeschwindigkeiten derartiger Partikel betragen ca. 100-500 m/d (Simpson, 1982, Wakeham und Canuel, 1986).

Absinkende Kotballen des Zooplanktons enthalten unverdaute Phytosterole, die durch Auflösung in die Wassersäule gelangen können. Etwa ein Drittel der aufgenommenen Nahrung geben Zooplankter in Form von Kotballen wieder ab, wobei auch lebende Phytoplanktonzellen hierbei teilweise wieder ausgeschieden werden (Fowler und Fisher, 1983). Ein Teil der Algensterole passiert unverändert die Copepoden, während Cholesterol als typisches Zooplanktersterol hinzugefügt wird (Volkman et al., 1980). Teilweise werden die Phytosterole im Verdauungstrakt des Zooplanktons in Cholesterol umgewandelt (Teshima, 1975). Untersuchungen von Harvey et al. (1992) zeigten eine nur geringe Veränderung von Kotballen im Zeitraum von 16 Tagen. Hierbei wurden Copepoden-Kotballen bei 10°C inkubiert und die Fettsäure- und Sterolzusammensetzung im Vergleich mit einer antibakteriell behandelten Probe bestimmt. Das Sterolmuster der unbehandelten Kotballen änderte sich während dieses Zeitraumes nicht signifikant. Der Gesamtsterolgehalt nahm im Unterschied zu den bakterienfreien Proben geringfügig ab. Im Vergleich zur Sterolzusammensetzung der Alge, die zur Fütterung verwendet wurde, war der Cholesterolanteil im Kot verdoppelt. Dies bedeutet, daß Umsetzungen der Phytosterole in den Kotballen durch Bakterien der Copepoden nicht nach der Abgabe fortgesetzt werden.

7.6 Auflösung des sedimentierenden Materials

Die Untersuchung des Sterolgehaltes von Partikeln unterschiedlicher Größe in verschiedenen Tiefen durch Saliot et al. (1982, 1983a) zeigt Unterschiede zwischen rasch sinkendem Material über 50 µm Durchmesser und langsam sinkendem Material zwischen 1 und 50 µm Durchmesser. Während kleine Partikel in Oberfläche und Tiefsee keine unterschiedlichen Spuren bakterieller Aktivität aufweisen, zeigen größere Partikel in der Oberfläche einen deutlich geringeren Einfluß bakterieller Umsetzung als Partikel in der Tiefsee. Dies zeigt sich z.B. im Verhältnis von den Sterolen zu deren bakteriellen Umsetzungsprodukten, den Stanolen. Das wird als Beweis dafür gewertet daß kleine Partikel, aufgrund ihrer langen Aufenthaltszeit in der Wassersäule schon in 0-200 m Tiefe weitgehend bakteriell umgesetzt worden sind und die zurückgebliebenen Teilchen aus gegenüber dem Abbau widerstandsfähigem Material bestehen.

Große Partikel im Bereich von 100 µm bis zu mehreren Millimetern Durchmesser sind zwar nur in geringer Konzentration vorhanden, tragen jedoch durch die hohe Sinkgeschwindigkeit stark zum vertikalen Fluß organischen Materials bei. Beim Vergleich der Zusammensetzung von Sedimentfallenmaterial und von in-situ filtriertem

Material nahm der Fluß des schnell sinkenden Materials in den Sedimentfallen bis 500 m stark ab und blieb in tieferen Wasserschichten konstant. Das durch Filtration gesammelte, schwebende Material erreichte bereits bei 250 m Wassertiefe einen konstanten Sterolgehalt (Wakeham *et al.*, 1989).

Die bakterielle Aktivität auf absinkenden Partikeln trägt wesentlich zu deren Desintegration bei. Es wurde berichtet, daß große, schnell sinkende Partikel, ("Marine Snow") stark mit Bakterien besetzt sind. Der Kohlenstoffbedarf der Bakterien ist jedoch so gering, daß diese nur zu einem geringen Teil zu der Remineralisierung der Partikel unter CO₂-Produktion beitragen. Der größte Teil der durch Hydrolyse freigesetzten Substanzen, er kann bei Diatomeenaggregaten 97 % betragen, wird an die Wassersäule abgegeben. Dieses wird von den Autoren als wichtiger Mechanismus für die Überführung partikulären Materials in die gelöste Phase angenommen (Smith *et al.*, 1992). Die Umsatzzeit partikulärer Aminosäuren auf einem Diatomeenaggregat wurde hierbei mit 2,1 Tagen bestimmt. Bei einer angenommenen Sinkgeschwindigkeit von ca. 100 m/d bedeutet dies die Abgabe aller bakteriell hydrolysierbaren Aminosäuren in den obersten 200 m der Wassersäule. Bei Kotballen werden 50 % der hydrolysierten Aminosäuren auch von den Bakterien aufgenommen. Dies weist auf eine größere mechanische Stabilität des Materials hin. Im Vergleich zu Algenzellaggregaten können Kotballen aufgrund ihrer höheren Sinkgeschwindigkeit und Stabilität eher zum Transport von organischem Material in die Tiefsee beitragen.

7.7 Experimente mit Sedimentfallen

Mit Sinkstoffallen werden sedimentierende Partikel über einen längeren Zeitraum gesammelt. Beim Vergleich des Sterolflusses zwischen Sedimentfallen im äquatorialen Atlantik in 988 m und 3755 m Wassertiefe gelangten nur ca. 2,5 % der Sterole aus 988 m Tiefe in die tiefere Sedimentfalle. Dies bedeutet, daß 97,5 % in der dazwischenliegenden Wassersäule abgebaut oder zuvor aufgelöst wurden (Wakeham *et al.*, 1982). Die dabei in der Wassersäule zwischen den beiden Sedimentfallen entfernte Sterolmenge entspricht, auf die Wassermenge je Quadratmeter umgerechnet, einer Sterolmenge von ca. 0,09 ng/L je Tag. Im Nordpazifik wurde in 100 m Wassertiefe ein Cholesterolfuß von 100 µg/m²d und in 1500 m Tiefe von 65 µg/m²d gefunden (Wakeham und Canuel, 1988). Dies entspricht der Remineralisierung oder vorherigen Auflösung von 0,03 ng/L je Tag in der dazwischenliegenden Wassersäule.

In der Bransfieldstraße findet ein Export organischen Materials in die Tiefsee nur während eines sehr kurzen Zeitraumes statt. Untersuchungen von Wefer *et al.* (1988) zeigten nur während Dezember und Januar einen wesentlichen Eintrag partikulären Materials in die Tiefsee. Hierbei wurden maximale Sedimentationsraten von bis zu 1,5 g/m²d gemessen. Der Fluß organischen Materials in der oberen Sedimentfalle war 2,4 mal größer als in der unteren.

Die derzeit noch einzige Information über das Ausmaß des Eintrages organischer Substanzen in das Tiefenwasser des zentralen Weddellmeeres sind die Ergebnisse eines Sinkstoffallenexperimentes. Dabei wurde der Jahresgang des vertikalen Flusses partikulären Materials im zentralen Weddellmeer bestimmt. Die in zwei aufeinanderfolgenden Jahren gemachten Beobachtungen zeigen hierbei einen Beginn des Substanzflusses erst Mitte Januar nach dem nahezu vollständigen Abschmelzen der Eisdecke über der Verankerung. Dies bedeutet, daß die in diesen Untersuchungen beschriebene Sterolkonzentration im Tiefenwasser des Weddellmeeres im wesentlichen den Zustand nach dem Winter ohne Eintrag organischen Materials darstellt. Im

produktivsten Monat, dem März 1985, wurden in der 863 m tiefen Sedimentfalle 9,2 mg/m²d sedimentierendes Material gemessen. Von Juni 1985 bis Dezember 1985 war die Sedimentationsrate kleiner als 0,001 mg/m²d. Die gesammelten Partikel waren hierbei zu 99% biogener Herkunft. Es wurden hauptsächlich Kotballen von ca. 0,5 mm Durchmesser gefunden. Die in den Kotballen enthaltenen Silikatpartikel stammten zu 95 % aus Diatomeenschalen (Fischer *et al.*, 1988). Die im zentralen Weddellmeer im Jahresmittel gemessenen Flußraten organischer Substanzen sind die niedrigsten bisher in den Ozeanen gemessenen. Die gesamte jährliche Dauer des Substanzeintrages in die Tiefsee betrug nur 6 Wochen.

7.8 Einfluß sedimentierten Materials

Bereits sedimentierte Partikel können durch weitere Desintegration oder Resuspension als Quelle organischer Substanzen für die Wassersäule in der Tiefsee dienen. Hierbei kann entweder das lokale Sediment durch Porenwasseraustausch gelöste organische Stoffe einbringen, auf der Sedimentoberfläche liegende, frische Partikel können aufgelöst werden, oder advektiv transportierte Sedimentpartikel können diese Stoffe abgeben. Dabei kann die Auflösung sedimentierter Partikel durch Bioturbation und mikrobielle Aktivität unterstützt werden.

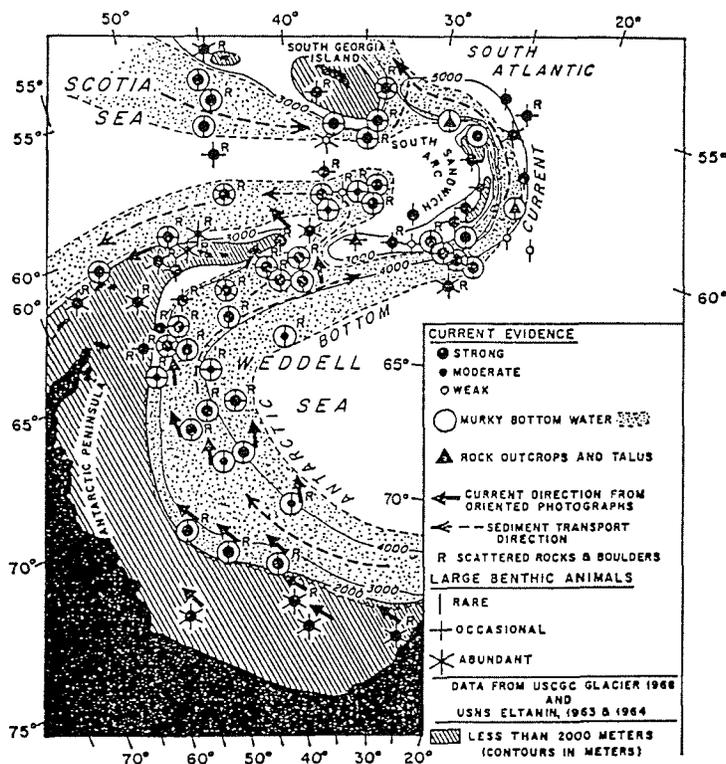


Abbildung 90: Verteilungsmuster der Bodenwasserströmung anhand von Tiefseefotografien (Hollister und Elder, 1969). Die Ringe zeigen getrübtetes Bodenwasser an, die Vollkreise darin die Stärke der Hinweise auf die Strömung.

Vom auf der Sedimentoberfläche abgelagerten Material wird nur ein Teil dauerhaft ins Sediment eingetragen (Reimers und Suess, 1983) und kann dort weiteren mikrobiellen Umsetzungen oder chemischen Veränderungen in geologischen Zeiträumen unterliegen. Nepheloid-Schichten, die durch die Aufwirbelung sedimentierten Materials entstehen können zu wesentlichen Transporten von suspendiertem Material führen und damit neben dem Direkteintrag aus den oberen Wasserschichten die Sedimentbildung gestalten. Im südöstlichen Weddellmeer wurde der Eintrag organisch gebundenen Kohlenstoffes auch in langjährig vom Meereis abgedeckten Regionen gefunden. Dies wird dem intensiven advektiven Transport von Sedimentmaterial in dieser Region zugeschrieben (Schlüter, 1990). Im nordwestlichen Weddellmeer ist eine Nepheloid-schicht durch Tiefseefotografien von Hollister und Elder (1969) nachgewiesen. Mehrere hundert Fotografien kleiner Bereiche des Meeresbodens zeigten hierbei teilweise intensive Trübung des Wassers durch die starken Strömungen (Abb. 90). Die hohen Strömungsgeschwindigkeiten am westlichen und östlichen Kontinentalabhang, die im Jahresmittel 4 cm/s betragen und Werte bis zu 20 cm/s annehmen (Fahrbach *et al.*, 1994), können hierbei die Ausbildung einer solchen Trübungsschicht begünstigen.

Die Auflösung sedimentierten organischen Materials ist zwar von einigen Autoren vermutet worden (Mopper *et al.*, 1991), genauere Untersuchungen hierzu existieren jedoch nicht. Bedenkt man die geringen Aufenthaltszeiten großer organischer Aggregate, wie z.B. Kotballen, die mit einer Geschwindigkeit von 500 m je Tag fallen, in der Wassersäule und die im Vergleich sehr langen Zeiten, in denen die Partikel an der Sedimentoberfläche liegen, so erscheint der Boden als Quelle organischer Substanzen realistisch. Boussuge *et al.* (1980) messen beim Vergleich der Sterolkonzentrationen in der über dem Sediment liegenden Wasserschicht 160 ng/L gelöste Sterole in Bodennähe, 10 ng/L partikulär in Bodennähe und 200 ng/L gelöst im Porenwasser. Die Autoren schließen hieraus und aus Sterolmuster Vergleichen, daß ein Austausch zwischen Porenwasser und Bodenwasser stattfinden kann. Neuere Messungen hoher Konzentrationen gelösten, organisch gebundenen Kohlenstoffes im Sedimentporenwasser weisen auf das Sediment als Quelle eines diffusiven Kohlenstoffflusses hin (Hedges, 1992).

Die mikrobielle Aktivität in den obersten Sedimentschichten ist extrem hoch. Auch im sedimentnahen Wasser ist die bakterielle Biomasse hoch und beträgt ca. 5×10^{-6} g/L. Sie nimmt jedoch in einer Sedimententfernung von ca. 1 m auf übliche Tiefseewerte von ca. 1×10^{-6} g/L ab (E.Helmke, AWI-Biologie, persönl. Mitteilung). Durch die Bakterien können sowohl gelöste Stoffe durch Inkorporation in die partikuläre Phase, als auch vorher unlösliche Stoffe durch hydrolytische Enzyme in Lösung gebracht werden. Die Bioturbation durch benthische Organismen kann ebenfalls zu einem verstärkten Austausch zwischen Sediment und Wassersäule führen.

7.9 Bisherige Untersuchungen der Tiefsee-Sterolverteilung

Nach ersten Untersuchungen zur Sterolverteilung in der Tiefsee (Gagosian, 1975) wurden im Sargassomeer detaillierte Untersuchungen zur Verteilung gelöster Sterole in der Wassersäule vorgenommen (Gagosian, 1976). Dabei wurden an drei Stationen die Konzentrationen der Sterole in 26 Tiefen bestimmt. Parallel dazu wurden Temperatur und Salinität sowie die Konzentration partikulären organischen Kohlenstoffes bestimmt. Hierbei wurden im Oberflächenwasser Sterolkonzentrationen von ca. 200 ng/L

gefunden. Diese nahmen mit zunehmender Tiefe ab, erreichten dann aber an der Sprungschicht zwischen Deckschicht und Nordatlantischem Tiefenwasser bei ca. 600-800 m Tiefe ein weiteres Maximum. Die Gesamtsterolkonzentration des unfiltrierten Wassers erreichte hierbei in dieser Tiefe Werte über 350 ng/L. Dieses kann mit der Akkumulation von partikulärem Material an der Grenze zweier Wasserkörper unterschiedlicher Dichte erklärt werden. Während die Sterolkonzentrationen in weiten Bereichen des Tiefenwassers in der Größenordnung des Leerwertes von ca. 50 ng/L lagen, stiegen sie in Bodennähe wieder an. Dieser Anstieg korreliert mit dem Nachweis der Nepheloidschicht durch den erhöhten Partikelgehalt des Wassers.

In der untersten Probe, ca. 10 m über dem Sediment, ließ sich bei einigen Sterolen wieder ein Absinken der Sterolkonzentration feststellen, wobei die Werte der Wasseroberfläche erreicht wurden. Die Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden, von den Autoren wird ein Einfluß von Bakterien oder von Antarktischem Bodenwasser diskutiert.

7.9.1 Bisherige Abschätzungen der Sterolstabilität in der Tiefsee

Basierend auf diesen Untersuchungen wurde von Gagosian *et al.* (1979a) ein einfaches Boxmodell zur Beschreibung des Sterolumsatzes in Oberflächen- und Tiefenwasser entworfen (Abb.91). Der Sterolgehalt im Phytoplankton beträgt $3-13 \times 10^{-3}$ g Sterole je Gramm in Plankton gebundenen Kohlenstoffes. Mit der Primärproduktionsrate von $20 \text{ g org.C/m}^2\text{a}$ ergibt sich eine Sterolproduktion von $6-26 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{a}$ Sterole. Der Trockensedimentfluß von $5-25 \text{ g/m}^2\text{a}$ wurde durch Multiplikation der Sedimentationsrate von $1-5 \text{ cm/1000a}$ mit der Trockensedimentdichte von $0,5 \text{ g/ml}$ berechnet. Berücksichtigt man nun die Sterolkonzentration von $6 \times 10^{-7} \text{ g/g}$ Trockensediment in Oberflächensedimenten, so erhält man $3-15 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{a}$ Sterole die in das Sediment gelangen. Von den $6-26 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{a}$ Sterole die an der Oberfläche gebildet werden, erreichen also nur $0,05-0,3 \%$ das Sediment. Nimmt man für die Sterole eine ähnliche Abbauraten an der Sedimentoberfläche wie für anderes organische Material auch an (Smith 1978), so sedimentierte vor dem benthischen Abbau die zehnfache Menge hiervon, also $3-15 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{a}$.

Zur Berechnung der Residenzzeiten wurde von 1-10% organischen Materials ausgegangen, die aus der euphotischen Zone in tiefere Wasserschichten gelangen (Menzel, 1974). Von der maximalen Sterolproduktion, die $26 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{a}$ beträgt, werden also 90-99 % in der euphotischen Zone metabolisiert, das sind $0,23-0,26 \text{ g/m}^2\text{a}$ Sterole. Da die Sterolkonzentration ca. 200 ng/L in den oberen 100 m der Wassersäule beträgt, ergibt sich die durchschnittliche Aufenthaltsdauer eines Sterolmoleküles im Bereich 0-100 m bevor es metabolisiert wird mit ca. 1 Monat. Setzt man die minimale Sterolproduktion von $6 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{a}$ in der Oberfläche ein, so erhält man eine Aufenthaltsdauer von 4 Monaten.

Zur Berechnung der Aufenthaltsdauer in der tieferen Wassersäule von 100-4000 m wurde dann die Menge sedimentierten Materials ($3-15 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{a}$) von der maximalen Sterolzufuhr aus der euphotischen Zone, die $2,6 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{a}$ beträgt, subtrahiert. Teilt man diese metabolisierte Menge durch die gegenwärtige Konzentration von $0,2 \text{ g/m}^2$ (50 ng/L), erhält man eine Aufenthaltszeit von 8-80 Jahren. Mit der maximalen Sterolproduktion in der Oberfläche erhält man 40-400 Jahre Aufenthaltsdauer. Gagosian und Nigrelli geben 20 - 150 Jahre als realistischen Wert an.

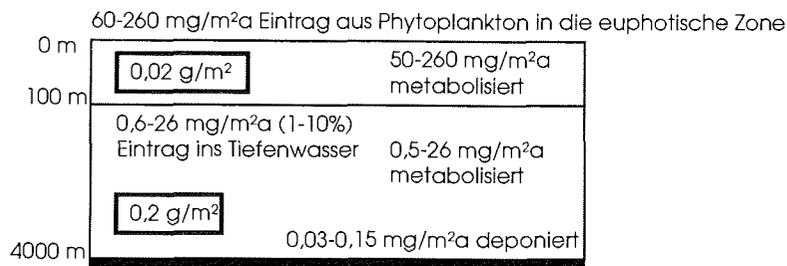


Abbildung 91: Sterolbudget im Sargassomeer (nach Gagosian und Nigrelli, 1979). Die angegebenen Zahlen sind jeweils die jährlichen Sterolflüsse in einem Quadratmeter der betrachteten Wassersäule von 0-100 m oder 100-4000 m Wassertiefe. Die eingerahmten Werte sind die Sterolmengen in den Wassersäulen im Fließgleichgewicht.

8. Diskussion der Tiefsee-Sterolverteilung

8.1 Mechanismen des Steroleintrages in die Tiefsee

Die an der Meeresoberfläche stark unterschiedlichen Sterolkonzentrationen (Abb.53) nehmen bereits in 100 m Tiefe auf einheitlich geringe Konzentrationen ab (Abb.65, Abschnitt 6.1). Gelöste Sterole, die in der Oberfläche weniger konzentriert vorkommen, haben zwar auch in 100 m Tiefe eine noch geringere Konzentration, relativ zu dem dominierenden Sterol findet jedoch eine Angleichung der Konzentrationen statt.

Horizontale Diffusion kann nicht als Erklärung für eine kurzfristige Gleichverteilung dienen, dazu ist die betrachtete Distanz zu groß. Nur in Skalen bis ca. 100 km Größe kann ein Konzentrationsausgleich entlang der Isopyknen innerhalb weniger Monate erfolgen (Siehe Abschnitt 7.4.2). Eher ist daher anzunehmen, daß diese Gleichverteilung durch Mechanismen des mikrobiellen Abbaues oder der Sterolfreisetzung aus Partikeln erfolgt. Auch bei Laborexperimenten zum Abbau der Sterole zeigt das in höherer Konzentration vorliegende Sterol einen schnelleren Abbau (Thoumelin, 1990). Dies könnte durch den selektive Sterolabbau mit spezifischen Enzymen, deren Synthese verstärkt induziert wurde, oder durch Bakterien die sich, auf ein spezielles Substrat spezialisiert, rasch vermehren, erklärt werden. Die Gleichverteilung könnte auch durch mikrobiellen Abbau bis auf einen Schwellenwert erzeugt worden sein (Abschnitt 7.3). Eine bevorzugte Erklärung für das Phänomen kann hier jedoch nicht gegeben werden.

8.2 Partikelgebundener Steroleintrag

Die ähnlichen Sterolmuster in unterschiedlichen Wassermassen (Abschnitt 6.1.1) zeigen, daß der vertikale Transport der Sterole an Partikel gebunden stattfindet. Die molekulare oder turbulente Diffusion gelöster Stoffe ist hierbei nicht von Bedeutung (siehe Abschnitt: 7.4), da gelöste Stoffe durch Diffusion nur sehr langsam vertikal transportiert werden.

Durch das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Cholesterol und den Phytosterolen können Aussagen über den Mechanismus des Steroltransportes in die Tiefsee gemacht werden. Hierbei zeigt sich, daß Algenmaterial auch ohne intensive

Einwirkung von Zooplankton in die Tiefsee absinken kann. Ein derartiger Vorgang ist in den Sterolkonzentrationsdaten aus dem östlichen Becken der Bransfieldstraße zu sehen (Abb.85). Auch am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel vor dem Larsen-Eisschelf zeigt sich (Abb.73) bis 250 m Tiefe ein wesentlich stärkerer Phytoplanktoneinfluß gegenüber der Region bei Joinville Island. Immer nimmt jedoch der relative Anteil des Cholesteroles mit der Tiefe zu. Dies kann durch Copepoden, die in tieferen Wasserschichten leben verursacht sein. Daneben kann dafür auch das raschere Absinken von Kotballen verantwortlich sein. Phytoplanktonaggregate werden durch Bakterien leichter als Kotballen desintegriert (Schmith, 1992), dadurch können die Kotballen in tiefere Wasserschichten gelangen. Dies zeigt, daß auch stärker hydrophobe Substanzen, wie die Sterole vor dem mikrobiellen Abbau zu einem deutlichen Anteil von den Partikeln, mit denen sie in die Tiefsee transportiert wurden abgelöst werden und erst dann in der Wassersäule gelöst umgesetzt werden.

8.3 Eintrag mit absinkenden Wassermassen

Während die Bildung des Antarktischen Bodenwassers im Weddellmeer seit langer Zeit bekannt ist (Wüst, 1935), zeigen neuere ozeanographische Untersuchungen das lokale Absinken kalter Wassermassen im Larsen-Schelfeis Bereich (Fahrbach *et al.*, 1994, eingereicht). Hierbei mischt sich warmes, atlantisches Tiefenwasser mit dem kalten Winterwasser auf dem Schelf und sinkt dann entlang des Kontinentalabhanges in die Tiefsee. Während des Absinkvorganges wird es mit dem Weddellwirbel nordwärts getragen. Dies erkennt man an dem Kern des absinkenden Bodenwassers, welcher im Bereich des Larsen-Schelfeises bei ca. 3000 m Tiefe liegt, an der Spitze der Antarktischen Halbinsel bei ca. 4000 m (Abb.71) und im Bereich der Süd-Orkney Inseln nur noch als kleiner Bereich sehr kalter Wassermassen in ca. 4500 m Tiefe nachzuweisen ist. Der Ort des Absinkens von der Oberfläche läßt sich nicht genau bestimmen, dürfte aber an der Ostseite der Antarktischen Halbinsel liegen. In diesem Bereich liegen Küstenpolynyas, so daß prinzipiell hohe biologische Aktivität in diesem Gebiet möglich ist und zu einer Anreicherung des Bodenwassers mit gelösten organischen Stoffen führen könnte. Die Eiskarte des NAVY-NOAA Joint Ice Center (NAVY-NOAA, 1994) zeigt im südwestlichen Bereich des Weddellmeeres für den Untersuchungszeitraum nahe dem Filchner-Ronne-Schelfeis Eisbedeckungsgrade von 0-4 Zehnteln. Über die biologische Aktivität in diesem Gebiet liegen jedoch keine Informationen vor.

Der direkte Eintrag gelöster Phytosterole hoher Konzentration mit dem absinkenden Oberflächenwasser ins Bodenwasser des Weddellmeeres wurde hier nicht beobachtet. Die höheren Sterolgehalte in Bodennähe sind eher durch Auflösung bereits sedimentierten Materials zu erklären, da nicht in allen Proben aus dem absinkenden Wasser hohe Sterolkonzentrationen gefunden wurden. Hohe Sterolkonzentrationen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel vor Joinville Island sind durch absinkendes partikuläres Material zu erklären und erhöhte Sterolkonzentrationen in Bodennähe wurden auch in Gebieten (Referenzprobe, Abb. 81) mit geringen Einfluß durch Weddellmeer-Bodenwasser gefunden. Das Absinken des Schelfwassers ist durch die Messung von Temperatur, Salzgehalt, Sauerstoffgehalt und Nährstoffe, parallel zu den Probenahmen für die Sterolanalytik, eindeutig nachgewiesen (Bathmann *et al.*, 1994). Daher ist entweder die Stabilität der Sterole im Oberflächenwasser so gering, daß sie während des Absinkens bereits völlig abgebaut wurden, oder das Oberflächenwasser stammt aus Bereichen des südlichen Weddellmeeres in denen zum

Zeitpunkt des Absinkens kaum biologische Aktivität herrschte. Daneben sollte beachtet werden, daß insbesondere das im Winter erzeugte, kalte Wasser im Bodenbereich des Schelfgebietes zur Bildung des Weddellmeer-Bodenwassers beiträgt (Fahrbach *et al.*, 1994, eingereicht). Die Konzentration gelöster Sterole in diesem Bereich ist nur gering, wie die Proben der Schelfstationen in 250 m Tiefe vor dem Larsen-Eisschelf und in 450 m Tiefe vor Joinville Island zeigen.

8.4 Steroleintrag in die Tiefsee

Die Sterolmuster in den beiden beprobten Becken der Bransfieldstraße sind trotz des raschen Austausches der oberen Wassermassen, speziell im östlichen Becken vertikal sehr ähnlich. Die Sterolmuster in den beiden Becken sind jedoch unterschiedlich (Abb.85, Abschnitt 6.5.1). Der Eintrag von organischem Material findet in der Bransfieldstraße nur während eines sehr kurzen Zeitraumes in den Monaten Dezember und Januar statt (Wefer *et al.*, 1988). Da die Probenahme zur Sterolanalyse Ende Dezember stattfand, müssen die angetroffenen Sterolkonzentrationen in der Tiefsee innerhalb weniger Wochen aufgebaut worden sein. Dies bedeutet, daß große, schnell sinkende Partikel den Transport der organischen Substanzen übernehmen. Durch mechanische und bakteriell beschleunigte Desintegration lösen sich auf dem Weg in die Tiefsee organische Substanzen von den Partikeln und bestimmen die Konzentrationen in der Wassersäule.

Im Weddellmeer finden sich im Bereich der Antarktischen Halbinsel ebenfalls Hinweise auf einen raschen Aufbau höherer Konzentrationen im Tiefenwasser in Zeiten des Exportes biologischen Materials aus der euphotischen Zone. Betrachtet man die Gesamtsterolkonzentrationen in zwei unterschiedlichen Regionen vor Joinville Island und vor dem Larsen Eisschelf in einer Wassersäule von 200 m bis ca. 1500 m Tiefe, so ist die Konzentration vor Joinville Island ca. doppelt so hoch wie vor dem Larsen-Eisschelf. Der hohe Cholesterolanteil und die hohen Konzentrationen partikulärer Sterole in der Tiefsee vor Joinville Island weisen hierbei auf einen direkten Einfluß der darüberliegenden euphotischen Zone hin (Abb.73). Die Oberflächenwasserschicht bewegt sich in dieser Region in etwa mit der gleichen Richtung und Geschwindigkeit wie das Tiefenwasser (Abb.89). Der Transport biologischen Materials in die Tiefsee findet in antarktischen Gewässern nur in wenigen Wochen des Jahres statt (Wefer *et al.* 1988, Fischer *et al.* 1988). Die biologische Produktion kann in diesem Gebiet maximal ca. 3 Monate vor der Probenahme begonnen haben. Zu dieser Zeit befanden sich die Wassermassen noch mehrere hundert Kilometer weiter südlich und die tägliche Lichteinstrahlung war gegen Winterende noch gering. Während sich nun diese Wassermassen nordwärts bewegten, setzte die biologische Produktion ein. Hierbei wuchs auch das Zooplankton und der Export von Kotballen begann. Die absinkenden Kotballen lösten sich während des Absinkens teilweise auf und gaben Cholesterol und Phytosterole an die Wassersäule ab. In den südlicheren Wassermassen hingegen sind die Zeichen eines Produktionsexportes aus der euphotischen Zone geringer. Ergebnisse von Sedimentfallenexperimenten zeigen, daß deutliche Sterolmengen in die Tiefsee eingebracht werden, die bei eingeschränktem Sterolabbau in nur wenigen Tagen zum Aufbau von Sterolkonzentrationen im Nanogramm/L-Bereich führen würden. Dies zeigt die Möglichkeit der beschriebenen Sterolakkumulation innerhalb weniger Wochen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel (Wefer *et al.*, 1988).

8.5 Sterolverteilung in der Tiefsee

Die Konzentration gelöster Phytosterole im zentralen Weddellmeer zwischen 400 km und 1600 km Entfernung von Joinville Island ist deutlich geringer als im östlichen und westlichen Weddellmeer. Die Konzentrationsverteilung ist hierbei für die Phytosterole S3 und S5 ähnlich. Auch Cholesterol ist im zentralen Weddellmeer geringer konzentriert (Abb.80). In zwei aufeinanderfolgenden Jahren wurde im zentralen Weddellmeer ein Einsetzen der Sedimentation im Februar beobachtet (Fischer *et al.*, 1988), dies ist mehr als zwei Wochen nach der in diesen Untersuchungen Mitte Januar durchgeführten Probenahme. Die dabei beobachteten Sedimentationsraten von maximal $9,2 \text{ mg/m}^2\text{d}$ partikulären Materials in 860 m Tiefe ergeben bei Annahme eines üblichen Sterolgehaltes von 0,2 % einen Steroleintrag, der $0,0037 \text{ ng/L d}$ in eine 5000 m tiefe Wassersäule entspricht. Die gesamte, während der jährlichen Sedimentationsperiode von ca. 50 Tagen eingetragene Sterolmenge von $0,2 \text{ ng/L}$ in der 5000 m Wassersäule liegt somit noch unter der in der vorliegenden Arbeit erreichten Nachweisgrenze von $0,5 \text{ ng/L}$. Im Vergleich hierzu ergibt die maximal beobachtete Sedimentationsrate von $1,5 \text{ g/m}^2\text{d}$ in der Bransfieldstraße (Wefer *et al.*, 1988) einen Steroleintrag von $0,6 \text{ ng/L d}$ in einer 5000 m tiefen Wassersäule.

Daß die, auch im zentralen Weddellmeer noch vorhandenen, Cholesterolkonzentrationen von über 4 ng/L durch Kontamination entstanden sind, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein von Phytosterolen im Tiefenwasser des westlichen und östlichen Weddellmeeres in geringen Konzentrationen könnte bei den angenommenen hohen Umsatzraten durch den Mechanismus des mikrobiellen Abbaues erklärbar sein, da es Hinweise darauf gibt, daß Bakterien Substrat unterhalb einer Schwellenkonzentration nicht verwerten können (Pomeroy *et al.*, 1991, Wiebe *et al.*, 1992). Nach Phasen des Hungerzustandes können sie jedoch in kurzer Zeit wieder ihre volle Aktivität aufnehmen (Novitsky und Morita, 1979).

8.6 Stabilität der Sterole in der Tiefsee

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß die Konzentrationen gelöster Sterole in Gebieten biologischer Aktivität durch den Export partikulären Materials und dessen Auflösung in der Wassersäule innerhalb einiger Wochen deutlich ansteigen.

Geht man von den durch Gagosian und Nigrelli (1979) angegebenen Aufenthaltsdauern der Sterole in der Tiefsee, zwischen 20 und 150 Jahren aus, so wären in der Tiefsee durch diffusive Mischungseffekte weitgehend einheitliche Sterolverteilungen zu erwarten (7.4.2). Auch sollte die Erhöhung der Sterolkonzentration auf den doppelten Wert innerhalb weniger Wochen, wie sie am Kontinentalhang beobachtet wurde, bei sehr langsamem Sterolabbau zu einer Anreicherung der Sterole im Tiefenwasser führen. Ein Teil des Tiefenwassers aus dem nordwestlichen Weddellmeer wird durch den Weddellwirbel wieder in das östliche Weddellmeer zurückgeführt (Abb.88). Das sollte die Sterolanreicherung im Tiefenwasser des Weddellmeeres verstärken. Da die Sterolkonzentrationen im Weddellmeer jedoch meist sehr niedrig sind und, soweit dies hier beobachtet werden konnte, nur in Regionen biologischer Exportproduktion aus der euphotischen Zone erhöht waren, kann daher auf einen im Vergleich zu den früheren Untersuchungen raschen Umsatz gelöster Sterole in der Tiefsee geschlossen werden.

8.7 Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase

Ebenso wie in der euphotischen Zone ist die Sterolverteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase nicht durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Partikeln gekennzeichnet. So findet man am Kontinentalhang der Antarktischen Halbinsel (Abb.72 + 74) einige Sterole nur in gelöster Form, während andere nur an Partikeln auftreten. Dies weist darauf hin, daß die Verteilung eher durch die Auflösung von biogenem Material bestimmt wird, welches den überaus größten Teil der sedimentierenden Partikel darstellt. Ebenso wurde in Gebieten, die eine Trübungsschicht in Bodennähe besitzen (Abb.90) keine Abreicherung durch Adsorption an Partikel, sogenanntes "scavenging", gefunden.

8.8 Einfluß des Sedimentes auf die Wassersäule

In der Bransfieldstraße, der Station im Zirkumpolarstrom und dem überwiegenden Teil des Weddellmeeres zeigen die bodennahen Wasserproben höhere Konzentrationen gelöster Sterole als die darüberliegenden Wasserproben. Hier treten auch häufig Phytosterole auf, die sonst im Tiefenwasser nicht nachgewiesen werden konnten. Die Anreicherung des bodennahen Wassers mit Sterolen durch den Austritt von Sedimentporenwasser ist nicht anzunehmen, da keine Produkte des Sterolabbaues wie Stanole, Steroidketone oder Steroidkohlenwasserstoffe im Wasser nachgewiesen wurden. Beide Stationen in der Bransfieldstraße zeigen trotz erhöhter Sterolkonzentrationen in Bodennähe kein verändertes Sterolmuster. Dies weist auf die gleichen Quellen, nämlich die Auflösung absinkenden Materials, für die Sterolanreicherung des Tiefenwassers und des Bodenwassers hin. Als Beweis für diese Annahme kann die Sterolverteilung an der Referenzstation über dem mittellatlantischen Rücken angesehen werden. Hier entspricht das Sterolmuster des Wassers in ca. 10 m Abstand zum Meeresboden sehr genau dem des oberflächennahen Wassers. In Abbildung 85 sind beide Sterolmuster gegenübergestellt. Da 24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol (S9) nur an wenigen Stationen (Abb.52 und 53) in hohen Konzentrationen im Oberflächenwasser vorkommt, läßt sich schließen, daß das vorgefundene Sterolmuster im wesentlichen durch das absinkende partikuläre Material dieser Region bestimmt wird und nicht durch advektiv herangeführte gelöste oder partikuläre Substanzen anderer Regionen.

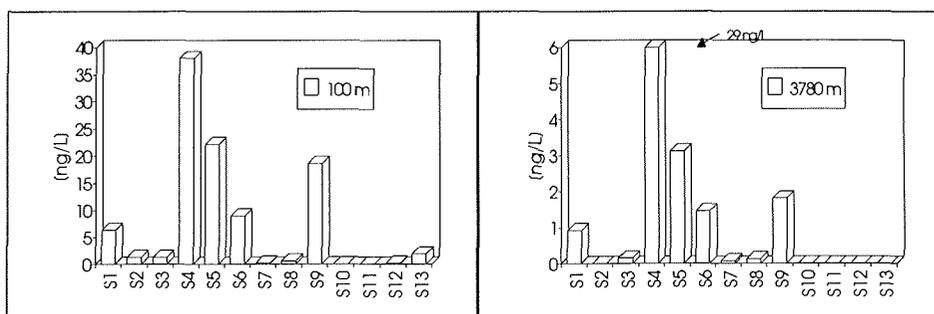


Abbildung 92: Vergleich der Sterolmuster aus 100 m Wassertiefe und aus 3780 m (ca. 10 m Entfernung vom Meeresboden) an einer Station im Zirkumpolarstrom über dem mittellatlantischen Rücken.

In antarktischen Gewässern, in denen der Eintrag organischen Materials in die Wassersäule nur in wenigen Wochen im Jahr stattfindet, kann die kontinuierliche Abgabe organischer Substanzen an die Wassersäule von besonderer Bedeutung für den Stoffwechsel pelagischer Bakterien sein.

8.9 Vergleich der Sterolmuster im Bodenwasser und Sediment

Nun soll das Sterolmuster der Tiefenwasserproben mit dem der obersten Sedimentschicht verglichen werden (Abb. 93). In den Sedimentproben lassen sich zahlreiche Sterole nachweisen, die in den Wasserproben nur unterhalb der Nachweisgrenze vorliegen. Erst bei der Anreicherung im sedimentierten Material können diese identifiziert werden. Der Vergleich muß sich daher auf die in höherer Konzentration vorliegenden Phytosterole und Cholesterol beschränken. Im zentralen Becken dominiert Cholesterol in der Tiefenwasserprobe, ca. 50 m über dem Sediment. Diese Dominanz von Cholesterol läßt sich auch in den obersten 2 cm des Sedimentes nachweisen. Im östlichen Becken hingegen haben die Phytosterole auch in Bodennähe noch die höchste Konzentration im Sterolmuster der Wasserprobe. Auch dieser Effekt läßt sich in der entsprechenden Sedimentprobe wiederfinden. Zwar ist das Sterol S5 nur wenig höher konzentriert als Cholesterol (S4), doch ist der Vergleich mit den Proben aus dem zentralen Becken deutlich. Es zeigt sich also, daß Sediment- und Wasserproben ähnliche Charakteristika aufweisen. Die Ähnlichkeit der Sterolmuster ist jedoch gering. Ein Grund hierfür kann in der integrierenden Probenahme liegen, die eine Integration des Steroleintrages über einen Zeitraum von mehreren Jahren darstellt. Daneben können Bioturbationseffekte frisch sedimentiertes Material mit älterem mischen und dadurch die Sterolmuster beeinflussen.

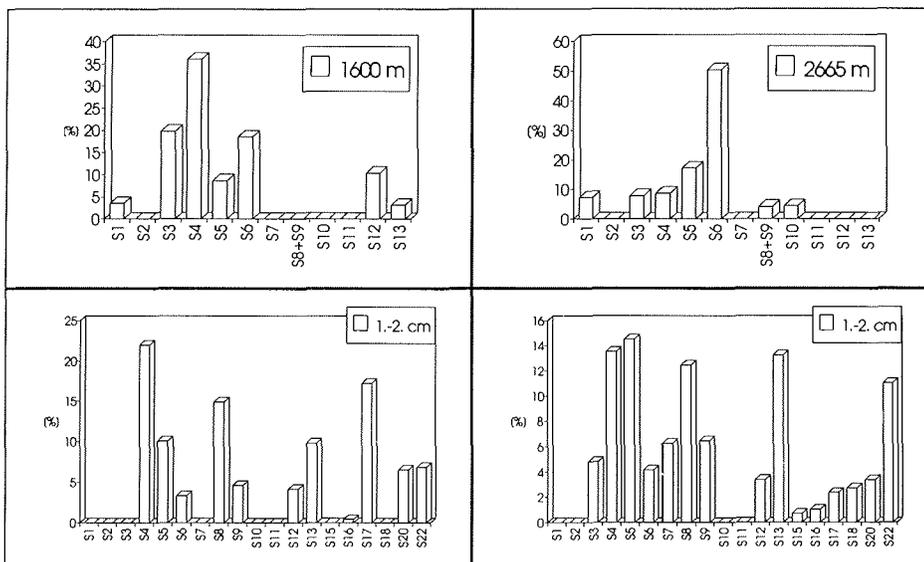


Abbildung 93: Sterolkonzentrationen in Tiefenwasserproben (oben) und Sedimentoberflächenproben (unten) aus dem zentralen (links) und östlichen (rechts) Tiefseebecken der Bransfieldstraße.

9. Sterole im Sediment

Die erste Analyse von Sterolen in antarktischen Sedimentkernen wurde 1986 veröffentlicht (Venkatesan *et al.*, 1986). Hierbei wurden verschiedene Abschnitte von 14 cm bis 638 cm Tiefe eines Sedimentkernes aus der Bransfieldstraße (1950 m Wassertiefe) auf ihren Sterolgehalt untersucht. Als Hauptbestandteil wurde dabei Dinosterol (4 α -23,24-Trimethylcholest-22-en-3 β -ol, S22) gefunden. Nur in zwei der fünf untersuchten Abschnitte wurden ca. 10 % Sterol S8 nachgewiesen. Daneben trat in diesen beiden Proben ein nicht näher identifiziertes C₂₇-Sterol mit zwei Doppelbindungen in Anteilen von 40 % bzw. 20 % auf. Coprostanol (5 β -Cholestan-3 β -ol, S15) und Epicoprostanol (5 β -Cholestan-3 α -ol) stellten im obersten Abschnitt von 14-16 cm Sedimenttiefe über 30 % und in 624-638 cm Tiefe fast 50 % der Sterole dar.

Aus dem Coprostanolgehalt der Proben wurde auf die Beeinflussung des Sedimentes durch Walkot geschlossen. Untersuchungen an Ausscheidungen verschiedener mariner Tiere zeigten, abhängig von der Tierart, ein stark unterschiedliches Muster faecaler Sterole (Venkatesan und Santiago, 1989). Hieraus wurde die Herkunft des Sedimentes aus den Ausscheidungen von Bartenwalen (z.B. Finnwale oder Blauwale) abgeleitet. Ähnliche Schlüsse wurden aus Beobachtungen im McMurdo Sound gezogen, in dessen Sediment ebenfalls Coprostanol nachgewiesen wurde (Venkatesan, 1988, 1987).

Brault und Simoneit (1988) finden in einem nur wenige Kilometer entfernt (Abb.94) entnommenen Bohrkern (1980 m Wassertiefe) jedoch 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol (S20) mit 50 % bis 85 % Anteil am Gesamtsterolgehalt im Abschnitt von 295-300 cm Sedimenttiefe. In 470-480 cm Tiefe hat S5 (24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) den größten Anteil. Coprostanol stellt keine Hauptkomponente dar. Die Sterolmuster weisen eindeutig auf die Herkunft des Sedimentes aus Diatomeen und Dinoflagellaten hin. Der von Venkatesan vermutete deutliche Einfluß mariner Säugetiere auf die Herkunft der Sedimente dieser Region wird aufgrund dieser Daten und des im Biomassevergleich seltenen Vorkommens von Walen durch Brault und Simoneit (1988) bezweifelt. Die mikrobielle *in situ* Bildung von Coprostanol in antarktischen Sedimenten wurde vermutet (Green *et al.*, 1992), ist aber nicht bewiesen.

Die Probenahme im zentralen Becken im Rahmen dieser Arbeit wurde nur wenige Kilometer von den anderen Probenahmestellen entfernt durchgeführt (Abb.94). Coprostanol ist hier nur in geringsten Spuren, ohne Identitätsbeweis durch ein komplettes Massenspektrum zu finden. Ebenso wie bei Brault und Simoneit (1988) berichtet, haben auch hier aus Diatomeen stammende Sterole den größten Anteil. Der Eintrag aus Dinoflagellaten ist erkennbar. Das Sterolmuster unterscheidet sich jedoch deutlich von dem durch Brault und Simoneit gefundenen.

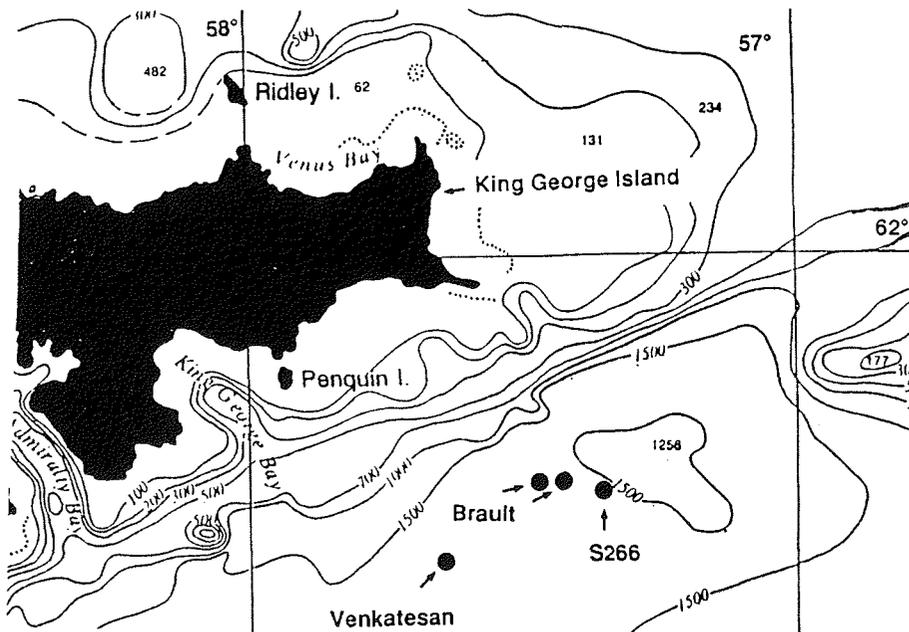


Abbildung 94: Probenahmeorte für Sedimentproben aus dem zentralen Becken der Bransfieldstraße. Probenahmen durch Venkatesan *et al.* (1986), 2 Probenahmen durch Brault und Simoneit (1988), die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Probenahme ist mit der Probennummer S266 gekennzeichnet. Kartenausschnitt aus : Jan Szeliga, Bathymetric Chart of Bransfield Strait and South Part of Drake Passage, Universität Gdansk, Polen

Bei der während der Expedition ANT X/1b durchgeführten Sedimentprobenahme im zentralen Becken wurden unregelmäßig geformte Brocken von ca. 3 cm Länge und ca. 1-2 cm Durchmesser gefunden. Die Identität dieser Sedimentpartikel konnte nicht eindeutig geklärt werden. Da diese durchgehend aus sehr feinem Material, ohne Reste von Krillschalen oder Knochen bestanden, können es keine Fäkalien von Walen, Pinguinen oder Robben sein (F.Riemann, AWI-Biologie II, persönl. Mitteilung). Aus der Bransfieldstraße wurden jedoch Sedimentoberflächenstrukturen berichtet, deren komplexe Strukturen ("Blumenkohlstruktur") durch Polychaeten erzeugte Gangsysteme darstellten (Fütterer, 1989).

Weder durch den Coprostanolgehalt noch durch die Sedimentstruktur liegen also Hinweise auf den durch Venkatesan *et al.* (1986) angenommenen Einfluß mariner Säugetiere auf das Sediment in der Bransfieldstraße, nur wenige Kilometer entfernt, vor. Eine Erklärung für diese kleinräumigen Unterschiede in der Sedimentzusammensetzung kann hier nicht gegeben werden.

In der Bransfieldstraße liegen extrem hohe Sedimentationsraten vor. Durch ^{14}C -Untersuchungen wurden Sedimentationsraten von 0,5 bis 1 cm im Jahr bestimmt. Im November/Dezember 1980 wurde eine maximale Sedimentationsrate von 1,4 g/m²d festgestellt (Liebezeit und v. Bodungen, 1986). Während die Sedimentschichten vom 3.-6. cm und 7.-13. cm Tiefe (bzw. 3.-7. und 8.-13. cm) an beiden Stationen ein sehr ähnliches Sterolmuster aufweisen, unterscheiden sich die jeweils obersten 2 cm von diesen. Das Ausmaß der Bioturbation in diesen Proben ist nicht bekannt, jedoch läßt die unterschiedliche Zusammensetzung der obersten Schicht auf den frischen Eintrag biogenen Materials schließen. Besonders 24-Ethylcholesta-5-en-3 β -ol (S8) und ein 4-Methylsterol (S13) haben in den tieferen Schichten einen deutlich geringeren Anteil.

Dies kann durch eine unterschiedliche Algenartenzusammensetzung im Oberflächenwasser während des Ablagerungszeitraumes von mehreren Jahren zu erklären sein. Daneben können selektive Aufnahme und Abbau durch benthische Organismen oder Bakterien vorliegen.

10. Literaturverzeichnis

Adams, R.P.

Ion Trap Mass Spectrometry, In: Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectrometry
Academic Press, San Diego (1989), S.1-16

Alberts, Bray

The Plasma Membrane, In: The Cell
Garland Publishing Inc. New York, London, (1989), S.255-263

Alfheim, I. Björseth, A. Möller, M.

Characterization of Microbial Mutagens in Complex Samples
Crc Crit.Rev.Environmental Control, 14, (1984), S.91-150

Azam, F., Fenchel, T., Field, J.G., Gray, J.S.

The Ecological Role of Water-Column Microbes in the Sea
Marine Ecology Progress Series, 10, (1985), S.257-263

Ballantine, J.A., A., Lavis, R.J. Morris

Sterols of the Phytoplankton-Effects of Illumination and Growth Stage
Phytochemistry, 18, (1979), S.1459-1466

Ballschmiter, K.

Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen
Angewandte Chemie, 104(5), (1992), S.501-674

Barbier, M. Tusseau, D. Marty, J.C. Saliot, A.

Sterols in Aerosols, Surface Microlayer and Subsurface Water in the North-Eastern Tropical Atlantic
Oceanol.Acta, 4(1), (1981), S.77-84

Bartsch, A.

Die Eisalgenflora des Weddellmeeres: Artenzusammensetzung und
Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten
Berichte zur Polarforschung, 63, (1989)

Bathmann, U.

Carbon Fluxes in the Southern Ocean
Global Change Prisma, 2, (1991), Pp.10

Bathmann, U., Smetacek, V., De Baar, H., Fahrbach, E.

Die Expeditionen Antarktis X/6-8 des Forschungsschiffes Polarstern 1992/93
Berichte zur Polarforschung, 135, (1994), S.127-196

Bayer, R., Schlosser, P.

Tritium Profiles in the Weddell Sea
Marine Chemistry, 35, (1991), S.123-136

Bayona, J.M., Farran, A. Albaiges, J.

Steroid Alcohols and Ketones in Coastal Waters of the Western Mediterranean:
Sources and Seasonal Variability
Marine Chemistry, 27, (1989), S.79-104

Belleau, B., Gallagher, T.F.

The Conversion of Cholest-4-ene-3-on to Cholesterol
J. American Chemical Society, 73, (1951), S.4458-4464

Bersch, M.

On Deep Convection in the Weddell Gyre
Deep-Sea Research, 35(8), (1988), S.1269-1296

Billard, C., Dauguet, J.-C., Maume, D., Bert, M.

Sterols and Chemotaxonomy of Marine *Chrysophyceae*
Botanica Marina, 33, (1990), S.225-228

Bjornsen, P.K., Kuparinen, J.

Determination of Bacterioplankton Biomass Net Production and
Growth Efficiency in the Southern Ocean
Marine Ecology Progress Series, 71, (1991), S.185-194

Blum, W., Aichholz, R.

Hochtemperatur Gas-Chromatographie
Hüthig-Verlag, Heidelberg, (1991)

- Boehm, P.D. , Quinn, J.G.**
Solubilization of Hydrocarbons by the Dissolved Organic Matter in Sea Water
Geochim.Cosmochim.Acta, 37, (1973), S.2459-2477
- Bolin, B. , Degens, E.T. , Kempe, S. , Ketner, P.**
The Global Carbon Cycle
Scope 13, John Wiley And Sons, (1978), S.297
- Booij, K. , Achterberg, E.P. Sundby, B.**
Release Rates of Chlorinated Hydrocarbons from Contaminated Sediments
Netherlands Journal of Sea Research, 29(4), (1992), S.297-310
- Boon, J.J., Leeuw, J.W.de**
The Analysis of Wax Esters, Very Long Mid-Chain Ketones and Sterol Ethers Isolated from Walvis Bay Diatomaceous Ooze
Mar.Chem., 7(2), (1979), S.117-132
- Boon, J.J. , Rijpstra, W.I.C. De Lange, F. , Leeuw, J.W. de**
Black Sea Sterol- A Molecular Fossil for Dinoflagellate Blooms
Nature, 222, (1979), S.125-126
- Boutry, J.L. , Barbier, M.**
Chaetoceros Simplex Calcitrans
Mar.Chem., 2, (1974), S.217
- Boutry, J.L. , Bordes, M. , Fevrier, A. , Barbier, M.**
La Diatomee Marine *Chaetoceros Simplex Calcitrans* et son Environment VI.
Capture et Metabolisme du Cholesterol
J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 33, (1978), S.113-118
- Boutry, J.-L. , Barbier, M.**
Degradation of Lateral Chains of Stanols C₂₇ and C₂₈ by Marine Microorganisms
Biochem.Sys.Ecol., 9(2-3), (1981), S.215-218
- Boutry, J.L. , Barbier, M.**
Hypermethylated Side Chain Marine Sterols : Aspects of the Gorgosterol -Cholesterol Bio-Ecological Relationships from Model Experiments
Oceanologica Acta, 4(49), (1981), S.401-403
- Brassell, S.C. , Eglinton, G.**
Advances in Organic Geochemistry
Wiley, Chichester, (1983), S.684-697
- Brault, M. , Simoneit, B.R.T.**
Steroid and Triterpenoid Distributions in Bransfield Strait Sediments:
Hydrothermally-Enhanced Diagenetic Transformations
Organic Geochemistry, 13(4-6), (1988), S.697-705
- Broecker, W.S., Peng, T.H.**
Tracers in the Sea
Eldigio Press, Palisades, New York, (1982), S.690
- Brooks, C.J.W. , Horning, E.C. , Young, J.S.**
Characterization of Sterols by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of the Trimethylsilyl Ethers
Lipids, 3, (1968), S.391-402
- Budzikiewicz, H. , Djerassi, C. , Williams, D.H.**
Mass Spectrometry of Organic Compounds
Holden-Day, Inc., San Francisco, 1967
- Cahn, R.S. , Ingold, C.K. , Prelog, V.**
Spezifikation der Molekularen Chiralität
Angew.Chemie, 78, (1966), S.413
- Carmack, E.C., Foster, T.D.**
Water Masses and Circulation in the Weddell Sea
In: Dunbar, M.J. (Hrsg.), Polar Oceans,
Arctic Inst. of North America, Calgary/Alberta, (1977) , S.151-165
- Cauwet, G.**
Organic Chemistry of Sea Water Particulates: Concepts and Developments
Oceanologica Acta, 1(1), (1978), S.99-105

Choudhry, G.G.

Interactions of Humic Substances with Environmental Chemicals
In: The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.2,B, Reactions and Processes,
Hutzinger, O., Springer Verlag, Berlin, (1982), S.103-128

Cooks, R.G. , Glish, G.L. , Luckey, S.A. , Kaiser, R.E.

Ion Trap Mass Spectrometry
Chemical And Engineering, 3, (1991), S.26-41

D'ans Lax

Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Physikal.Chem.Daten
Hrsg.Lechner, M., Springer Verlag, Berlin, (1992), S.700

Dade, W.B.

Near-Bed Turbulence and Hydrodynamic Control of Diffusional Mass Transfer at the Sea Floor
Limnol.Oceanogr., 38(1), (1993), S.52-69

Diekman, J. , Djerassi, C.

J.Org.Chem., 32, (1967), S.1005

Dietrich, G. , Kalle, K. , Krauss, W. , Siedler, G.

Allgemeine Meereskunde
Gebrüder Borntraeger, Berlin, 3.Auflage, (1975), S.162

Djerassi, C.

Recent Studies in the Marine Sterol Field
Pure & Applied Chemistry, 53, (1981), S.873-890

Dünges, W. , Muno, H. Unckell, F.

Rationelle Prä-Chromatographische Methoden für die ppb- und ppt-Analytik
Dvgw-Schriftenreihe Wasser Nr.108, Eschborn 1990

Dutka, B.J. Chau, A.S.Y. , Coburn, J.

Water Res, 8, (1974), S.1047-1055

Eckardt, C.B. , Pearce, G.E.S. , Keely, B.J. , Kowalewska, G.

A Widespread Chlorophyll Transformation Pathway in the Aquatic Environment
Org.Geochem., 19(1-3), (1992), S.217-227

Eganhouse, R.P. , Olaguer, D.P. , Gould, B.R. , Phinney, C.S.

Use of Molecular Markers for the Detection of Municipal Sewage Sludge At Sea
Mar.Enviro.Res., 25(1), (1988), S.1-22

Ehrhardt, M. , Douabul, A.

Dissolved Petroleum Residues and Alkylbenzene Photo-Oxidation
Products in the Upper Arabian Gulf
Marine Chemistry, 26(1), (1989), S.363-370

Eichelberger, J.W. , Behymer, T.D. , Budde, W.L.

Method 525. Determination of Organic Compounds in Drinking Water
U.S.Environmental Protection Agency, Cincinnati, Oh, Usa, Revision 2.0, July 1988

Engel, C.C. , Brooks.P.

Cholesterol is stable
Steroids, 17, (1971), S.531-539

Ernst, W. , Schaefer, G. Goerke, H. Eder, G.

Aufarbeitung von Meerestieren für die Bestimmung von PCB, DDT, DDE, DDD, Gamma-HCH, HCB
Z.Anal.Chem, 272, (1974), S.358-363

Ernst, W.

Organische Spurenstoffe im Meer
Nachr.Chem.Tech.Lab., 31, (1983), S.880-888

Eyssen, H.J. , Parmentier, G.C. , Comperoll, F.C. , Depauw, G.

Biohydrogenation of Sterols by Eubacterium Atcc21, 408 Nova Species
Eur.J.Biochem., 36, (1973), S.411-421

Fahrbach, E. , Knoche, M. , Rohardt, G.

An Estimate of Water Mass Transformation in the Southern Weddell Sea
Marine Chemistry, 35, (1991), S.25-44

Fahrbach, E. , Rohardt, G. , Schröder, M. , Strass, V.

Transport and Structure of the Weddell Gyre
Annales Geophysicae, (1994), im Druck

- Fischer, G. , Fütterer, D.K., Gersonde, R., Honjo, S.**
Seasonal Variability of Particle Flux in the Weddell Sea and its Relation to Ice Cover
Nature, 335, (1988), S.426-428
- Flury, B. , Riedwyl, H.**
Angewandte Multivariate Statistik
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, (1983)
- Fowler, S.W. , Fisher, N.S.**
Viability of Marine Phytoplankton in Zooplankton Fecal Pellets
Deep-Sea Research, 30(9a), (1983), S.963-969
- Fütterer, D.K.**
Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS Polarstern 1986/87
Berichte zur Polarforschung, 58, (1989), S.53-56
- Gagosian, R.B.**
Sterols in the Western North Atlantic Ocean
Geochim.Cosmochim.Acta, 39, (1975), S.1443-1454
- Gagosian, R.B.**
A Detailed Vertical Profile of Sterols in the Sargasso Sea
Limnol.Oceanogr., 21(5), (1976), S.702-710
- Gagosian, R.B.**
The Cycling of Labile Organic Compounds: Sterols in the North Atlantic Ocean
In: Andersen, N.R. & Zahuranc, B.J.
(Hrsg.) *Oceanic Sound Scattering Prediction*, Plenum Press, (1977), S.85-100
- Gagosian, R.B. , Stuermer, D.H.**
The Cycling of Biogenic Compounds and their Diagenetically Transformed Products in Seawater
Mar.Chem., 5(4-6), (1977), S.605-632
- Gagosian, R.B. , Heinzer, F.**
Sterols and Stanols in the Oxic and Anoxic Waters of the Black Sea
Geochim.Cosmochim.Acta, 43 (4), (1979), S.471-486
- Gagosian, R.B. , Nigrelli, G.E.**
The Transport and Budget of Sterols in the Western North Atlantic Ocean
Limnol.Oceanogr., 24(5), (1979), S.838-849
- Gagosian, R.B.**
Transformation Reactions of Biogenic Compounds at the Sediment-Water Interface
Biogeochemie de la Matière Organique a l'Interface Eau-Sédiment Marin,
(1980) S.211-219, *Colloq. Int. Cent. Natl. Rech. Sci.*, No.293
- Gagosian, R.B. , Smith, S.O. , Nigrelli, G.E.**
Vertical Transport of Steroid Alcohols and Ketones Measured in a Sediment Trap Experiment in the
Equatorial Atlantic Ocean
Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, (1982), S.1163-1172
- Gagosian, R.B.**
Review of Marine Organic Geochemistry
Reviews of Geophysics and Space Physics, 21(5), (1983), S.1245-1258
- Gilbert, D.B. , Tanford, C. , Reynolds, J.A.**
Cholesterol in Aqueous Solution: Hydrophobicity and Self Association
Biochemistry, 14, (1975), Pp.444-448
- Gillan, F.T. , McFadden, G.I. , Wetherbee, R. , Johns, R.B.**
Sterols and Fatty Acids of an Antarctic Sea Ice Diatom *Stauroneis Amphioxys*
Phytochemistry, 20(8), (1981), S.1935-1937
- Gilpin, J.A. , McLafferty, F.W.**
Mass Spectrometric Analysis of Aliphatic Aldehydes
Anal.Chemistry, 29, (1957), S.990-994
- Gleispach, H.**
The Use of Different Silylating Agents for Structure Analyses of Steroids
Journal of Chromatography, 91, (1974), S.407-412
- Goad, L.J.**
The Sterols of Marine Invertebrates: Composition, Biosynthesis, and Metabolites
In: Scheuer, P.J. (Hrsg.), *Marine Natural Products*, Academic Press, New York, (1978), S75-172

Goad, L.J.

Biosynthesis and Interconversion of Sterols in Plants and Marine Invertebrates
Steroids and Isoprenoids: Part B. (1985), S.311-332, *Methods Enzymology*, 111

Gonzalez, H.

Zweijahresbericht des Alfred-Wegener-Institutes 1992/93,
Alfred-Wegener-Institut, (1994), S.75-76

Gordon, A.L. , Nowlin, W.D.Jr.

The Basin Waters of the Bransfield Strait
Journal of Physical Oceanography, 8, (1978), S.258-264

Gough, M.A. , Mantoura, R.F.C.

Advanced Analytical Methods for the Characterization of Macromolecular Marine Organic Matter
In: *Mass Spectrometry of Large Non-Volatile Molecules for Mar. Org.Chem.*
Hrsg.: E.R.Hilf, W.Tuszynski, World Scientific Publishing, Singapore (1990), S.114-130

Green, G., Skerratt, J.H., Leeming, R., Nichols, P.D.

Hydrocarbon and Coprostanol Levels in Seawater, Ice-Algae and Sediments near Davis Station in
Eastern Antarctica: A Regional Survey and Preliminary Results for a Field Spill Experiment
Mar.Pollut.Bull., 25(9-12), (1992), S.293-302

Greenberg, A.E.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
Hrsg.: American Public Health Association, (1992), S.6040

Grimalt, J.O. , Albaiges, J. , Rovira, J. , Ballester, A.

Dissolved and Particulate Lipids in Bransfield Strait, Antarctic '86
Actas del Segundo Symposium Espanol de Estudios Antarticos, Castellvi (Hrsg.)
Madrid , Consejo Superior De Investigaciones Cientificas, 1987, S.79-87

Grimalt, J.O. , Fernandez, P. , Bayona, J.M. , Albaiges, J.

Assessment of Fecal Sterols and Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters
Environ.Sci.Technol., 24(3), (1990), S.357-363

Grimalt, J.O. , Simoneit, B.R.T. , Gomez-Belichon, J. , Fischer, K.

Ascending and Descending Fluxes of Lipid Compounds in North Atlantic
and North Pacific Abyssal Waters
Nature, 345, (1990), S.147-150

Grob, K.

On-Column Injection in Capillary Column Chromatography
Huethig Verlag, Heidelberg, (1987)

Gunstone, F.D., Harwood, J.L., Padley, F.B., (Hrsg.)

The Lipid Handbook
Chapman and Hall, London, (1986)

Harvey, H.R. , Eglinton, G. O'Hara, S.C.M., Corner, E.D.S.

Microbial Transformation of Faecal Pellet Lipids During Sedimentation
Dev.Geochem., 6(Diversity Environ. Biogeochem.), (1992), S. 25-36

Hassett, J.P.Jr. , Lee, G.F.

Sterols in Natural Water and Sediments
Water Research, 11, (1977), S.983-989

Hassett, J.P. , Anderson, M.A.

Association of Hydrophobic Organic Compounds with Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems
Environmental Science and Technology, 13(12), (1979), S.1526-1529

Hayes, J.M.

Biomarker and Molecular Paleontology Working Group Report,
Marine Organic Geochemistry: Review and Challenges for the Future
Marine Chemistry, 39, (1992), S.54

Hedges, J.I.

Global Biogeochemical Cycles: Progress and Problems
Marine Organic Geochemistry: Review and Challenges for the Future
Marine Chemistry, 39, (1992), S.67-93

Hennion, M.C. , Thieblemont, J.C. , Rosset, R. Scribe, P.

Rapid Semi-Preparative Class Separation of Organic Compounds from Marine Lipid
Extracts by HPLC and Subsequent Quantitative Analysis by Gas Chromatography
Journal of Chromatography, 280, (1983), S.351-362

Heupel, R.C.

Extraction of Sterols

In: Nes, W.D., Parish, E.J., (Hrsg.), Analysis of Sterols and Other Biologically Significant Steroids, Academic Press, San Diego, (1989), S.4-7

Hollister, C.D. , Elder, R.B.

Contour Currents in the Weddell Sea

Deep-Sea Research, 16, (1969), S.99-101

Honjo, S.

Material Fluxes and Modes of Sedimentation in the Mesopelagic and Bathypelagic Zones

J.Mar.Res., 38, (1980), S.45-57

Huntley, M. , Karl, D.M. , Niiler, P. , Holm-Hansen, O.

Research on Antarctic Coastal Ecosystem Rates (Racer): An Interdisciplinary Field Experiment

Deep-Sea Research, 38, (1991), S.911-941

Ishiwatari, R.

Macromolecular Material (Humic Substance) in the Water Column and Sediments

Marine Chemistry, 39, (1992), S.151-166

Iupac-IUB

Definitive Rules for Nomenclature of Steroids

Pure Appl.Chem., (1971), 285-322

Jackson, G.A. , Lochmann, S.E.

Effect of Coagulation on an Algal Bloom

Limnol.-Oceanogr., 37(1), (1992), S.77-89

Jeffrey, L.M.

Lipids in Sea Water

J.Am.Oil.Soc., 43, (1966), S.211-214

Johnsen, S.

Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Natural Aquatic Humic Substances.

Contact Time Relationship.

Sci.Total Environ., 67(2-3), (1987), S.269-278

Jorgensen, B.B. , Revsbech, N.P.

Diffusive Boundary Layers and the Oxygen Uptake of Sediments and Detritus

Limnology and Oceanography, 30(1), (1985), S.111-122

Junk, G.A. , Richard, J.J. , Grieser, M.D. , Witlak, D.

Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Analysis of Organic Contaminants

J.Chromatogr., 99, (1974), S.745-762

Kates, M.

The Sulfolipids of Diatoms

In: Ackman, R.G. (Hrsg.), Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils,

Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, (1989), S.389-425

Kattner, G. , Gercken, G. , Eberlein, K.

Development of Lipids During a Spring Plankton Bloom in the Northern North Sea

1. Particulate Fatty Acids

Marine Chemistry, 14, (1983), S.149-162

Kattner, G. , Gercken, G. , Hammer, K.D.

Development of Lipids During a Spring Plankton Bloom in The Northern North Sea

2. Dissolved Lipids and Fatty Acids

Marine Chemistry, 14, (1983), S.163-173

Kayama, M., Araki, S., Sato, S.

Lipids of Marine Plants

In: Ackman, R.G. (Hrsg.), Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils,

Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, (1989), S.3-43

Kirk, D.N. , Varley, M.J. , Makin, H.L.J. , Trafford, D.

Synthesis of Cholesterol-26,27-D₆ and Derivatives Substituted in the Side Chain

J.Chem.Soc., Perkin Transactions 1(10), (1983), S.2563-2567

Lazier, J.R.N. , Mann, K.H.

Turbulence and the Diffusive Layers Around Small Organisms

Deep-Sea Research, 36(11), (1989), S.1721-1733

- Lee, C. Howarth, R.W. Howes, B.L.**
Sterols in Decomposing *Spartina Alterniflora* and the Use of Ergosterol in Estimating the Contribution of Fungi to Detrital Nitrogen
Limnol.Oceanogr., 25(2), (1980), S.290-303
- Lee, C. , Farrington, J.W. , Gagosian, R.B. , Wakeham, S.G.**
Global Ocean Flux Study Summary Paper on Production, Transformation and Transfer of Organic Compounds in the Sea
Proceedings of a Workshop, Sept. 10-14, 1984, National Academic Press, Washington, D.C. 1984
- Leonard, J.D., Crewe, N.**
Study on the Extraction of Organic Compounds from Seawater with XAD-2 Resin
Mar.Chem., 12(2-3), (1983), S.222
- Liebezeit, G. , Bodungen, B. von**
Biogenic Fluxes in the Bransfield Strait: Planktonic versus Macroalgal Flux
Marine Ecology Progress Series, 36(1), (1987), S.23-32
- Lutjeharms, J.R.E. , Walters, N.M. , Allanson, B.R.**
Oceanic Frontal Systems and Biological Enhancement
In: Siegfried, W.R., Condy, P.R., Laws, R.M. (Hrsg.),
Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs Springer Verlag, (1985), S.11-21
- Mackenzie, A.S. , Brassell, S.C. , Eglinton, G. , Maxwell, J.R.**
Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids
Science, 217, (1982), S.491-504
- Mackenzie, A.S.**
Applications of Biological Markers in Petroleum Geochemistry
Brooks, J. Welte, D. (Hrsg.), *Advances In Petroleum Geochemistry* Academic Press 1984, S.135-146
- Mantyla, A. , Reid, J.L.**
Abyssal Characteristics of the World Ocean Waters
Deep-Sea Research, 30, (1983), S.805-833
- Maxwell, J.R. , Mackenzie, A.S. , Volkman, J.K.**
Configuration at C-24 in Steranes and Sterols
Nature, 286, (1980), S.694-697
- Mayzaud, P. , Chanut, J.P. , Ackman, R.G.**
Seasonal Changes of the Biochemical Composition of Marine Particulate Matter with Special Reference to Fatty Acids and Sterols
Mar.Ecol.(Prog.Ser.), 56(1-2), (1989), S.189-204
- McCave, I.N.**
Size Spectra and Aggregation of Suspended Particles in the Deep Ocean
Deep-Sea Research, 31(4), (1984), S.329-352
- Mcdowall, R.D. , Pearce, J.C. , Murkitt, G.S.**
Liquid-Solid Sample Extraction in Drug Analysis
J.Pharm.Biomed.Anal., 4, (1986), S.3-21
- Meglen, R.R.**
Examining Large Databases: A Chemometric Approach Using Principal Component Analysis
Marine Chemistry, 39, (1992), S.217-237
- Menzel, D.W.**
Primary Productivity, Dissolved and Particulate Organic Matter, and the Sites of Oxidation of Organic Matter, In: *The Sea*
Hrsg.: E.D. Goldberg, Vol 5, (1974), S.659-678
- Millard, B.J.**
Sources of Error and Criteria for the Selection of Internal Standards for Quantitative Mass Spectrometry, In: *Quantitative Mass Spectrometry In Life Sciences II*, Hrsg. De Leenheer,
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1978), S.83-102

Moldowan, J.M, Fago, F.J., Lee, C.Y., Jacobson, S.R., Watt, D.S., Slougui, N.-E., Jeganathan, A., Young, D.C.
Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae
Science, (24), (1990), S.309-312

Mopper, K., Zhou, R.J., D.J., Kieber, R.J., Sikorski
Photochemical Degradation of Dissolved Organic Carbon and its Impact on the Oceanic Carbon Cycle
Nature, 353, (1991), S.60-62

Morris, R.L.
Studies of a Spring Phytoplankton Bloom in an Enclosed Experimental Ecosystem II.
Changes in the Component Fatty Acids and Sterols
Jem 212 Elsevier Science Publishers

Murray, J.W.
The Oceans: In Global Geochemical Cycles
Hrsg. Butcher, S.S., Charlson, R.J., Academic Press, London, (1992), S.175-211

Nakanishi, K., Goto, T., Ito, S., Natori, S., Nozoe, S., (Hrsg.)
Microbial Oxidation of Steroids
In: Natural Products Chemistry, Kodansha Ltd., Tokyo, Voi. 3, (1983), S.255-258

Nes, W.R., McKean, M.L.
Biochemistry of Steroids and other Isopentenoids
Univ.Park Press, Baltimore, (1977), S.375-390

Nes, W.R.
Structure-Function Relationships for Sterols in *Saccharomyces cerevisiae*
In: Ecology and Metabolism of Plant Lipids, Fuller, G., Nes, W.D., (Hrsg.),
ASC Symposium Series 325, American Chemical Society, Washington, DC, (1987), S.252-267

Nichols, P.D., G.J.Jones, J.W.De Leeuw, R.B.Johns
The Fatty Acid and Sterol Composition of two Marine Dinoflagellates
Phytochemistry, 23(5), (1984), S.1043-1047

Nichols, P.D., A.C. Palmisano, G.A. Smith, D.C.White
Lipids of the Antarctic Sea Ice Diatom *Nitzschia Cylindricus*
Phytochemistry, 25(7), (1986), S.1649-1653

Nichols, P.D., Volkman, J.K., Palmisano, A.C., Smith, G.A.
Occurrence of an Isoprenoid C₂₅ Diunsaturated Alkene and High Neutral Lipid Content in Antarctic
Sea-Ice Diatom Communities
J.Phycol., 24(1), (1988), S.90-96

Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Rayner, M.S., Smith, G.A., White, D.
Occurrence of Novel C₃₀ Sterols in Antarctic Sea Ice Diatom Communities during a Spring Bloom
Organic Geochemistry, 15, (1990), S.503-508

Nichols, P.D., Skerrat, J.H., Davidson, A., Burton, H.
Lipids of Cultured *Phaeocystis Pouchetii*: Signatures for Food Web
Biogeochemical and Environmental Studies in Antarctica and the Southern Ocean
Phytochemistry, 30(10), (1991), S. 3209-3214

Nichols, D.S., Nichols, P.D., Sullivan, C.W.
Fatty Acid, Sterol and Hydrocarbon Composition of Antarctic Sea Ice Diatom Communities during the
Spring Bloom in Mc Murdo Sound
Antarctic Science, 5(3), (1993), S.271-278

Nobel, P.S.
Time-Distance Relation for Diffusion
In: Biophysical Plant Physiology and Ecology, Freeman and Company, San Francisco, (1983), S.15-20

Novitsky, J.A., Morita, R.Y.
Possible Strategy for the Survival of Marine Bacteria Under Starvation Conditions
Marine Biology, 48, (1978), S.289-295

Orcutt, D.M., Patterson, G.W.
Sterol Fatty Acid and Elemental Composition of Diatoms grown in Chemically Defined Media
Comp.Biochem.Physiol., 50b, (1975), S.579-583

Ott, J.
Meereskunde
Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, (1988)

- Pacakova, V., Feltl, L.**
Chromatographic Retention Indices
Ellis Horwood Limited, New York, (1992)
- Parrish, C.C.**
Time Series of Particulate and Dissolved Lipid Classes during Spring Phytoplankton Blooms in Bedford Basin, a Marine Inlet
Mar.Ecol.:Prog.Ser., 35(1-2), (1987), S.129-139
- Parrish, C.C., Wangersky, P.J., Delmas, R.P., Ackman, R.G.**
Iatrosan-Measured Profiles of Dissolved and Particulate Marine Lipid Classes over the Scotian Slope and in Bedford Bassin
Mar.Chem., 23(1-2), (1988), S.1-15
- Parrish, C.C., P.J.Wangersky**
Growth and Lipid Class Composition of the Marine Diatom, *Chaeteros Gracilis* in Laboratory and Mass Culture Turbidostats
Journal of Plankton, 12(5), (1990), S.1011-1021
- Paul, W., Steinwedel, H.**
A New Mass Spectrometer without a Magnetic Field
Z.Naturforsch., 8a, (1953), S.448-450
- Perry, J.A.**
Introduction to Analytical Gas Chromatography Derivatisation, Steroids, Chapter 12.11, In: Dekker, M., (Hrsg.), Introduction to Analytical Gas Chromatography Marcel Dekker, Inc., (1981), New York
- Pickup, J.F., Mcpherson, C.K.**
A Theory of Stable-Isotope Dilution Mass Spectrometry
In :Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences, Hrsg.De Leenheer, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1977), S.209-214
- Pierce, A.E.**
Silylation of Organic Compounds
Pierce Chemical Company, (1968)
- Pocklington, R., Leonard, J.D., Crewe, N.F.**
Coprostanol as an Indicator of Faecal Contamination in Seawater and Marine Sediment
Oceanol.Acta, 10(1), (1987), S.83-89
- Pomeroy, L.R., Wiebe, W.J., Deibel, D., Thompson, R.J., Rowe, G.T., Pakulski, J.D.**
Bacterial Responses to Temperature and Substrate Concentration during the Newfoundland Spring Bloom
Marine Ecology Progress Series, 75, (1991), S.143-159
- Poole, C.F.**
Recent Advances in the Silylation of Organic Compounds for Gas Chromatography
In: K.Blau, G.S.King (Hrsg.),
Handbook of Derivatives for Chromatography Heyden & Son, (1977), S.152
- Popov, S., Carlson, R.M.K., Wegmann, A-M., Djerassi, C.**
Steroids, 28, (1976), S.699-732
- Poralla, K., Kannenberg, E.**
Hopanoids: Sterol Equivalents in Bacteria
In: Ecology and Metabolism of Plant Lipids, Fuller, G., Nes, W.D., (Hrsg.),
ASC Symposium Series 325, American Chemical Society, Washington, DC, (1987), S.239-251
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G.**
Calibration of Unsaturation Patterns in Long Chain Ketone Compositions
for Paleotemperature Assessment
Nature, 330, (1987), S.367-369
- Price, N.M., Morel, F.M.M.**
Role of Extracellular Enzymatic Reactions in Natural Waters
In: Aquatic Chemical Kinetics, Hrsg.: Stumm, W.,
Wiley-Interscience, New-York, (1990), S.235-257
- Pudsey, C.J., Barker, P.F., Hamilton, N.**
Weddell Sea Abyssal Sediments a Record of Antarctic Bottom Water Flow
Marine Geology, 81, (1988), S.289-314

- Quinn, J.G. , Meyers, P.A.**
Retention of Dissolved Organic Acids in Seawater by Various Filters
Limnol.Oceanogr., 16, (1971), S.129-131
- Rahier, A. ,Benveniste, P.**
Mass Spectral Identification of Phytosterols
In: Analysis of Sterols and their Biological Significant Steroids,
Nes, N.D. and Parish, E.J. (Hrsg.), Academic Press (1989)
- Reimers, C.E. ,Suess, E.**
The Partitioning of Organic Carbon Fluxes and Sedimentary Organic Matter Decomposition Rates in the Ocean
Marine Chemistry, 13(2), (1983), S.141-168
- Rohmer, M. ,Kokke, W. ,Fenical, W. Djerassi, C.**
Isolation of two New C₃₀ Sterols, (24 E)-24-N-Propylidenecholesterol and 24-N-Propylcholesterol, from a Cultured *Chrysophyte*
Steroids, 35, (1980), S.219-231
- Saliot, A. ,Barbier, M.**
Sterols from Sea Water
Deep-Sea Research, 20, (1973), S.1077-1082
- Saliot, A. ,Goutx, M. ,Fevrier, A. ,Tusseau, D.**
Organic Sedimentation in the Water Column in the Arabian Sea: Relationship between the Lipid Composition of Small and Large-Size, Surface and Deep Particles
Marine Chemistry, 11(3), (1982), S.257-278
- Saliot, A. ,Andrie, C. ,Goutx, M., Fevrier, A.**
Large Size Suspended Matter: Analyses of Some Organic Compounds, Associated Concentrations and Evolution in the Water Column
Marine Chemistry, 12(2-3), (1983), S.236
- Saliot, A. ,Laureillard, J. ,Scribe, P. Sicre, M.A.**
Evolutionary Trends in the Lipid Biomarker Approach for Investigating the Biogeochemistry of Organic Matter in the Marine Environment
Marine Chemistry, 36, (1991), S.233-248
- Sarmiento, J.L. ,Rooth, C.G. ,Broecker, W.S.**
Radium-228 as a Tracer of Basin Wide Processes in the Abyssal Ocean
Journal of Geophysical Research, 87, (1982), S.9694-9698
- Sasaki, H. ,Hoshiai, T.**
Sedimentation of Microalgae under the Antarctic Fast Ice in Summer
Mem.-Natl.-Inst.-Polar-Biol.-Japan-Spec.-Issue, 40, (1986), S.45-55
- Sato, H., Nakanishi, K.**
Aspects of Natural Products Photochemistry: Cyclic Dienes and Related Compounds
In: Natural Products Chemistry, Vol. 2, Nakanishi, K.(Hrsg.), Kodansha Ltd., Tokyo, (1975), S.549-551
- Schlosser, P., Bullister, J.L., Bayer, R.**
Studies of Deep Water Formation and Circulation in the Weddell Sea
Using Natural and Anthropogenic Tracers
Marine Chemistry, 35, (1991), S.97-122
- Schlosser, P. ,Roether, W. ,Rohardt, G.**
Helium-3 Balance of the Upper Layers of the Northwestern Weddell Sea
Deep-Sea Research, 34(3a), (1987), S.365-377
- Schlüter, M.**
Zur Frühdiagenese von Organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des Südlichen und Östlichen Weddellmeeres
Berichte zur Polarforschung, 73, (1990), S.95
- Schubert, K., G.Rose ,H.Wachtel ,C.Horhold, N.Ikekaw**
Zum Vorkommen von Sterinen in Bakterien
Eur.J.Biochem., 5, (1968), S.246-251

- Schwendinger, R.B. ,Erdman, J.G.**
Sterols in Recent Aquatic Sediments
Science, 144, (1964), S.1575-1576
- Siekman, L.**
Isotope Dilution-Mass Spectrometry of Steroid Hormones - A Definitive Method in Clinical Chemistry
In: Quantitative Mass Spectrometry in Life Sciences II, Hrsg.De Leenheer,
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1978), S.3-16
- Simpson, W.R.**
Particulate Matter in the Ocean - Sampling Methods, Concentration, Size, Distribution and Particle Dynamics
Oceanography and Marine Biology: An Annual Review,
Aberdeen University Press, Aberdeen, 20, (1982), S.119-172
- Smith,Jr, K.L.**
Benthic Community Respiration in the N.W.Atlantic Ocean:
In Situ Measurements from 40 to 5200 m
Mar. Biol., 47, (1978), S.337-347
- Smith, D.J. ,Eglinton, G. ,Morris, R.J. ,Poutanen, E.L.**
Aspects of Steroid Geochemistry of a Recent Diatomaceous Sediment from the Namibian Shelf
Oceanol.Acta, 5(3), (1982), S.365-378
- Smith, D.J. ,Eglinton, G. ,Morris, R.J. ,Poutanen, E.L.**
Aspects of the Geochemistry of an Interfacial Sediment from the Peruvian Upwelling
Oceanol.Acta, 6(2), (1983), S.211-219
- Smith, G.A. ,Nichols, P.D. ,White, D.C.**
Triacylglycerol Fatty Acid and Sterol Composition of Sediment Microorganisms
from McMurdo Sound, Antarctica
Polar Biology, 9(5), (1989), S.273-279
- Smith, D.C. ,Simon, M. ,Aldredge, A.L. ,Azam, F.**
Intense Hydrolytic Enzyme Activity on Marine Aggregates and Implications for Rapid Particle
Dissolution
Nature, 359, (1992), S.139-142
- Stadler, D. ,Schomaker, K.**
Ein Glaskugelschöpfer zur kontaminationsfreien Entnahme von Seewasser unter der Oberfläche für die
Analyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen
Dt.Hydrogr.Z., 30, (1977), S.20-25
- Staniewski, J., Rijks, J.A.**
Programmed Temperature Sample Introduction: A Technique for On-Line LC-GC Interfacing and
Large Volume Sampling in Capillary GC
J.Chromatography 1991
- Still, W.C., Kahn, M. Mitra, A.**
Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution
J.Org.Chem., 43(14), (1978), S.2923-2925
- Suess, E.**
Particulate Organic Carbon Flux in the Oceans: Surface Productivity and Oxygen Utilization
Nature, 288, (1980), S.260-263
- Teshima, S., H.J.Ceccaldi J.Patrois A.Kanazawa**
Bioconversion of Desmosterol to Cholesterol at Various Stages of Molting Cycle in Paleomon Serratus
Pennant, *Crustacea Decapoda*
Comp.Biochem.Physiol.,50b, (1975), S.485-489
- Thiele, O.W.**
Lipide, Isoprenoide mit Steroiden
Thieme Verlag, Stuttgart, (1979), S.265-297
- Thoumelin, G. ,Marty, Y. ,Le Corre, P. Aminot, A.**
Laboratory Investigation of the Degradation of Organic Matter in Estuarine and Coastal Waters: Sterol
Variations
Oceanol. Acta, 13(1), (1990), S.53-60
- Toggweiler, J.R.**
Deep-Sea Carbon, a Burning Issue
Nature, 334, (1988), S.468

Tsunogai, S., Noriki, S.

Organic Matter Fluxes and the Sites of Oxygen Consumption in Deep Water
Deep-Sea Research, 34(5-6), (1987), S.755-767

Überla, K.

Faktorenanalyse
Springer Verlag, Berlin, (1977)

Van Es, A.

High-Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography
Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, (1992)

Venkatesan, M.I., Ruth, E. Kaplan, I.R.

Coprostanols in Antarctic Marine Sediments: A Biomarker for Marine Mammals and Not Human
Pollution
Mar.Pollut.Bull., 17(12), (1986), S.554-557

Venkatesan, M.I. Kaplan, I.R.

The Lipid Geochemistry of Marine Sediments: Bransfield Strait
Marine Chemistry, 21, (1987), S.347-375

Venkatesan, M.I., Santiago, C.A.

Sterols in Marine Sediments: Novel Tracers to Examine
Habitats of Cetaceans, Pinnipeds, Penguins and Humans
Marine Biology, 102(4), (1989), S.431-437

Volkman, J.K., G., Eglinton, E.D.S. Corner

Sterols and Fatty Acids of the Marine Diatom *Biddulphia Sinensis*
Phytochemistry, 19, (1980), S.1809-1813

Volkman, J.K., Corner, E.D.S., Eglinton, G.

Transformation of Biolipids in the Marine Food Web and in Underlying Bottom Sediments
Biogeochemie de la Matière Organique à l'Interface Eau-Sédiment Marin,
Colloq.Int.Cent.Natl.Rech.Sci., No.293, (1980), S.185-197,

Volkman, J.K., Gagosian, R.B. Wakeham, S.G.

Free and Esterified Sterols of the Marine Dinoflagellate *Gonyaulax Polygramma*
Lipids, 19(6), (1984), S.457-465

Volkman, J.K.

A Review of Sterol Markers for Marine and Terrestrial Organic Matter
Org.Geochem., 9(2), (1986), S.83-99

Volkman, J.K. Hallegraeff, G.M.

Lipids in Marine Diatoms of the Genus *Thalassiosira*: Predominance of 24-Methylenecholesterol
Phytochemistry, 27(5), (1988), S.1389-1394

Vosjan, J.

Microbial Biomass and Respiratory Electron Transport Activity in the Weddell Sea
Berichte zur Polarforschung, 135, (1994), S.182-184

Wakeham, S.G., Farrington, J.W. Gagosian, R.B. Lee, L.

Organic Matter Fluxes from Sediment Traps in the Equatorial Atlantic Ocean
Nature, 286, (1980), S.798-800

Wakeham, S.G.

Organic Matter from a Sediment Trap Experiment in the Equatorial North Atlantic:
Wax Esters, Steryl Esters, Triacylglycerols, and Alkyldiacylglycerols
Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, (1982), S.2239-2257

Wakeham, S.G. Canuel, E.A.

Lipid Composition of the Pelagic Crab *Pleuroncodes Planipes*, its Feces,
and Sinking Particulate Matter in the Equatorial North Pacific Ocean
Org.Geochem., 9(6), (1986), S.331-343

Wakeham, S.G.

Reduction of Sterols to Stanols in Particulate Matter at Oxic-Anoxic Boundaries in Seawater
Nature, 342, (1989), S.787-790

Weete, J.D.

Sterols of the Fungi: Distribution and Biosynthesis
Phytochemistry, 12,(1973), S.1843-1864

- Wefer, G., Suess, E., Balzer, W., Liebezeit, G.**
Fluxes of Biogenic Components from Sediment Trap Deployment in Circumpolar Waters of the Drake Passage
Nature, 299, (1982), S.145-147
- Wefer, G., Fischer, G., Fitterer, D., Gersonde, R.**
Seasonal Particle Flux in the Bransfield Strait, Antarctica
Deep-Sea Research, 35(6), (1988), S.891-898
- Wefer, G., Fischer, G.**
Annual Primary Production and Export Flux in the Southern Ocean from Sediment Trap Data
Marine Chemistry, 35, (1991), S.597-613
- Weiss, R.F., H.G., Östlund, H., Craig**
Geochemical Studies of the Weddell Sea
Deep-Sea Research, 26a, (1979), S.1093-1120
- Whitaker, T.M., Richardson, M.G.**
Morphology and Chemical Composition of a Natural Population of an Ice-Associated Antarctic Diatom *Navicula Glaciei*
Journal of Phycology, 16, (1980), S.250-257
- Wiebe, W.J., Sheldon Jr, W.M., Pomeroy, L.R.**
Bacterial Growth in the Cold: Evidence for an Enhanced Substrate Requirement
Appl. Env. Microbiology, 58(1), (1992), S.359-364
- Wigilius, B., Boren, H., Carlberg, G.E., Grimvall, A.**
Systematic Approach to Adsorption on XAD-2 Resin for the Concentration and Analysis of Trace Organics in Water below the Mikrogramm Level
J. Chromatogr., 391, (1987), S.169-182
- Wilkinson, L.**
SYSTAT: The System for Statistics.
Evanston, IL, Systat Inc., (1989), S.20-46 und 70-91
- Williams, P.M.**
Organic Compounds and the Aquatic Environment
Hrsg.: Faust, S.D., Hunter, J.V., Dekker, New York, (1975), S.145-163
- Williams, P.J.**
Biological and Chemical Aspects of Dissolved Organic Matter in Seawater
In: *Chemical Oceanography*, (Hrsg.) Riley, J.P., Skirrow, G., Academic Press, 2, (1975), S.301-364
- Withers, N.**
Dinoflagellate Sterols
Marine Natural Products: Chemical And Biological Perspectives,
Vol.5, 5, (1983) S.87-131
- Withworth III, T., Nowlin Jr, W.D., Orsi, A.H., Locarnini, R.A.**
Weddell Sea Shelf Water in the Bransfield Strait and Weddell-Scotia Confluence
Deep-Sea Research, 41(4), (1994), S.629-641
- Withworth III, T., Nowlin Jr, W.D.**
Water Masses and Currents of the Southern Ocean at the Greenwich Meridian
Journal of Geophysical Research, 92(6c), (1987), S.6462-6476
- Wüst, G.**
Schichtung und Zirkulation des Atlantischen Ozeans
Das Bodenswasser und die Stratosphäre.
Wissenschaftliche Ergebnisse der deutschen atlantischen Expedition "Meteor" 1925-1927,
(1935), S.1-288
- Wun, C.K., Walker, R.W., Litsky, W.**
Water Res., 10, (1976), S.955-959
- Wyllie, S.G., Amos, B.A., Tokes, L.**
Electron Impact Induced Fragmentation of Cholesterol and Related C-5 Unsaturated Steroids
J. Org. Chem., 42(4), (1977), S.725-732
- Zafiriou, O.C., Gagosian, R.B., Peltzer, E.T., Alford, J.B.**
Air-to-Sea Fluxes of Lipids at Enewetak Atoll
Geophys. Res., 90(D1), (1985), S.2409-2423

Zagalak, B., Curtius, H.-Ch. Foschi, R. Wipf, G.

Mass Fragmentographic Determination of Cholecalciferol and 25-Hydroxycholecalciferol in Human Serum

Experientia, 34(12), (1987), S.1537-1539

Zagalak, B., Borschberg, H.J.

Preparation of Deuterated Cholesterol, Calcidiol, and Calcitriol as Internal Standards for GC/MS-Assays Spectroscopy (Ottawa), 6(5-6), (1988), S.203-211

11. Anhang

11.1 Probenahmen während ANT X/1a+b

Wasserproben						
Probe	Datum	Pos., Breite	Pos., Länge	Wassermenge	Tiefe (m)	Probenbeschreibung
W220	13.11.87	53°48'N	6°11'O	6000 L	10	Nordsee und Ärmelkanal
	bis 15.11.91	52°8'N	2°58'O			
W226	19.11.87	27°59'N	17°41'W	6000 L	10	Kanarenstrom
	bis 21.11.91	28°0'N	21°1'W			
W231	23.11.87	17°50'N	28°36'W	6000 L	10	Nördl. Äquatorialstrom
	bis 24.11.91	14°58'N	29°17'W			
W238	26.11.87	2°36'N	29°9'W	6000 L	10	Südl. Äquatorialstrom
	bis 28.11.91	0°12'S	28°57'W			
W248	06.12.87	39°42'S	50°58'W	7600 L	10	Brasil-Malvinas-Konfluenz
	bis 08.12.91	40°43'S	54°53'W			
W250	13.12.87	55°40'S	64°54'W	17500 L	10	Drake-Passage
	bis 16.12.91	61°45'S	62°56'W			
Probe	Datum	Pos., Breite	Pos., Länge	Wassermenge	Tiefe (m)	Probenbeschreibung
W255	23.12.87	61°50'S	55°38'W	380 L	30	Bransfield Straße,
W256	23.12.87	61°50'S	55°38'W	380 L	900	östliches Becken
W257	23.12.87	61°50'S	55°38'W	380 L	2665	
W263	27.12.87	62°14'S	57°21'W	400 L	30	Bransfield Straße,
W264	27.12.87	62°14'S	57°21'W	400 L	600	zentrales Becken, Ost
W265	27.12.87	62°14'S	57°21'W	400 L	1600	
Sedimentproben						
Probe	Datum	Pos., Breite	Pos., Länge	Schichtung	Tiefe (m)	
S258a	23.12.87	61°50'S	55°38'W	1.-2. cm	2700	Bransfield Straße,
S258b	23.12.87	61°50'S	55°38'W	3.-6. cm	2700	östliches Becken
S258c	23.12.87	61°50'S	55°38'W	7.-13. cm	2700	
S266a	27.12.87	62°14'S	57°21'W	1.-2. cm	1660	Bransfield Straße,
S266b	27.12.87	62°14'S	57°21'W	3.-7. cm	1660	zentrales Becken, Ost
S266c	27.12.87	62°14'S	57°21'W	8.-13. cm	1660	

11.2 Probenahmen während ANT X/7

Probe	Datum	Pos., Breite	Pos., Länge	Entfernung	Tiefe [m]	Beschreibung	OZE
1	05.12.92	40°57,9'S	13°13,9'E	-	10	Polarfrontzone	-
2	05.12.92	42°47,7'S	11°53,9'E	-	10	Polarfrontzone	-
3	06.12.92	46°15,0'S	9°11,8'E	-	10	Polarfrontzone	-
4	06.12.92	47°7,7'S	8°27,0'E	-	10	Polarfrontzone	-
5	07.12.92	49°53,3'S	6°6,2'E	-	10	Polarfrontzone	-
6	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	3780	Referenzstation	3
7	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	3000	Referenzstation	3
8	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	2000	Referenzstation	3
9	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	1500	Referenzstation	3
10	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	100	Referenzstation	3
11	07.12.92	50°4,7'S	5°51,1'E	-	7,5	Referenzstation	3
24	18.12.92	71°6,9'S	11°24,8'W	2111	370	Schelfeiskante	13
25	18.12.92	71°6,9'S	11°24,8'W	2111	100	Schelfeiskante	13
26	18.12.92	71°6,9'S	11°24,8'W	2111	12	Schelfeiskante	13
27	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	2970	Kontinentalhangstation	22
28	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	2500	Kontinentalhangstation	22
29	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	1500	Kontinentalhangstation	22
30	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	300	Kontinentalhangstation	22
31	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	100	Kontinentalhangstation	22
32	21.12.92	70°22,9'S	13°34,8'W	1998	5	Kontinentalhangstation	22
33	22.12.92	69°38,7'S	15°44,1'W	1884	0	1.Meereis	25
34	22.12.92	69°38,7'S	15°44,1'W	1884	5	Oberflächenwasser	25
35	24.12.92	69°49,1'S	17°56,6'W	1756	0	2.Meereis	28
36	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	4857	1.Tiefenstation	28
37	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	4650	1.Tiefenstation	28
38	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	1500	1.Tiefenstation	28
39	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	300	1.Tiefenstation	28
40	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	100	1.Tiefenstation	28
41	24.12.92	68°48,7'S	17°56,0'W	1756	5	1.Tiefenstation	28
42	28.12.92	67°37,9'S	21°57,2'W	1545	4899	Tiefenwasser	33/1
43	28.12.92	67°37,9'S	21°57,2'W	1545	3500	Tiefenwasser	33/1
44	28.12.92	67°37,9'S	21°57,2'W	1545	1500	Tiefenwasser	33/1
45	28.12.92	67°37,9'S	21°57,2'W	1545	0	3.Meereis	33
46	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	250	2.Tiefenstation	36/1
47	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	100	2.Tiefenstation	36/1
48	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	5	2.Tiefenstation	36/1
49	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	4850	2.Tiefenstation	36/6
50	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	4600	2.Tiefenstation	36/6
51	29.12.92	67°3,4'S	24°51,9'W	1413	3000	2.Tiefenstation	36/6
52	29.12.92	66°49,8'S	25°59,1'W	1360	0	4.Meereis	37
53	01.01.93	66°23,6'S	29°15,7'W	1209	0	Mehrfachfiltration	40
54	01.01.93	66°23,6'S	29°15,7'W	1209	0	Mehrfachextraktion	40
55	01.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	250	3.Tiefenstation	41/1
56	01.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	100	3.Tiefenstation	41/1
57	01.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	5	3.Tiefenstation	41/1
58	02.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	4804	3.Tiefenstation	41/
59	02.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	4500	3.Tiefenstation	41/
60	02.01.93	66°16,8'S	30°18,5'W	1158	3000	3.Tiefenstation	41/
61	02.01.93	66°10,5'S	31°18,9'W	1114	0	5.Meereis	42
62	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	250	4.Tiefenstation	47/1
63	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	100	4.Tiefenstation	47/1
64	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	5	4.Tiefenstation	47/1
65	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	4823	4.Tiefenstation	47/9
66	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	4500	4.Tiefenstation	47/9
67	04.01.93	65°36,9'S	36°34,9'W	866	3000	4.Tiefenstation	47/9

Probe	Datum	Pos., Breite	Pos., Länge	Entfernung	Tiefe (m)	Beschreibung	OZE
68	04.01.93	65°40,0'S	37°43,8'W	821	4753	Tiefenwasser	48/2
69	04.01.93	65°40,0'S	37°43,8'W	821	2250	Tiefenwasser	48/2
70	05.01.93	65°13,8'S	39°31,7'W	722	0	6.Meereis	51
71	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575	250	5.Tiefenstation	54/2
72	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575	100	5.Tiefenstation	54/2
73	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575	5	5.Tiefenstation	54/2
74	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575		5.Tiefenstation	54/9
75	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575	4500	5.Tiefenstation	54/9
76	06.01.93	64°48,6'S	42°29,8'W	575	3000	5.Tiefenstation	54/9
77	07.01.93	64°34,8'S	44°25,6'W	479	5	Eiskante	57/1
78	07.01.93	64°34,8'S	44°25,6'W	479	0	7.Meereis, Eiskante	57
79	09.01.93	64°11,4'S	47°31,1'W	324	4237	Tiefenwasser	61/1
80	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	250	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
81	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	100	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
82	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	5	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
83	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	4015	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
84	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	3600	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
85	09.01.93	64°3,8'S	48°17,9'W	284	1500	6.Tiefenstation, Algenblüte	62
86	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	250	Kontinentalhangstation	68/1
87	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	100	Kontinentalhangstation	68/1
88	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	5	Kontinentalhangstation	68/1
89	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	2055	Kontinentalhangstation	68/4
90	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	1700	Kontinentalhangstation	68/4
91	11.01.93	63°37,3'S	51°30,4'W	117	500	Kontinentalhangstation	68/4
92	12.01.93	63°19,7'S	53°2,9'W	34	450	Schelfstation, Schnittende	71/2
93	12.01.93	63°19,7'S	53°2,9'W	34	100	Schelfstation, Schnittende	71/2
94	12.01.93	63°19,7'S	53°2,9'W	34	5	Schelfstation, Schnittende	71/2
95	14.01.93	68°59,6'S	60°42,1'W	12	250	Schelfstation, Larsen-Schnitt	73/2
96	14.01.93	68°59,6'S	60°42,1'W	12	100	Schelfstation, Larsen-Schnitt	73/2
97	14.01.93	68°59,6'S	60°42,1'W	12	5	Schelfstation, Larsen-Schnitt	73/2
98	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	250	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/1
99	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	100	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/1
100	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	5	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/1
101	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	1400	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/4
102	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	1200	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/4
103	15.01.93	68°38,8'S	55°27,6'W	237	800	Kontinentalhangsstation, Lars.	80/4
104	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	250	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/1
105	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	100	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/1
106	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	5	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/1
107	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	3113	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/4
108	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	3000	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/4
109	16.01.93	67°51,1'S	52°34,7'W	386	1500	Tiefenstation, Larsen-Schnitt	84/4
111	18.01.93	64°33,0'S	49°20,8'W	-	10	Oberfläche, hochaufgelöst	-
114	18.01.93	64°31,1'S	49°36,9'W	-	10	Oberfläche, hochaufgelöst	-
115	18.01.93	64°29,0'S	49°53,9'W	-	10	Oberfläche, hochaufgelöst	-
116	18.01.93	64°23,1'S	49°50,3'W	-	10	Oberfläche, hochaufgelöst	-

OZE ist die Nummer der ozeanographischen Probennahme;
Entfernung ist der Abstand vom Probenahmeort zur Antarktischen Halbinsel [km]

11.3 Listen der Meßergebnisse

Angaben in ng/L Mit X bezeichnete Proben konnten nicht durch interne Standards quantifiziert werden Wasserproben	n.d. = nicht detektiert, Nachweisgrenze 0,5 ng/L S1-S13 sind die in Tabelle 1, Seite 4 zugeordneten Sterole													Summe
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	
1	11,7	22,5	47,9	228,4	116,7	68,4	35,5	12,0	12,0	n.d.	n.d.	2,3	7,6	565,1
2	25,9	12,9	2,4	172,4	99,0	43,0	4,3	4,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	364,4
3	17,1	4,8	1,9	35,0	67,4	23,4	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	150,1
4	31,6	2,7	3,2	74,2	79,6	34,5	0,9	1,1	11,4	n.d.	n.d.	0,9	n.d.	240,2
5	95,8	0,7	0,8	201,0	555,7	264,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1118,3
6	0,9	n.d.	n.d.	29,0	3,1	1,5	n.d.	n.d.	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	36,3
7	n.d.	n.d.	n.d.	27,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27,4
8	0,6	n.d.	n.d.	33,4	2,0	0,7	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37,3
9	n.d.	n.d.	n.d.	17,2	1,0	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,8
10	6,4	1,2	1,2	38,0	22,2	8,9	n.d.	0,5	18,6	n.d.	n.d.	n.d.	1,9	98,9
11	16,7	3,0	1,5	36,6	73,8	32,9	n.d.	1,1	110,9	n.d.	n.d.	0,5	6,8	283,8
24	0,7	n.d.	2,1	17,2	3,3	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,8
25	4,5	2,4	18,6	33,5	221,9	4,3	1,5	1,4	2,7	16,2	n.d.	6,2	5,8	318,9
26	3,4	2,1	39,1	70,1	871,3	31,7	n.d.	4,4	7,4	56,6	n.d.	19,4	28,9	1134,5
27	n.d.	n.d.	0,5	7,1	2,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,5
28	n.d.	n.d.	0,5	14,1	3,7	n.d.	2,3	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,3
29	n.d.	n.d.	n.d.	12,1	2,2	n.d.	2,2	0,5	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,9
30	n.d.	n.d.	n.d.	20,9	2,3	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,9
31	1,5	0,5	3,3	12,5	20,9	4,3	n.d.	0,8	n.d.	6,5	n.d.	6,0	n.d.	56,4
32	5,1	1,5	10,2	30,4	128,4	42,6	n.d.	4,9	9,0	103,5	n.d.	14,5	7,7	357,7
34	23,4	5,0	21,5	28,1	97,5	62,8	n.d.	16,0	n.d.	43,7	n.d.	19,7	10,8	328,5
36	n.d.	n.d.	n.d.	6,1	1,4	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,0
37	n.d.	n.d.	n.d.	11,4	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,8
38	n.d.	n.d.	1,6	12,6	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16,1
39	n.d.	n.d.	1,0	10,4	2,1	n.d.	2,2	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16,7
40	0,5	n.d.	2,3	8,9	14,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	1,1	n.d.	29,6
41	2,6	1,0	7,8	23,5	108,0	17,9	1,3	2,5	5,5	23,2	n.d.	4,4	5,0	202,6
42	n.d.	n.d.	0,6	5,9	0,9	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,9
43	n.d.	n.d.	0,6	15,9	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,0

Probe	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	Summe
44	n.d.	n.d.	1,6	15,9	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,0
46	n.d.	n.d.	1,3	27,1	3,2	n.d.	1,4	1,2	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34,7
47	1,3	0,6	3,5	6,3	23,1	2,9	n.d.	2,7	n.d.	3,7	1,0	2,2	0,6	47,8
48	5,6	7,5	52,6	64,8	660,7	178,9	4,0	12,3	73,8	27,9	6,4	22,9	12,7	1130,3
49	n.d.	n.d.	n.d.	11,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,3
50	n.d.	n.d.	1,7	14,1	3,9	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	22,2
51	n.d.	n.d.	n.d.	9,8	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,7
53	8,8	1,4	42,1	17,1	89,1	116,6	3,9	n.d.	74,8	12,0	3,7	12,1	6,6	388,2
54a	9,2	0,5	51,8	18,6	101,4	125,1	2,1	n.d.	86,3	12,4	4,2	15,4	10,5	437,3
55	n.d.	n.d.	n.d.	34,6	2,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37,4
56	1,8	n.d.	4,1	11,3	22,7	3,1	0,9	3,5	n.d.	5,6	0,6	2,2	0,6	56,3
57	10,9	5,3	56,0	32,2	140,6	378,0	5,5	16,3	86,9	28,9	6,9	22,5	11,7	801,6
58	n.d.	n.d.	n.d.	7,9	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,7
59	n.d.	n.d.	n.d.	7,8	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,3
60	n.d.	n.d.	n.d.	24,4	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25,2
62	n.d.	n.d.	1,9	10,2	4,5	3,6	1,1	0,8	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,1
63	1,2	n.d.	4,2	13,8	22,7	4,6	0,5	2,7	1,3	2,0	0,5	n.d.	n.d.	53,5
64	15,6	11,2	71,0	43,2	433,4	208,6	4,2	n.d.	349,6	23,7	n.d.	21,8	13,8	1195,8
65	n.d.	n.d.	n.d.	9,2	3,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,5
66	n.d.	n.d.	n.d.	11,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,1
67	n.d.	n.d.	n.d.	4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,7
68	n.d.	n.d.	n.d.	8,1	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,8
69	n.d.	n.d.	n.d.	5,9	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,4
71	1,8	0,8	4,2	7,8	15,6	1,4	1,8	2,4	0,5	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	36,8
72	1,1	n.d.	2,8	16,8	17,8	1,7	0,8	1,5	1,2	1,4	n.d.	1,3	n.d.	46,6
73	16,1	2,7	26,1	68,0	87,5	45,6	1,4	10,6	17,3	41,5	1,3	17,6	8,6	344,3
74	0,9	n.d.	2,7	15,9	3,6	1,3	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25,1
75	0,7	n.d.	n.d.	9,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,1
76	n.d.	n.d.	n.d.	9,8	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,9
77	18,1	19,0	18,5	20,5	114,4	45,4	n.d.	6,8	n.d.	34,1	n.d.	16,1	4,5	297,3
79	n.d.	n.d.	n.d.	8,6	1,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,0
80	n.d.	n.d.	1,2	38,5	3,6	n.d.	0,8	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	45,7

Probe	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	Summe
81	1,9	0,5	4,4	12,6	22,0	2,6	n.d.	2,0	0,5	9,3	0,7	3,6	n.d.	60,0
82	33,8	16,3	41,5	19,4	460,0	27,9	8,0	n.d.	37,6	9,1	n.d.	6,8	22,3	682,8
83	n.d.	n.d.	1,0	10,3	6,7	n.d.	n.d.	0,6	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,6
84	n.d.	n.d.	n.d.	10,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,7
85	0,6	n.d.	n.d.	10,2	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,6
86	1,4	n.d.	7,6	21,6	4,1	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	35,7
87	6,4	n.d.	15,4	16,7	21,3	2,8	n.d.	1,1	n.d.	0,8	n.d.	0,6	0,6	65,6
88	39,4	n.d.	53,1	42,2	410,1	19,6	0,9	0,9	1,1	3,5	2,3	3,3	10,1	586,4
89	1,5	n.d.	5,4	21,9	23,5	n.d.	0,8	1,4	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	55,9
90	n.d.	n.d.	0,5	13,1	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,6
91	n.d.	n.d.	2,4	41,8	3,3	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	47,9
92	6,3	n.d.	2,7	6,3	4,2	3,7	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,1	24,9
93	11,2	n.d.	17,9	22,8	13,8	4,0	n.d.	1,2	n.d.	0,6	n.d.	0,5	1,0	73,0
94	45,4	n.d.	67,1	33,4	640,4	18,4	3,4	14,3	n.d.	111,0	n.d.	37,8	20,0	991,2
95	11,3	n.d.	2,1	14,4	21,7	4,0	n.d.	n.d.	5,3	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	59,9
96	114,9	4,0	15,4	30,6	410,9	38,6	0,5	1,8	31,3	n.d.	n.d.	0,6	17,2	665,7
97	218,6	n.d.	36,5	87,6	1769,2	134,4	1,2	3,3	122,8	n.d.	n.d.	1,1	47,0	2421,8
98	1,2	n.d.	n.d.	9,8	12,0	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24,3
99	6,3	n.d.	2,0	33,4	31,6	5,1	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	80,6
100	100,6	n.d.	14,9	59,8	864,2	49,7	n.d.	3,0	30,2	n.d.	n.d.	0,8	16,3	1139,4
101	0,5	n.d.	n.d.	16,0	5,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,6
102X	6,4	0,7	0,6	33,1	15,4	3,1	n.d.	n.d.	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	61,1
103	n.d.	n.d.	n.d.	7,9	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,4
104	1,0	n.d.	n.d.	8,7	5,9	1,2	n.d.	n.d.	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,1
105	5,3	1,6	1,3	11,9	25,8	6,2	n.d.	0,4	3,8	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	57,5
106	69,1	21,2	8,9	55,4	204,3	106,1	0,5	2,4	37,1	n.d.	n.d.	1,6	34,9	541,4
107	n.d.	n.d.	n.d.	15,4	3,2	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,2
108	n.d.	n.d.	n.d.	8,6	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,6
109	n.d.	n.d.	n.d.	4,8	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5

Meerisproben-Filter														
Probe	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	Summe
F33	237,1	n.d.	3980,2	814,1	246,7	n.d.	n.d.	512,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	155,7	5947,1
F35 X	209,0	n.d.	3434,9	790,5	239,3	n.d.	n.d.	773,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5447,5
F45	260,8	346,4	3698,8	2655,8	4224,7	5137,2	1990,7	735,2	n.d.	398,2	n.d.	184,2	1394,6	21026,9
F52	983,3	473,5	3589,3	2053,4	1953,3	1272,0	n.d.	433,3	n.d.	293,5	n.d.	n.d.	96,5	11148,8
F61 X	83,1	n.d.	337,6	334,1	153,6	946,3	52,9	1086,4	n.d.	25,1	n.d.	n.d.	n.d.	3019,4
F70	1,1	0,7	8256,3	4083,9	1,3	1,9	1,3	0,8	1672,5	745,8	0,9	0,5	n.d.	14767,3
F78 X	53,4	46,4	103,2	153,0	51,2	72,6	78,8	99,5	20,3	n.d.	n.d.	9,4	n.d.	687,9
Atlantik-Oberflächenwasserproben														
Probe	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8+S9	S10	Summe				
W220d	33,6	14,9	31,9	43,8	74,1	14,2	4,3	10,8	15,2	242,6				
W226f	6,4	15,7	31,1	49,5	64,9	10,6	20,9	51,2	37,3	287,7				
W231f	5,0	4,8	14,1	32,3	53,0	4,7	5,3	9,4	2,3	131,0				
W238f	4,1	3,6	33,5	56,6	54,1	23,2	13,8	30,4	2,4	221,6				
W248p	30,0	27,4	81,8	111,3	197,4	73,1	47,3	69,4	68,4	706,1				
W250am	20,1	4,9	39,2	34,8	60,7	41,5	n.d.	5,6	17,6	224,3				
Bransfieldstraße-Wasserproben														
Probe	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8+S9	S10	S11	S12	S13	Summe	
W251	16,7	18,5	35,2	69,9	108,5	173,2	n.d.	25,5	50,8	n.d.	22,9	6,2	527,4	
W252	n.d.	n.d.	n.d.	24,0	8,5	25,4	n.d.	n.d.	7,1	n.d.	n.d.	n.d.	65,0	
W253	0,8	n.d.	9,5	41,0	25,6	67,0	n.d.	1,6	6,8	n.d.	6,1	n.d.	158,5	
W263	65,8	79,1	53,9	25,9	99,0	53,2	47,0	39,7	47,3	1,7	23,6	8,7	544,8	
W264	1,6	n.d.	3,7	13,7	4,9	4,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,2	n.d.	30,2	
W265	1,8	n.d.	10,2	18,6	4,4	9,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,4	1,6	51,6	
W255	64,4	15,1	49,3	28,6	150,5	212,8	39,7	30,6	47,4	8,4	16,8	6,6	670,2	
W256	4,5	3,7	3,9	7,1	12,2	32,1	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	65,3	
W257	10,0	n.d.	10,8	12,0	23,7	69,2	n.d.	5,7	6,0	n.d.	n.d.	n.d.	137,3	

Meßergebnisse	Angaben in Prozent																			
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S15	S16	S17	S18	S20	S22	
Sediment Bransfieldstraße																				
S258a	n.d.	n.d.	4,8	13,5	14,5	4,2	6,3	12,5	6,4	n.d.	n.d.	3,4	13,2	0,7	1,0	2,4	2,7	3,4	11,0	
S258b	n.d.	1,1	7,3	25,4	9,7	11,6	3,0	10,0	1,4	n.d.	n.d.	2,1	7,2	0,3	7,9	1,1	2,0	4,4	5,5	
S258c	n.d.	1,8	4,4	11,0	19,2	8,4	4,3	15,1	3,3	4,2	n.d.	3,0	4,0	0,2	3,9	n.d.	3,8	5,4	7,9	
S266a	n.d.	n.d.	n.d.	22,0	10,1	3,3	n.d.	14,9	4,7	n.d.	n.d.	4,1	9,8	n.d.	0,4	17,2	n.d.	6,5	6,9	
S266b	3,8	0,8	10,1	35,0	15,2	2,9	n.d.	4,9	0,8	0,9	n.d.	0,9	1,2	0,2	0,8	11,5	1,9	4,5	4,6	
S266c	n.d.	n.d.	8,2	38,4	17,5	8,8	n.d.	2,6	n.d.	0,9	n.d.	n.d.	0,8	0,5	1,2	7,7	2,4	6,3	4,6	
Algenproben																				
<i>Chaetoceros cf. neogracile</i>	S3	S4	S17	S5	S6	S20	S9	S10	S22	S23	andere 4-Methylsterole									
<i>Thalassiosira tumida</i>	n.d.	20,7	n.d.	n.d.	72,3	n.d.	n.d.	7,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Stellarima microtrias</i>	n.d.	3,4	n.d.	n.d.	89,6	n.d.	n.d.	6,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Porosira pseudodenticula</i>	n.d.	13,6	13,7	n.d.	53,3	19,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Thalassiosira Antarctica</i>	n.d.	3,3	n.d.	n.d.	96,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Proboscia inermis</i>	n.d.	7,9	5,2	n.d.	52,7	28,0	1,6	6,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Phaeocystis globosa</i>	n.d.	36,6	16,9	n.d.	46,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
<i>Scirpsiella sp.</i>	n.d.	2,4	n.d.	97,6	n.d.	n.d.														
<i>Nitzschia cf. linearis</i>	n.d.	n.d.	n.d.	25,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,0	42,0	25,0									
	79,7	20,2	n.d.	n.d.																

GC/MS-Files	
Algenproben	
<i>Chaetoceros cf. neogracile</i>	GH906
<i>Thalassiosira tumida</i>	GH907
<i>Stellarima microtrias</i>	GH908
<i>Porosira pseudodenticula</i>	GH909
<i>Thalassiosira Antarctica</i>	GH910
<i>Proboscia inermis</i>	GH912
<i>Phaeocystis globosa</i>	GH866
<i>Scirpsiella sp.</i>	GH859
<i>Nitzschia cf. linearis</i>	GH911

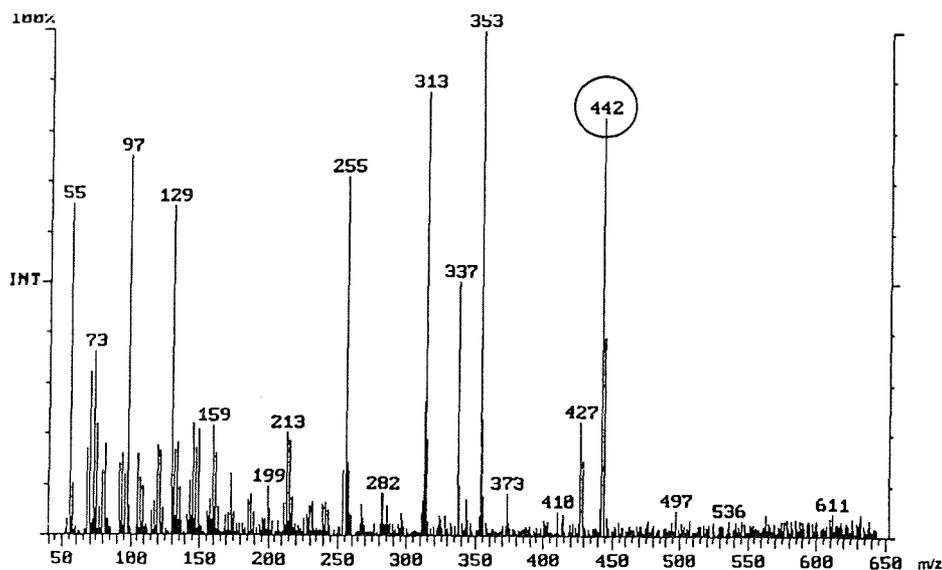
11.4 Liste der GC/MS-Files

Wasserproben				Filterproben		Meereisproben	
Probe	GC/MS-File	Probe	GC/MS-File	Probe	GC/MS-File	Probe	GC/MS-File
1	GH578	64	GH777	F12	GH924	33	GH870
2	GH575	65	GH786	F18	GH639	35	GH872
3	GH576	66	GH794	F20	GH931	45	GH875
4	GH577	67	GH779	F26	GH953	52	GH869
5	GH584	68	GH795	F32	GH965	61	GH868
6	GH588	69	GH836	F34	GH959	70	GH871
7	GH586	71	GH791	F41	GH945	78	GH874
8	GH587	72	GH776	F48	GH950		
9	GH589	73	GH792	F53a	GH960	Meereisproben-Filter	
10	GH590	74	GH774	F54	GH938	Probe	GC/MS-File
11	GH591	75	GH770	F57	GH932	F33	GH973
24	GH782	76	GH772	F63	GH923	F35	GH972
25	GH783	77	GH613	F64	GH954	F45	GH976
26	GH784	79	GH826	F73	GH934	F52	GH974
27	GH764	80	GH811	F77	GH984	F61	GH977
28	GH761	81	GH818	F80	GH937	F70	GH971
29	GH762	82	GH827	F81	GH929	F78	GH940
30	GH763	83	GH823	F82	GH975		
31	GH767	84	GH810	F83	GH936	Atlantik	
32	GH766	85	GH820	F84	GH947	Probe	GC/MS-File
34	GH614	86	GH821	F85	GH935	W220d	GH222
36	GH837	87	GH819	F86	GH964	W226f	GH236
37	GH796	88	GH825	F87	GH928	W231f	GH359
38	GH803	89	GH812	F88	GH963	W238f	GH367
39	GH798	90	GH816	F89	GH925	W248p	GH309
40	GH769	91	GH822	F90	GH958	W250am	GH353
41	GH768	92	GH813	F91	GH926		
42	GH808	93	GH824	F92	GH933	Bransfieldstraße	
43	GH800	94	GH814	F93	GH930	Probe	GC/MS-File
44	GH801	95	GH603	F94	GH941	W251	GH478
46	GH805	96	GH604	F95	GH996	W252	GH479
47	GH799	97	GH608	F96	GH998	W253	GH480
48	GH831	98	GH602	F97	GH948	W263	GH495
49	GH835	99	GH605	F98	GH995	W264	GH496
50	GH832	100	GH607	F99	GH997	W265	GH497
51	GH838	101	GH599	F100	GH952	W255	GH492
53	GH788	102	GH600	F101	GH994	W256	GH493
54a	GH807	103	GH601	F102	GH990	W257	GH494
55	GH804	104	GH592	F103	GH989		
56	GH829	105	GH596	F105	GH991	Sediment	
57	GH833	106	GH598	F106	GH955	Probe	GC/MS-File
58	GH830	107	GH593	F107	GH993	S258a	GH979
59	GH806	108	GH594	F108	GH988	S258b	GH1002
60	GH834	109	GH595	F109	GH992	S258c	GH1001
62	GH787	111	GH609			S266a	GH978
63	GH793	114	GH610			S266b	GH1000
		115	GH611			S266c	GH999
		116	GH612				

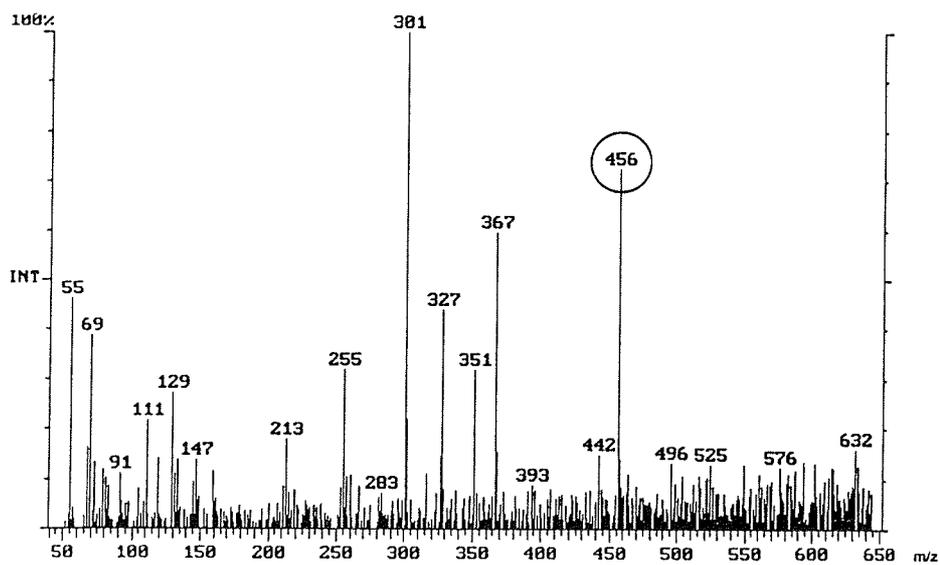
11.5 Massenspektren der identifizierten Sterole

Die Spektren der Trimethylsilylierten Sterole wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan MAT 1020 aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen der Spektren sind im experimentellen Teil 2.5.1.2. dargestellt. In einigen Fällen sind die Signale höherer Massen durch ungenügende massenspektroskopische Auflösung um eine Einheit verschoben. Die genauen Masseneinheiten wurden in diesen Fällen durch den Vergleich zahlreicher Spektren der gleichen Substanz, sowie Überprüfung an einer hochauflösenden GC/MS-Aufnahme am doppeltfokussierenden Massenspektrometer VG-Autospec ermittelt. Eine Zusammenfassung der charakteristischen Signale ist in Tabelle 4 auf Seite 46.

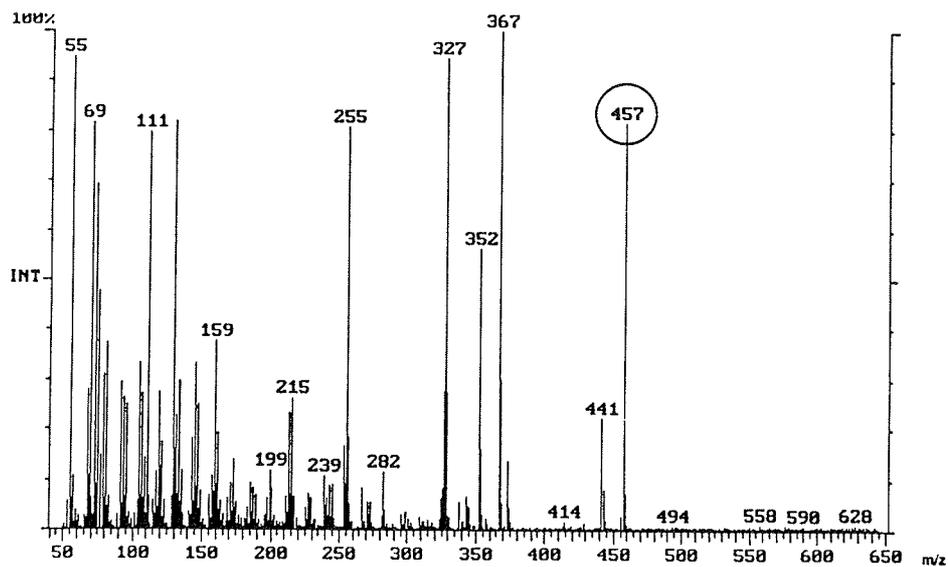
Die Spektren der Sterole S8, S14, S15, S16 und S20 wurden von Referenzsubstanzen aufgenommen. Das Spektrum von S17 ist ein Bibliotheksspektrum (Wiley Registry of Mass Spectral Data, 5. Auflage (Palisade Corporation, Newfield, USA)). Die Spektren der Sterole S19, S21 und S23 stammen aus Untersuchungen von Algenproben. Das Sterol S22 wurde in einer Sedimentprobe (Probennummer: S258b) identifiziert. Die anderen Spektren stammen aus GC/MS-Aufnahmen von Oberflächenwasserextrakten (Probennummern: 54a und 53). Die Molekülionen wurden in den folgenden Spektren durch einen Kreis gekennzeichnet.



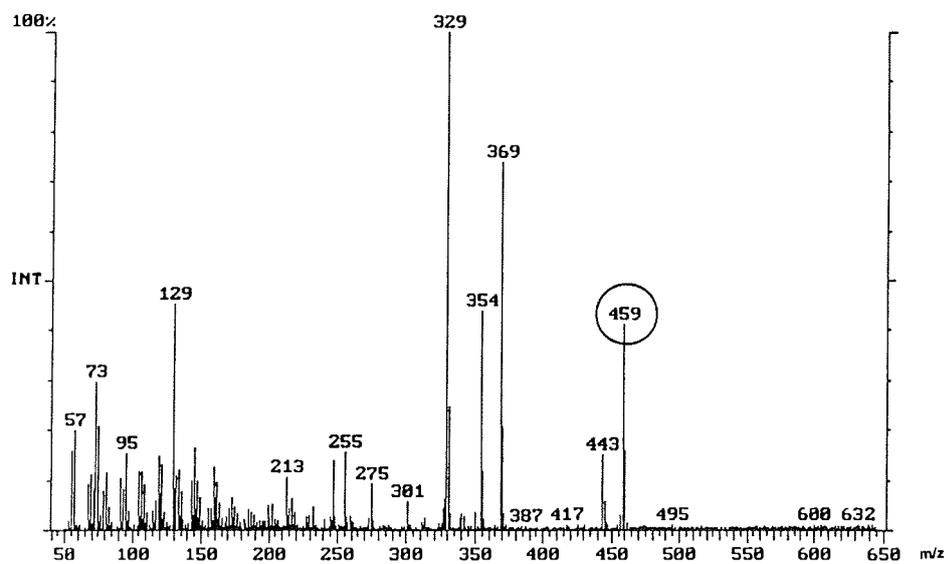
S1 TMS-24-Norcholesta-5,22E-dien-3 β -ol



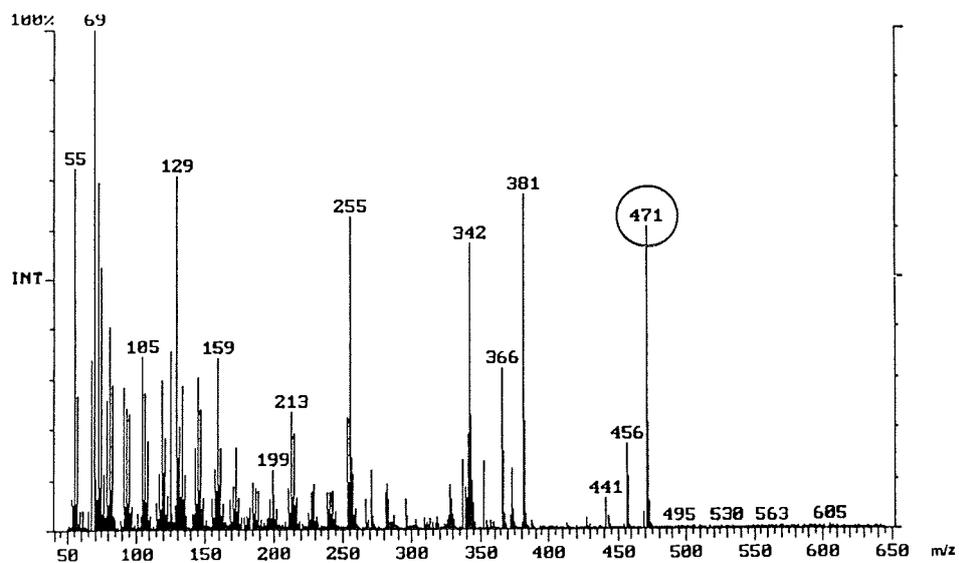
S2 TMS-27-Nor-24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol



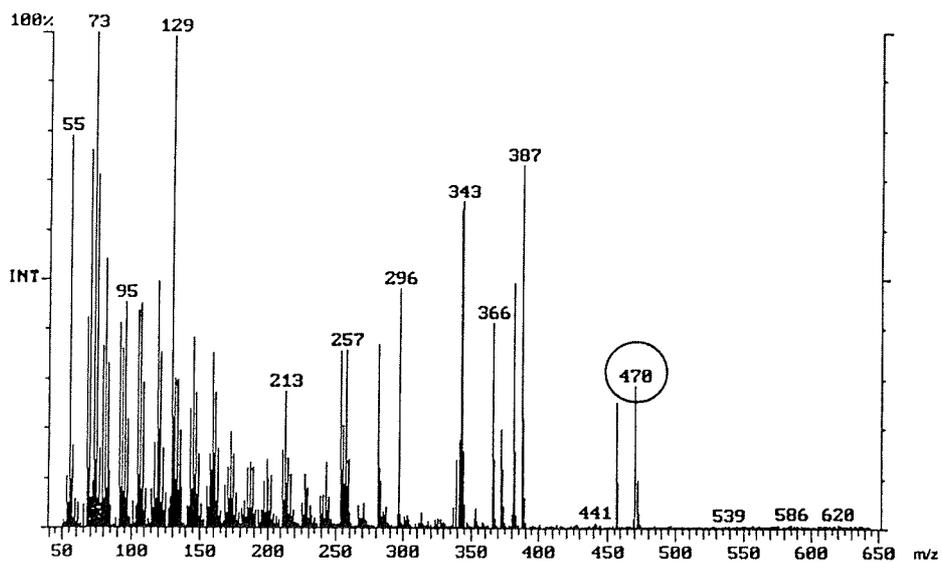
S3 TMS-Cholesta-5,22E-dien-3 β -ol



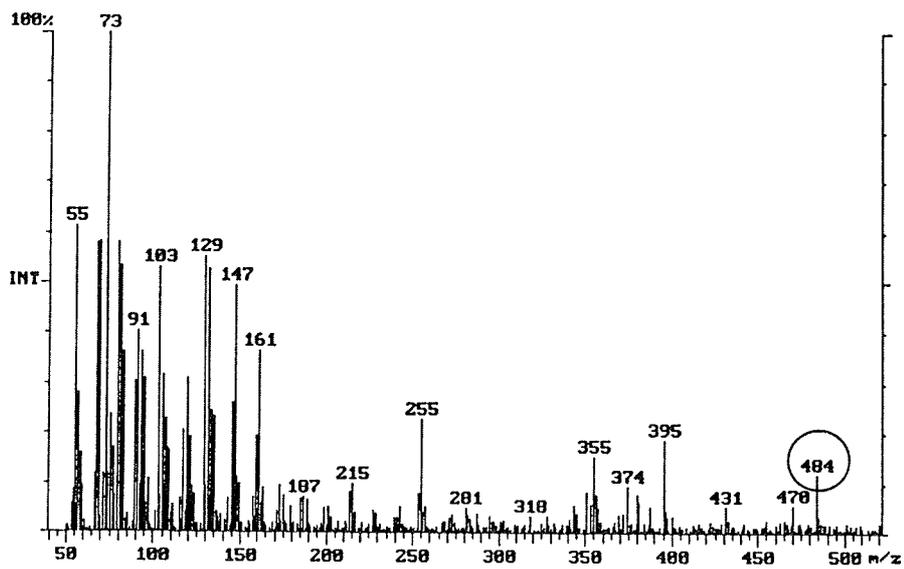
S4 TMS-Cholest-5-en-3 β -ol



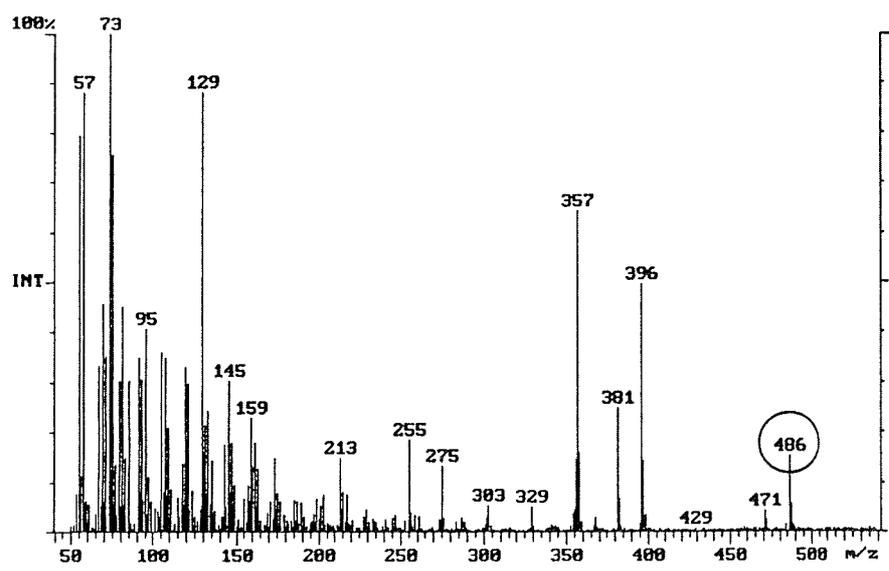
S5 TMS-24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol



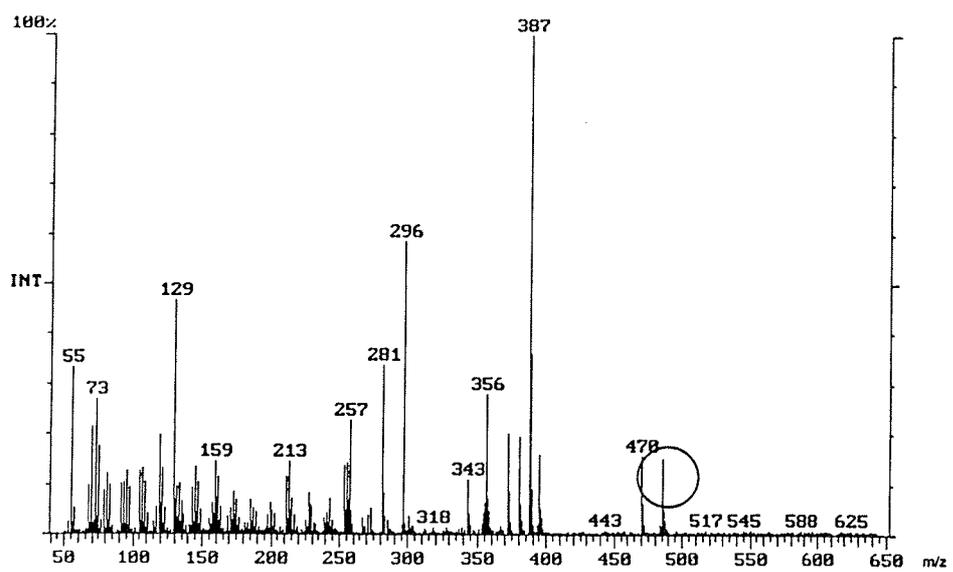
S6 TMS-24-Methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol



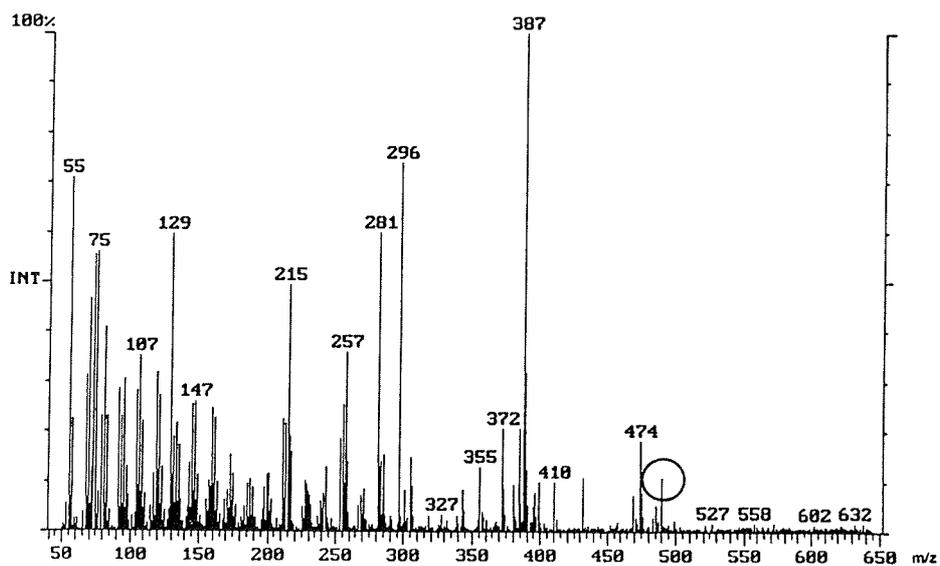
S7 TMS-24-Ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol



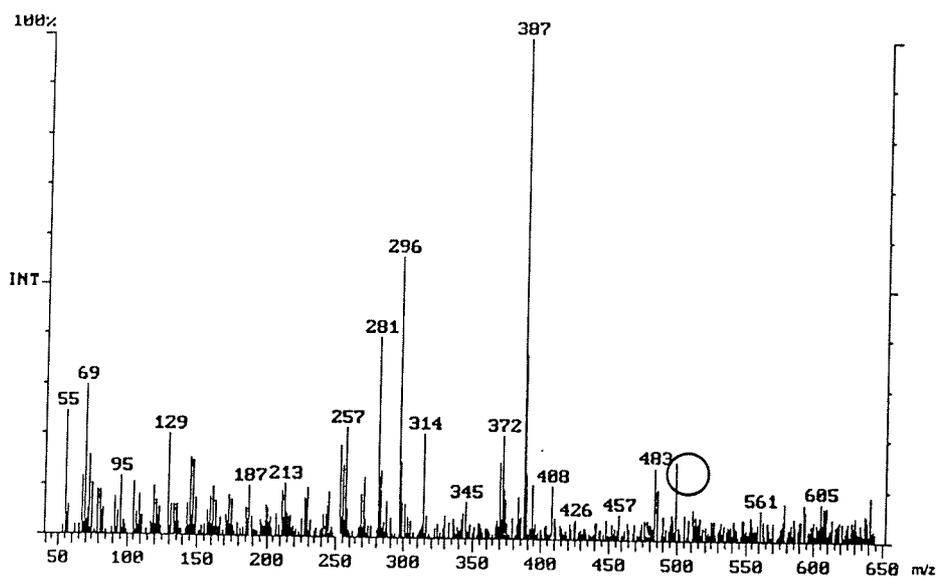
S8 TMS-24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol



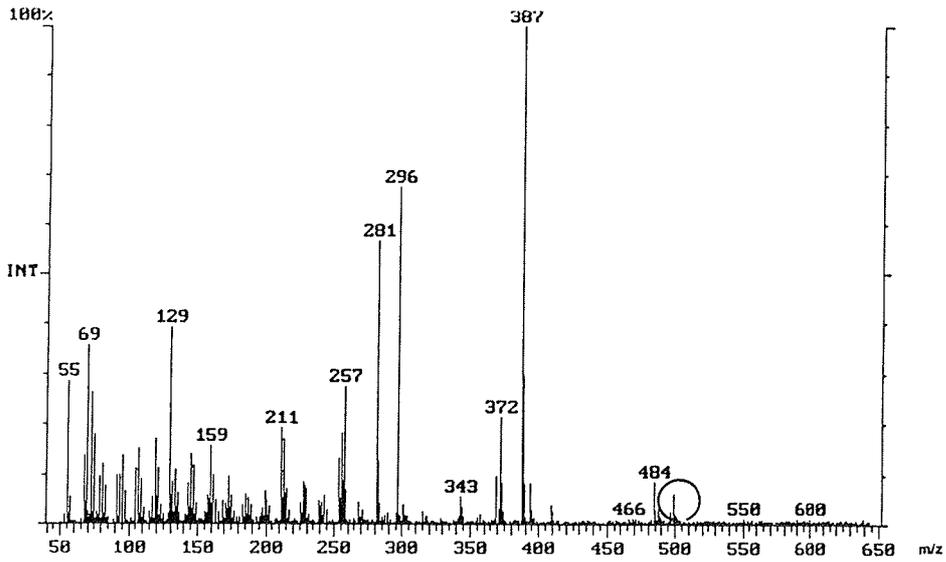
S9 TMS-24-Ethylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol



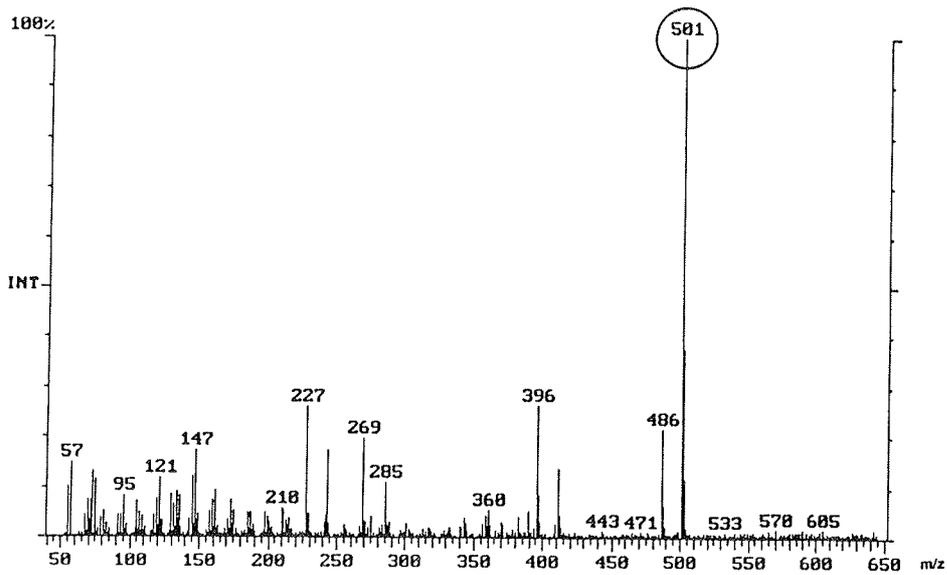
S10 TMS-24-Ethylcholesta-5,24(28)Z-dien-3 β -ol



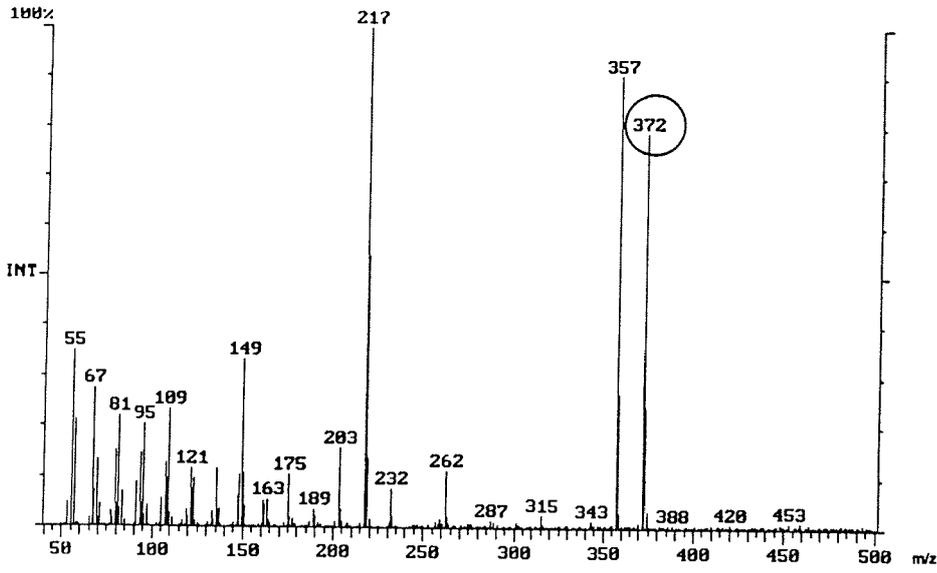
S11 TMS-(24-Propylcholesta-5,24(28)E-dien-3 β -ol)



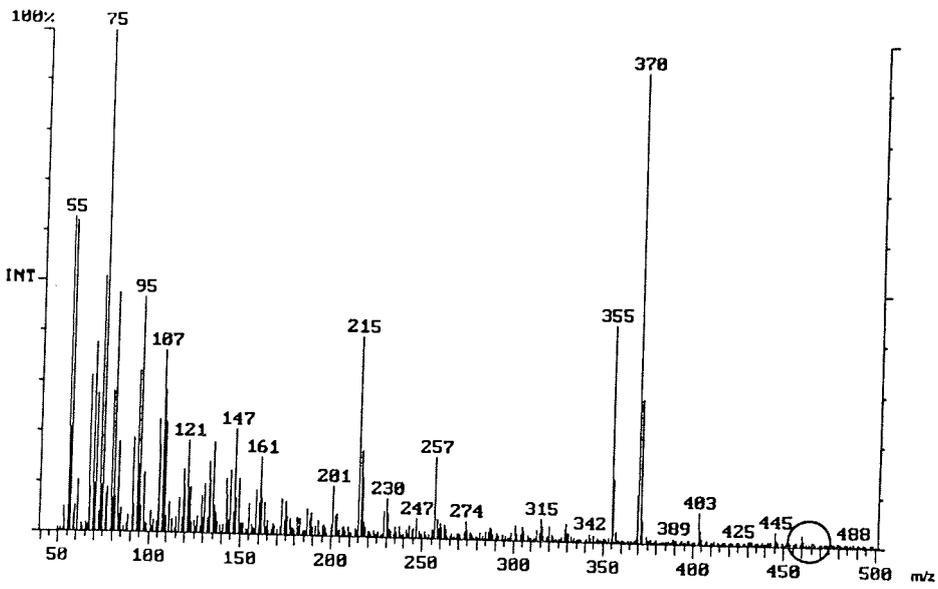
S12 TMS-(24-Propylcholesta-5,24(28)Z-dien-3β-ol)



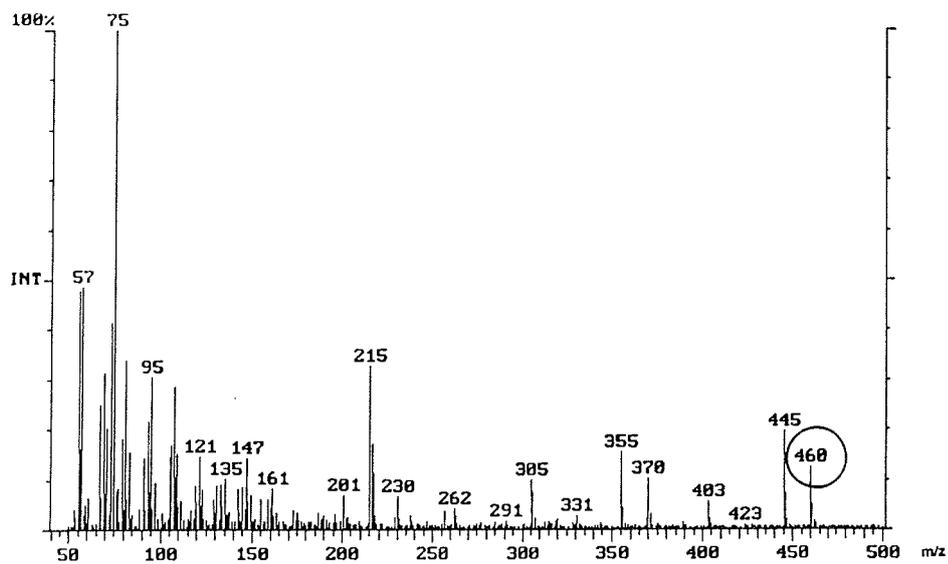
S13 TMS-(4-Methyl-24-ethylcholest-5-en-3β-ol)



S14 Cholestan

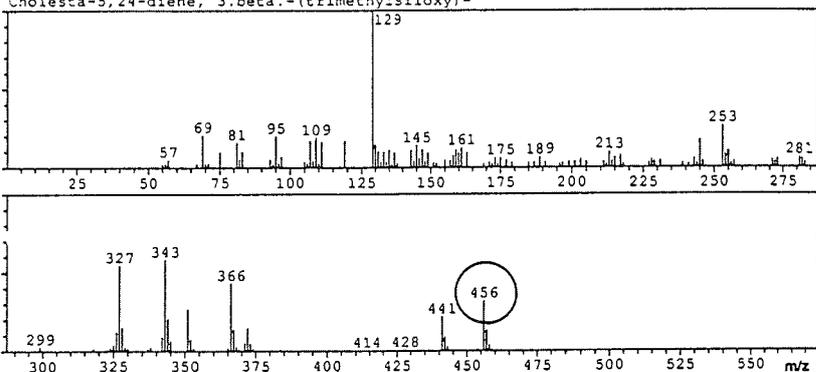


S15 TMS-5 β -Cholestan-3 β -ol

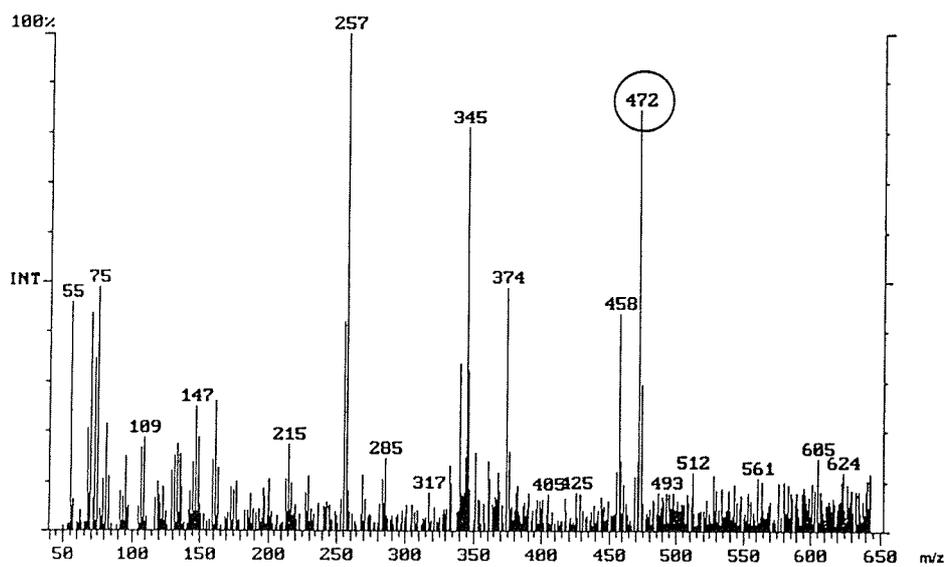


S16 TMS-Cholestan-3 β -ol

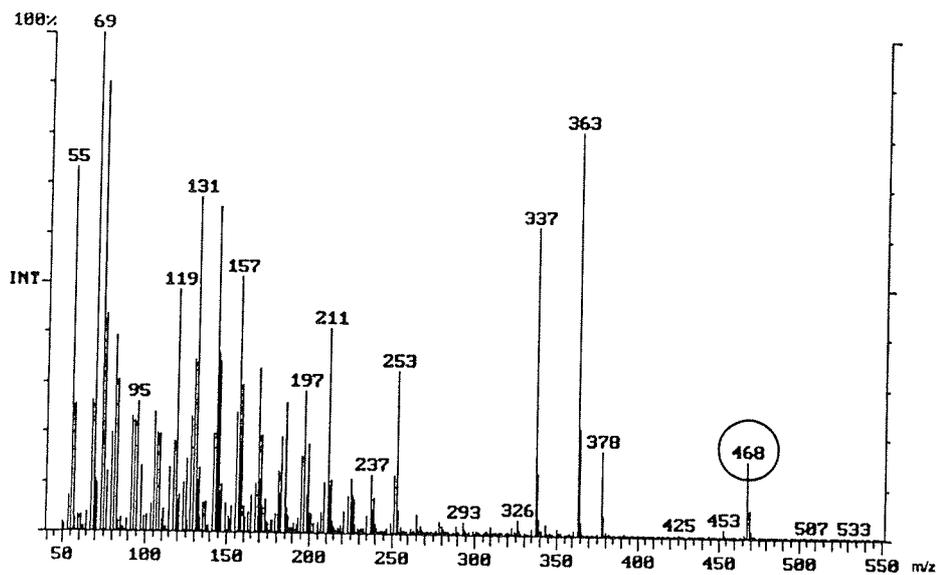
Serial: 61083 CAS Reg No: 18880-60-9 MW: 456 Form: C30 H52 O SI
 DESMOSTEROL TRIMETHYLSILYL ETHER
 Silane, [(3.β.)-cholesta-5,24-dien-3-yloxy]trimethyl- (CAS)



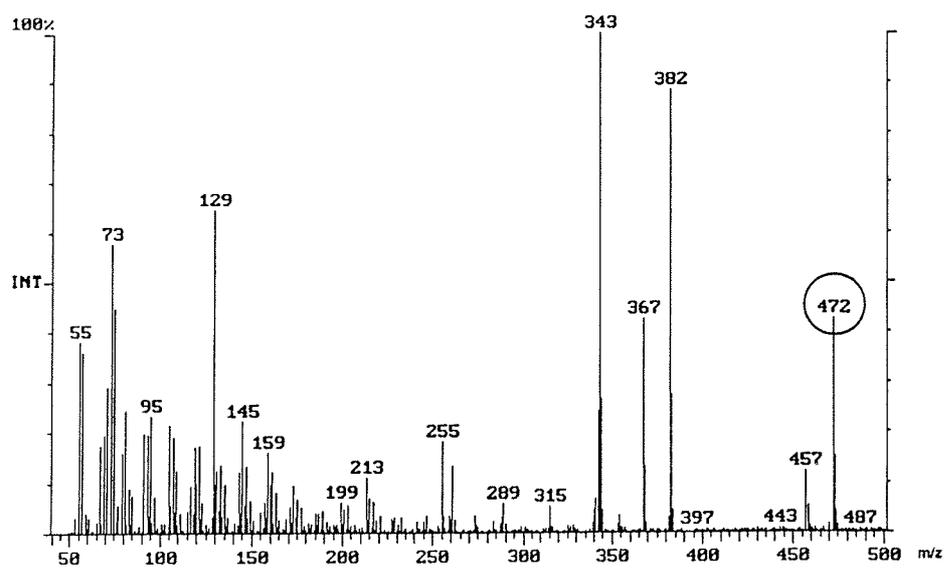
S17 TMS-Cholesta-5,24-dien-3 β -ol



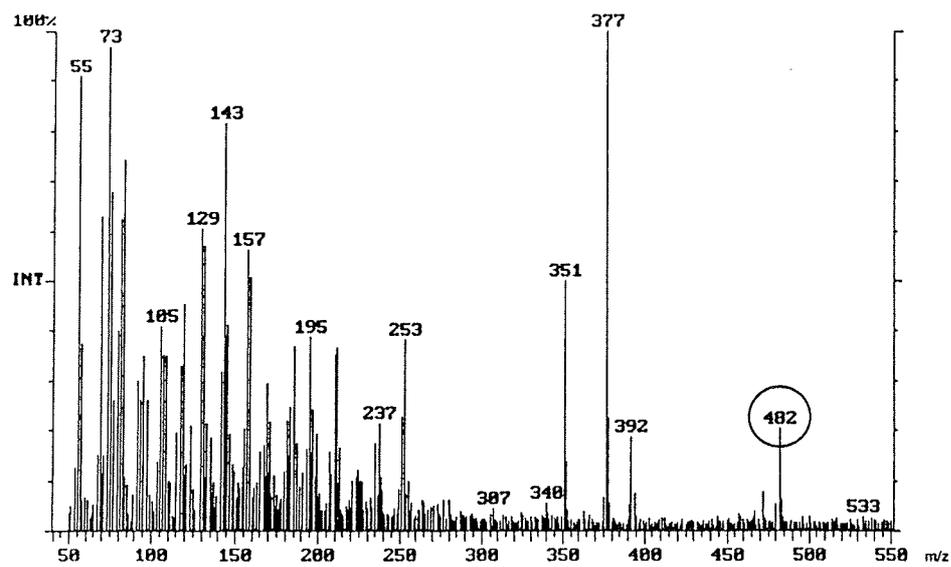
S18 TMS-24-Methylcholest-22-en-3 β -ol



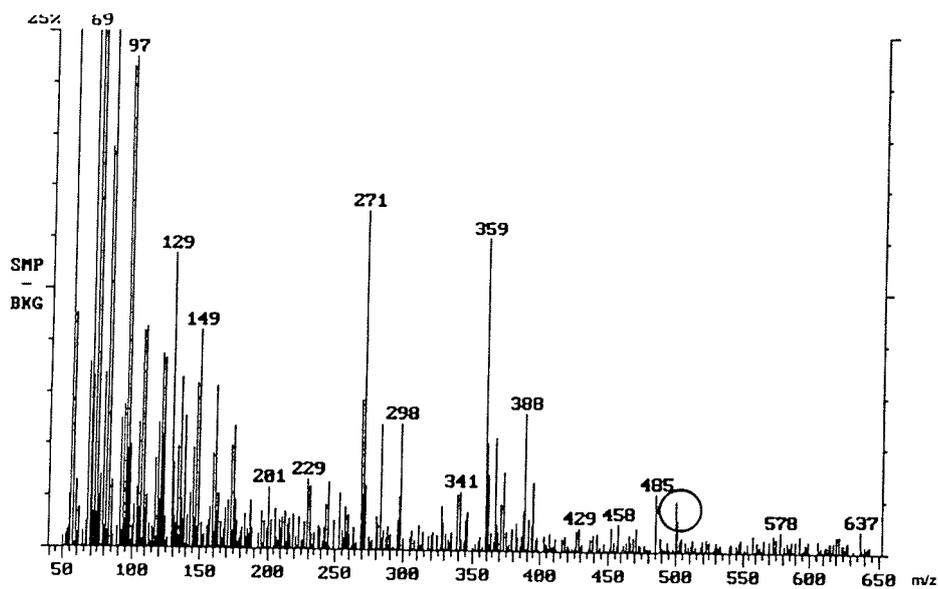
S19 TMS-24-Methylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol



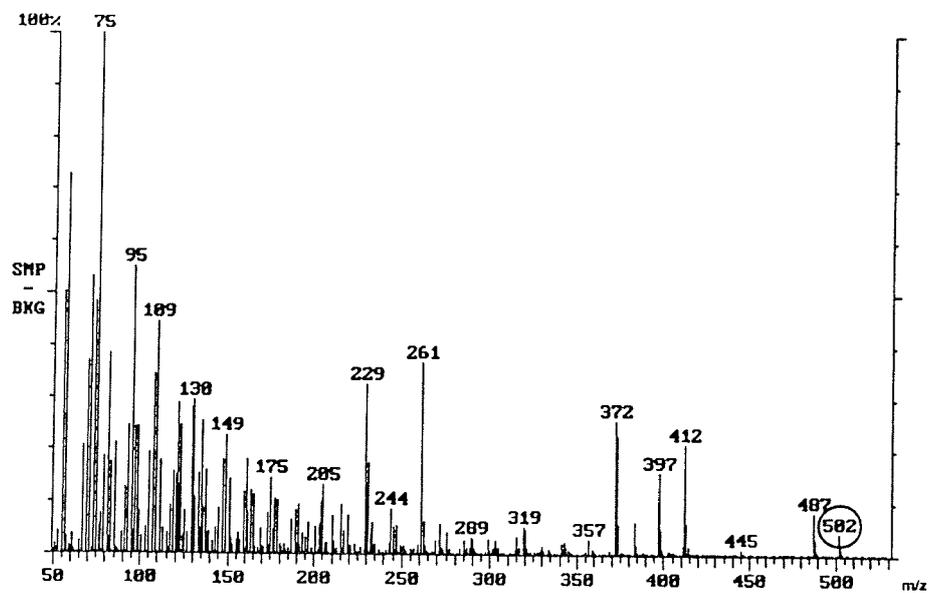
S20 TMS-24-Methylcholest-5-en-3 β -ol



S21 TMS-24-Ethylcholesta-5,7,22E-trien-3 β -ol



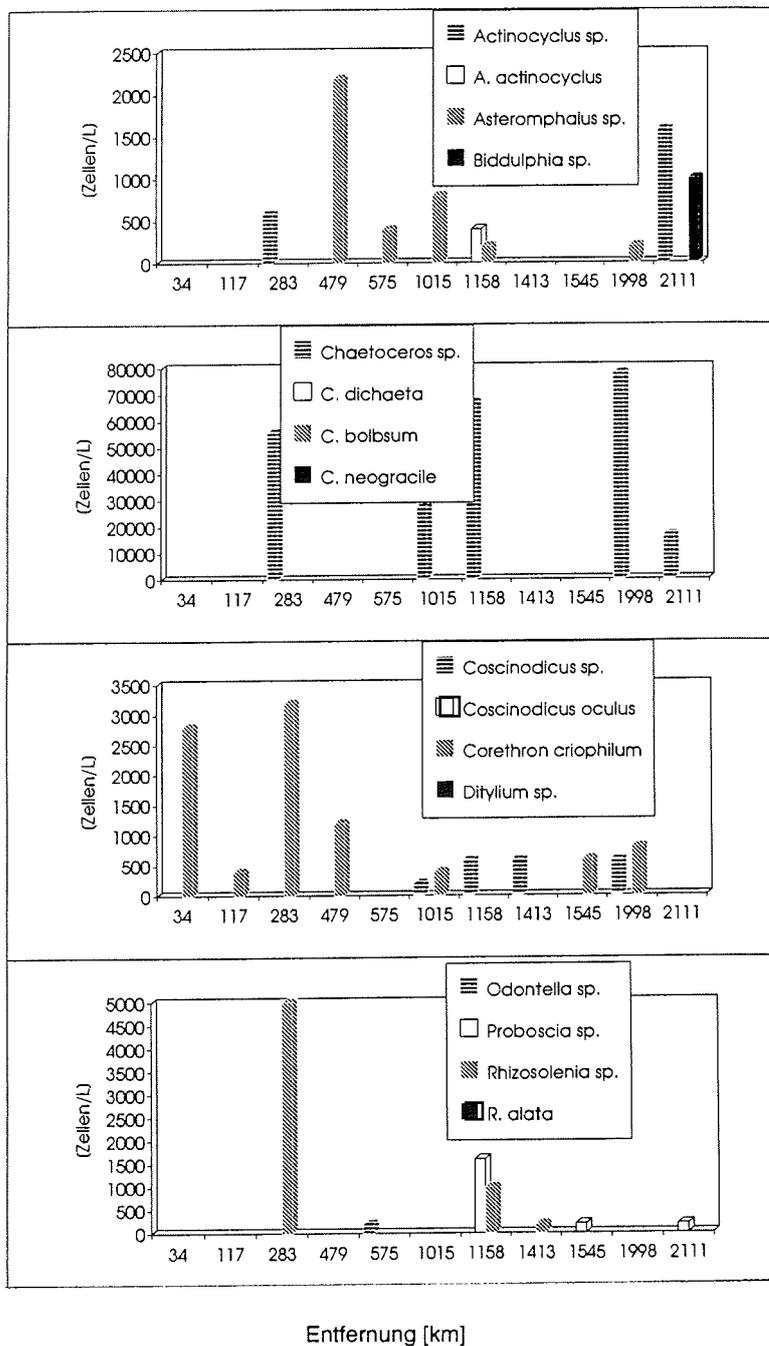
S22 TMS-4 α -23,24-Trimethylcholest-22E-en-3 β -ol

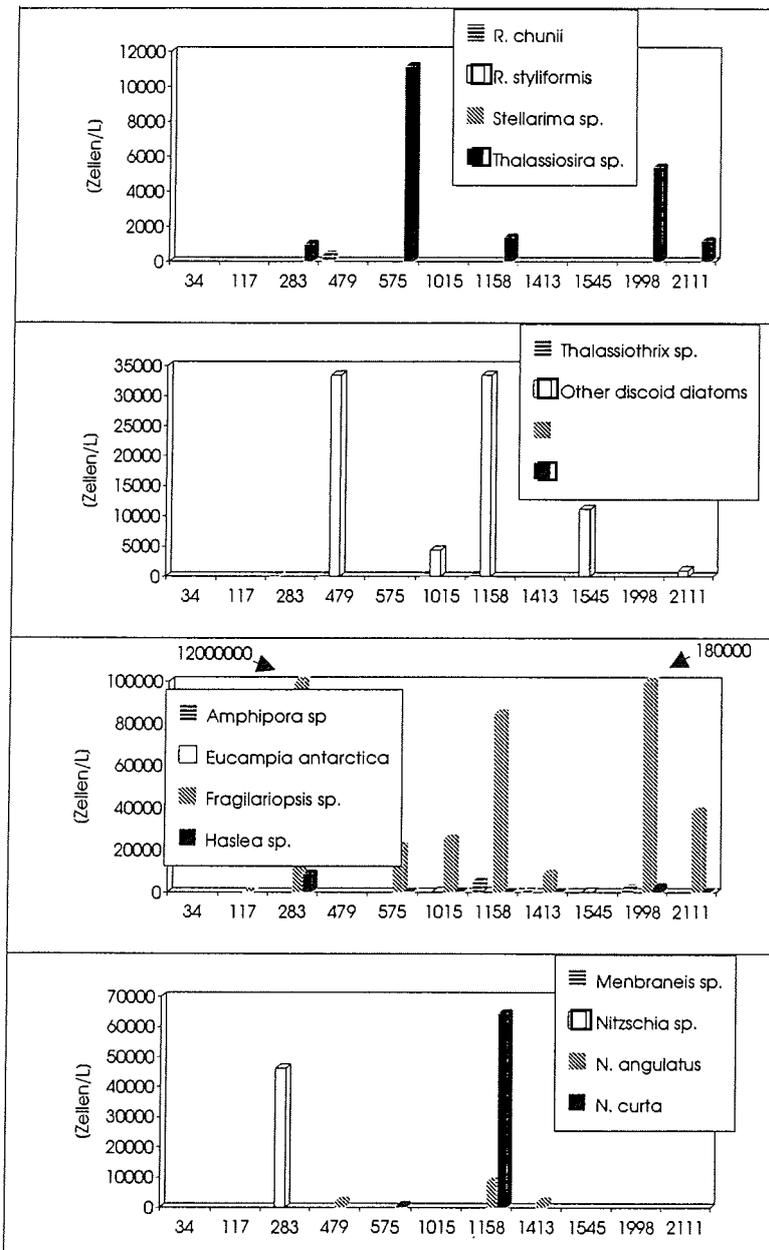


S23 TMS-4 α -23,24-Trimethylcholestan-3 β -ol

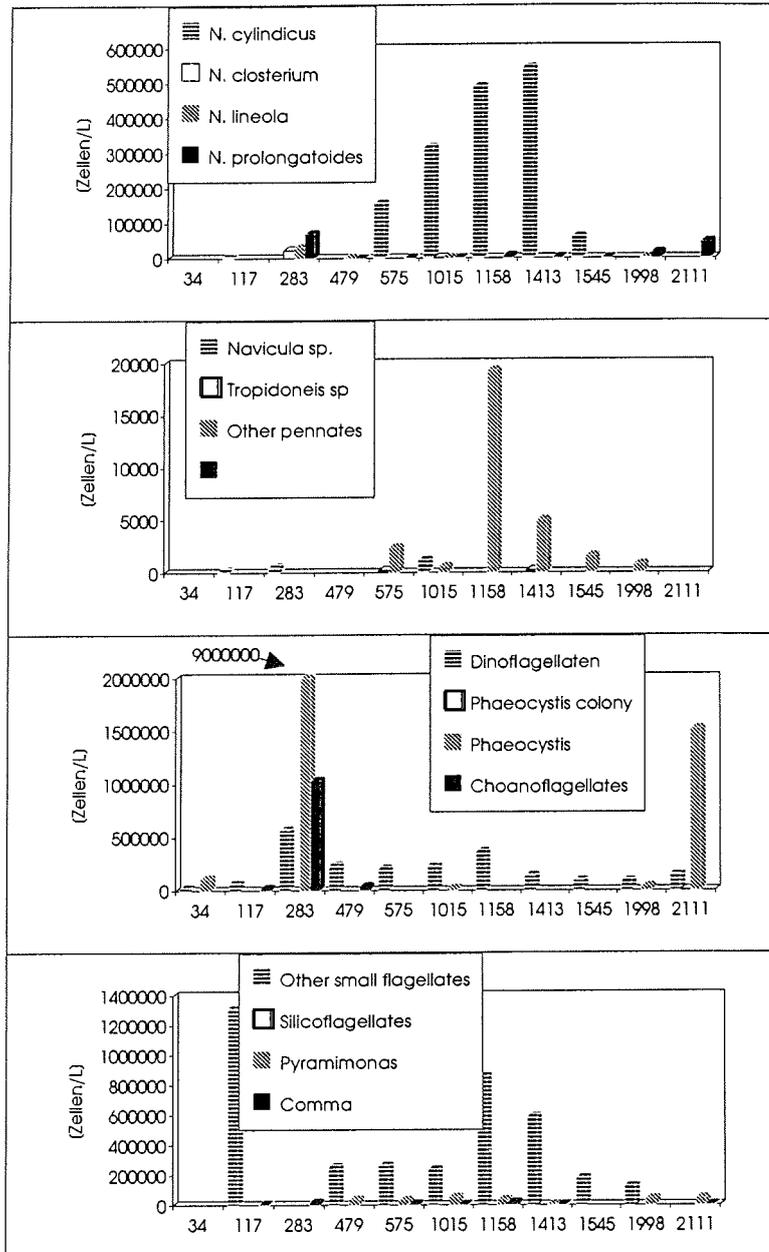
11.6 Verteilung der Algenarten zwischen Kap Norvegia und Joinville Island

(Unveröffentlichte Daten von M. Baumann, AWI-Biologie II)

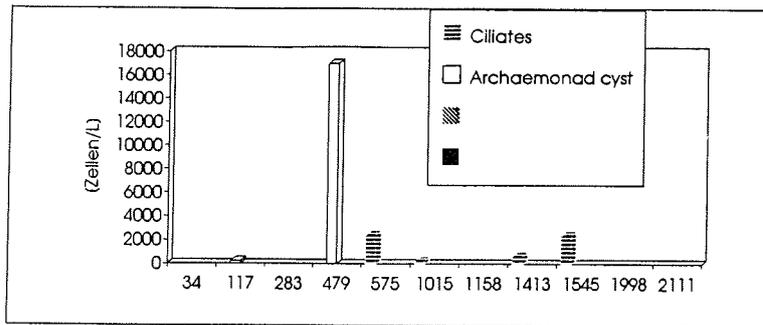




Entfernung [km]



Entfernung [km]



Entfernung [km]

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Ernst danke ich sehr für sein Interesse und die Begutachtung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. O. Schrems danke ich für die Übernahme des Koreferates und die Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Dr. K. Weber danke ich herzlich für wesentliche Denkanstöße, zahlreiche Diskussionen, seine Robustheit und Unterstützung, die diese Arbeit erst ermöglichten.

Dr. Mike Schröder, Klaus-Uwe Richter, Dr. Ruben Lara, Dr. Mario Hoppema, Dr. Michiel van der Loeff, Dr. Helmut Goerke, Dr. Franz Riemann und besonders Dr. Elisabeth Helmke danke ich für die lehrreichen Gespräche, die wichtigen Informationen aus dem jeweiligen Fachgebiet und die anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. Marcus Baumann danke ich darüber hinaus für die Überlassung der Algendaten und die Hilfe an Bord.

Herrn Dr. E. Fahrbach danke ich für die ozeanographischen Daten und deren Erklärung sowie für die souveräne Fahrtleitung während ANT X/7.

Herrn Reiners gebührt mein besonderer Dank, denn ohne seinen persönlichen Einsatz wäre diese Arbeit nicht zu einem guten Ende gekommen.

Für die praktische Unterstützung möchte ich mich bei Wolfgang Drebing, Anne Müller, Ilse Stölting, Monika Anker, Heide Giese, Emanuelle Boisseau und Catherine Loiseau bedanken, bei Thaddäus Bluszcz zusätzlich für seine hilfreichen Informationen. Birgit Heese und Maria Dolores Andrés-Hernandez sei besonders für die Hilfe beim finalen Layout gedankt.

Der Besatzung der Polarstern danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und die sichere Fahrt.

Heike L.-S., Petra, Ralph, Berit, Sabine, Georg, Kirsten, Stefan, Frau Bremer, Frau Wietschel, Gerhard, Ute, Martin, Frank, Sven, Gaby, Wisky, Marthi, Christoph, Klaus, Susanne, Jeanie, Margareta, Andreas M., Gregor, Achim, Torsten K., Torsten S., Androszcz, Norbert, Ingo, Frau Unverricht, Hans-Jürgen, Rolf, Jörg, Carola, Rainer, Eckard, Heike, Jürgen, Michael, Thomas, Birgit B., Silke, Peter, Bubu *et al.*, danke ich für vieles.

Zuletzt möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe "Organische Massenspektrometrie" des Alfred-Wegener-Institutes für die Überlassung der Meßgeräte bedanken.